

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ BOR MİNERALLERİNDEN HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT ÜRETİM
YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

MELEK BARDAKCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ BOR MİNERALLERİNDEN HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT ÜRETİM
YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

MELEK BARDAKCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ BOR MİNERALLERİNDEN HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT ÜRETİM
YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Melek BARDAKCI tarafından hazırlanan tez çalışması ----- tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Öncelikle bana bu değerli çalışmada yer alma imkanını sunan, çalışmalarım boyunca engin bilgi birikiminden yararlandığım ve yararlanmaya devam ettiğim, çalışmamın her aşamasında önerileriyle bana yardımcı olan ve hayatım boyunca saygıyla hatırlayacağım kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Benim bu değerli çalışmada yer almamı sağlayan sabır, hoşgörü ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyip çalışmalarım boyunca elinden gelen desteği ve ilgiyi gösteren, değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında sonsuz emeği geçen, çalışmalarım boyunca elinden gelen tüm maddi ve manevi desteği gösteren, desteğiyle, tecrübeleriyle bana yol göstererek çalışmamda hızla yol almamı sağlayan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Nil BARAN ACARALI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın analiz aşamasında yardımlarından dolayı Teknisyen Cem ÇAKMAK'a, Tekniker Nükhet TAŞÇI'ya, Yük. Kimya Müh. Gülşah YEĞEN'e, Kimya Müh. Hatice ERGÜVEN'e ve çalışma arkadaşım Kimya Müh. Emre ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, bu çalışmada ve her koşulda beni destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili aileme ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2011

Melek BARDAKCI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xx
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Bulgular.....	3
BÖLÜM 2.....	4
BOR.....	4
2.1 Bor Kimyası.....	5
2.2 Dünya ve Türkiye’de Bor.....	5
2.3 Bor Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	8
2.4 Bor Atıkları.....	9
2.4.1 Bor ve Atıklarının Etkileri.....	9
2.4.2 Bor Atıklarının Bertaraf Yöntemleri.....	12
BÖLÜM 3.....	14

BORUN KULLANIM ALANLARI	14
3.1 Alev Geciktirme	16
3.1.1 Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici Olarak Kullanımı	18
3.1.1.1 Ahşap ve Selülozda Boratlar	19
3.1.1.2 Plastik ve Elastomerlerde Boratlar	20
3.1.2 Ürünler ve Uygulamaları.....	23
3.1.2.1 Borik Asit	25
3.1.2.2 Bor Oksit	25
3.1.2.3 Boraks dekahidrat	26
3.1.2.4 Boraks pentahidrat.....	26
3.1.2.5 Disodyum oktaborat tetrahidrat.....	27
3.1.2.6 Susuz Boraks.....	27
3.1.2.7 Kalsiyum Boratlar	27
3.1.2.8 Magnezyum Boratlar	28
3.1.2.9 Baryum Boratlar	28
3.1.2.10 Çinko Boratlar.....	28
3.1.2.11 Alüminyum Borat	29
3.1.2.12 Amonyum pentaborat	29
3.1.2.13 Melamin diborat.....	30
3.1.2.14 Bor nitrür.....	30
3.1.2.15 Bor fosfat	30
3.2 Ahşap Koruma	31
3.2.1 Bor Bileşiklerinin Ahşap Koruyucu Olarak Kullanımı	34
3.2.2 Ürünler ve Uygulamaları.....	35
3.2.2.1 BFCA (Bor/Fluorid/Krom/Arsenik).....	35
3.2.2.2 CCB (Bakır/Krom/Bor).....	35
3.2.2.3 Bakır ve Çinko Boratlar	36
3.2.2.4 Timbor.....	36
3.2.2.5 Diffusol.....	37
3.2.2.6 Timbor Rods - Boracal 20 - Boracal 40 - Trimetil Borat (TMB)	37
3.2.2.7 Borester 7.....	38
3.2.2.8 Tanalith CBC – Celcure M	38
3.2.2.9 Klorfenatlar	39
BÖLÜM 4.....	40
BORATLAR	40
4.1 Boratların Oluşumu	41
4.2 Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri	42
4.2.1 Boratların Çözünürlüğü	43
4.2.2 Bor Faz Kimyası	50
4.2.3 Boratların Kristal Yapısı.....	52
4.2.4 Borat Analizleri.....	56
4.3 Metal Boratlar	57
4.3.1 Metal Borat Üretimi	58

BÖLÜM 5	60
ÇİNKO BORAT	60
5.1 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	61
5.1.1 Çinko Boratın Termal Davranışı	63
5.2 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar	66
5.2.1 Firebrake® ZB	68
5.2.2 Firebrake® 500	70
5.2.3 Firebrake® 415	71
5.2.4 Borogard® ZB	72
5.3 Çinko Boratın Çevresel Etkileri.....	73
5.4 Çinko Boratın Kullanım Alanları	74
5.4.1 Alev Geciktirmede Çinko Borat.....	76
5.4.1.1 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması	81
5.4.2 Ahşap Korumada Çinko Borat	83
5.4.2.1 Çinko Boratın Diğer Emprenye Maddeleriyle Karşılatırılması.....	83
5.5 Çinko Borat Pazarı	85
5.6 Çinko Borat Üretimi.....	86
5.6.1 Çinko Borat Üretim Yöntemleri.....	86
5.6.2 Daha Önce Yapılan Çalışmalar	87
5.6.3 Çinko Borat Üretim Prosesi.....	92
BÖLÜM 6	94
HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT	94
6.1 Hidrofobik Çinko Borat Üretimi	96
BÖLÜM 7	99
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	99
7.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	99
7.1.1 Kimyasallar.....	99
7.1.2 Cihazlar	100
7.2 Çinko Borat Sentezi	101
7.3 Analizler	102
7.3.1 Analitik Yöntemler.....	103
7.3.1.1 ZnO Tayini	103
7.3.1.2 B ₂ O ₃ Tayini	103
7.3.2 Potansiyometrik Titrasyon.....	104
7.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi	105
7.3.4 X-ışını Kırınım (XRD) Spektrometresi.....	105
7.3.5 Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı	106
7.3.6 Temas Açısı Ölçümü Cihazı	107
BÖLÜM 8.....	109

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	109
8.1 Hidrofilik Çinko Borat Sentezinden Elde Edilen Sonuçlar	109
8.1.1 Hidrofilik Çinko Borat Sentezinde Ön Deneme Sonuçları	109
8.1.2 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar	112
8.1.3 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar	116
8.2 Hidrofobik Çinko Borat Sentezinden Elde Edilen Sonuçlar	119
8.2.1 Hidrofobik Çinko Borat Sentezinde Ön Deneme Sonuçları	119
8.2.2 Referans Borik Asit Kullanılan Çinko Borat Sentezinde Parametrelerin İncelenmesi	121
8.2.2.1 Propilen Glikol (PG) Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar	125
8.2.2.2 Kerosen Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar	127
8.2.2.3 Oleik Asit (OA) Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar	129
8.2.3 Boraks Kullanılan Çinko Borat Sentezinde Parametrelerin İncelenmesi	131
8.2.3.1 Propilen Glikol (PG) Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar	135
8.2.3.2 Kerosen Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar	136
8.2.3.3 Oleik Asit (OA) Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar	138
8.3 Analiz Sonuçları	140
8.3.1 Hammaddelerin Karakterizasyonu	140
8.3.2 Analitik İncelemeler	148
8.3.3 FT-IR Analizleri	151
8.3.3.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektroskopisi	151
8.3.3.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektroskopisi	157
8.3.4 XRD Analizleri	163
8.3.4.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin XRD Analizleri	163
8.3.4.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin XRD Analizleri	167
8.3.5 TG/DTA Analizler	170
8.3.5.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Termal Analizleri	170
8.3.5.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Termal Analizleri	175
8.3.6 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Temas Açısı Ölçümleri	180
8.3.6.1 Propilen Glikol Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	180
8.3.6.2 Kerosen Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	183
8.3.6.3 Oleik Asit Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	185
8.3.7 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Temas Açısı Ölçümleri	188
8.3.7.1 Propilen Glikol Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	188
8.3.7.2 Kerosen Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	190
8.3.7.3 Oleik Asit Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi	193
BÖLÜM 9	196
SONUÇ VE ÖNERİLER	196
KAYNAKLAR	201

EK A.....	210
REAKSİYON PARAMETRELERİNİN DEĞİŞİMİNE BAĞLI FT-IR SPEKTRUMLARI	210
EK B.....	212
REAKSİYON SÜRESİ VE AŞI ORANI DEĞİŞİMİNE BAĞLI XRD VERİLERİ	212
B-1 Reaksiyon Süresi Değişimine Bağlı XRD diyagramları.....	212
B-2 Aşı Oranı Değişimine Bağlı XRD diyagramları.....	213
ÖZGEÇMİŞ.....	214

SİMGE LİSTESİ

Cu K α	X-ışını tüpü kaynağı
S _B	Borik asit sarfiyatı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _{in}	İndiyum'un erime sıcaklığı
2 θ	Kırınım açısı

KISALTMA LİSTESİ

ACA	Amonyaklı Bakır Arsenik
ACC	Asit/Bakır/Kromat
ACZA	Amonyaklı Bakır/Çinko Arsenik
APB	Amonyum Pentaborat
APP	Amonyum Polifosfat
ATH	Alüminyum Trihidroksit
BFCA	Bor/Fluorid/Krom/Arsenik
BN	Bor Nitrür
CBC	Bakır/Krom/Bor
CCA	Bakır/Krom/Arsenik
CCB	Bakır/Krom/Bor
CZC	Kromlu Çinko Klorür),
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EVA:	Etilen Vinil Asetat
FCAP	Fluor/Krom/Arsenik/Fenol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HIPS	Yüksek Yoğunluklu Polistrien
İPA	İzopropil Alkol
M	Numunedeki Zno Miktarı
MB	Melamin Diborat
MDH	Magnesium Dihydrate
N	Numuneden Sarfiyat
OA	Oleik Asit
PA	Poliamid
PAS	Pentaklorfenol/Amonyak/Solvent
PBI	Polibenzimidazol
PE	Polietilen
PEEK	Polieterketon
PEG 300	Polietilen Glikol 300
PEI	Polieterimid
PG	Propilen Glikol
PO	Fenoksi Reçinesi
PP	Polipropilen
PPE	Polifenilen Eter

PS	Polistiren
PSU	Polisülfan
PTFE	Poli Tetrafloroetilen
PVC	Polivinil Klorür
PVDF	Polivinilidin Florid
TG/DTA	Termo Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz
TMB	Trimetil Borat
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	Boratların kullanım alanı dağılımı 14
Şekil 3.2	Piroliz sonucu açığa çıkan ürünler 17
Şekil 3.3	Yangının büyüme hızı deneyi 18
Şekil 3.4	Yanan polimerin yanma basamakları 21
Şekil 3.5	EVA içeren alümina trihidrat ve Çinko Boratın (Firebrake ZB) diferansiyel termogravimetrik analizleri..... 22
Şekil 4.1	Olası bor bağlanma şekilleri 42
Şekil 4.2	Sulu borat çözeltilerinde çeşitli bor anyonlarının pH değeri ile değişimi çözeltideki bor bileşiklerinin pH ve % bor oranı ile değişimi. 43
Şekil 4.3	H ₂ O - B ₂ O ₃ sisteminin çözünürlük eğrileri 44
Şekil 4.4	Boraks çözünürlüğü 46
Şekil 4.5	Doğgun sodyum klorür ortamında borik asit ve sodyum boratların çözünürlüğü..... 47
Şekil 4.6	Na ₂ O–B ₂ O ₃ –H ₂ O sisteminin çözünürlük-sıcaklık eğrileri 48
Şekil 4.7	Borat anyonlarının yapıları..... 54
Şekil 5.1	Çinko Boratın moleküler yapısı 60
Şekil 5.2	Çeşitli ticari Çinko Boratların TGA eğrileri..... 68
Şekil 5.3	Firebrake ZB'nin moleküler yapısı 69
Şekil 5.4	Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi 75
Şekil 5.5	Fatih İskenderpaşa'daki bir evin restorasyon öncesi ve sonrası hali .. 76
Şekil 5.6	Alev geciktirici içeren ve içermeyen durumlarda alevin yayılma hızı.. 78
Şekil 5.7	Alev geciktirici katkılı ve katkısız polietilen film yanma testi 79
Şekil 5.8	Duman salınımı ve alevin yayılma süreci 79
Şekil 5.9	Çinko Borat üretimi akım 93
Şekil 7.1	Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....101
Şekil 7.2	Manyetik karıştırmalı sistem 102
Şekil 7.3	Mekanik karıştırmalı sistem 102
Şekil 7.4	Potansiyometrik titrasyon cihazı 104
Şekil 7.5	FT-IR cihazı 105
Şekil 7.6	XRD cihazı 106
Şekil 7.7	TG/DTA cihazı 107
Şekil 7.8	Hidrolik pres 107
Şekil 7.9	Optik temas açısı ölçüm cihazı 108

Şekil 8.1	Farklı reaktan oranlarında reaksiyon süresinin verime etkisi (100 ml su, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)	110
Şekil 8.2	Farklı reaksiyon sürelerinde reaktan oranının verime etkisi (100 ml su, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)	110
Şekil 8.3	Aşı oranının verime etkisi (6 saat, 5:1, 100 ml su, 500 rpm, 95°C)	111
Şekil 8.4	Reaksiyon süresinin verime etkisi: a) $H_3BO_3/ZnO:3:1$, b) $H_3BO_3/ZnO:5:1$ (50 ml su, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C).....	111
Şekil 8.5	Su miktarının verime etkisi (6 saat, 5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	112
Şekil 8.6	Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	113
Şekil 8.7	Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C).....	113
Şekil 8.8	Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, 500 rpm, 95°C)	114
Şekil 8.9	Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm) .	114
Şekil 8.10	Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 95°C)	115
Şekil 8.11	Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C).....	115
Şekil 8.12	Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	117
Şekil 8.13	Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C).....	117
Şekil 8.14	Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, 500 rpm, 95°C)	118
Şekil 8.15	Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm) .	118
Şekil 8.16	Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 95°C)	119
Şekil 8.17	Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C).....	119
Şekil 8.18	Farklı reaksiyon sürelerinde reaktan oranının verime etkisi, a) 2 saat, b) 3 saat (% 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 1 ml kerosen, 2 ml etanol)	120
Şekil 8.19	Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi (3.5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 1ml kerosen, 2 ml etanol)	120
Şekil 8.20	Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3.5:1, 500 rpm, 95°C, 1 ml kerosen, 2 ml etanol)	121
Şekil 8.21	Farklı çözücülerin verime etkisi (2 saat, 3.5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml çözücü).....	121
Şekil 8.22	Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA).....	122
Şekil 8.23	Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA).....	123
Şekil 8.24	Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	123
Şekil 8.25	Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)	124
Şekil 8.26	Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	124
Şekil 8.27	Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)	125
Şekil 8.28	İPA miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG).....	125
Şekil 8.29	PG oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA).....	126

Şekil 8.30	Farklı çözücüler için PG varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG)	126
Şekil 8.31	Optimum koşullar için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	127
Şekil 8.32	Kerosen oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)	128
Şekil 8.33	Farklı çözücüler için kerosen varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen)	128
Şekil 8.34	Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon koşulları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	129
Şekil 8.35	OA oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA).....	130
Şekil 8.36	Farklı çözücüler için OA varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 5 OA)	130
Şekil 8.37	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için ürün hidrofobisitesi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA).....	131
Şekil 8.38	Reaksiyon süresinin verime etkisi (4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	132
Şekil 8.39	Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	132
Şekil 8.40	Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA).....	133
Şekil 8.41	Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)	133
Şekil 8.42	Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	134
Şekil 8.43	Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	134
Şekil 8.44	PG oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA).....	135
Şekil 8.45	Çözücü miktarının PG varlığında verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG)	135
Şekil 8.46	Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon şartları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA).....	136
Şekil 8.47	Kerosen oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)	137
Şekil 8.48	Çözücü miktarının kerosen verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, %3 kerosen, 2 ml İPA).....	137
Şekil 8.49	Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon şartları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 4 ml etanol)	138

Şekil 8.50	OA oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA).....	138
Şekil 8.51	Çözücü miktarının OA varlığında verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA).....	139
Şekil 8.52	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için ürün hidrofobisitesi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA, 2 ml İPA).....	139
Şekil 8.53	Referans borik asitin FT-IR spektrumu	141
Şekil 8.54	Boraks dekahidrattan üretilen borik asitin FT-IR spektrumu.....	142
Şekil 8.55	Boraks dekahidratın FT-IR spektrumu	142
Şekil 8.56	Çinko oksitin FT-IR spektrumu.....	143
Şekil 8.57	Referans Çinko Boratın FT-IR spektrumu.....	144
Şekil 8.58	Borik asitin XRD diyagramı	144
Şekil 8.59	Boraks dekahidrattan üretilen borik asitin XRD diyagramı.....	145
Şekil 8.60	Boraks dekahidratın XRD diyagramı	145
Şekil 8.61	Çinko oksitin XRD diyagramı	145
Şekil 8.62	Referans Çinko Boratın XRD diyagramı.....	146
Şekil 8.63	Borik asitin TG/DTA eğrisi	146
Şekil 8.64	Boraks dekahidratın TG/DTA eğrisi	147
Şekil 8.65	Referans Çinko Boratın TG/DTA eğrisi	147
Şekil 8.66	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	154
Şekil 8.67	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	154
Şekil 8.68	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	155
Şekil 8.69	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	155
Şekil 8.70	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	156
Şekil 8.71	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	156
Şekil 8.72	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA).....	157
Şekil 8.73	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	159
Şekil 8.74	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	160
Şekil 8.75	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	160

Şekil 8.76	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	161
Şekil 8.77	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	161
Şekil 8.78	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	162
Şekil 8.79	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA, 2 ml İPA)	162
Şekil 8.80	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)...	163
Şekil 8.81	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)...	164
Şekil 8.82	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	164
Şekil 8.83	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	165
Şekil 8.84	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	165
Şekil 8.85	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	166
Şekil 8.86	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA)	166
Şekil 8.87	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)...	167
Şekil 8.88	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)..	167
Şekil 8.89	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	168
Şekil 8.90	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	168
Şekil 8.91	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	169

Şekil 8.92	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	169
Şekil 8.93	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA, 2 ml İPA)	170
Şekil 8.94	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	172
Şekil 8.95	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	173
Şekil 8.96	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	173
Şekil 8.97	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)	174
Şekil 8.98	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	174
Şekil 8.99	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)	175
Şekil 8.100	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	177
Şekil 8.101	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	177
Şekil 8.102	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	178
Şekil 8.103	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)	178
Şekil 8.104	Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	179
Şekil 8.105	Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın termogramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)	179
Şekil 8.106	PG oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6	180
Şekil 8.107	PG kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, d) 8	181
Şekil 8.108	PG kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8	182
Şekil 8.109	PG kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8	182
Şekil 8.110	Kerosen oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6	183

Şekil 8.111	Kerosen kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	184
Şekil 8.112	Kerosen kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	184
Şekil 8.113	Kerosen kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8.....	185
Şekil 8.114	OA oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6	185
Şekil 8.115	OA kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	186
Şekil 8.116	OA kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	187
Şekil 8.117	OA kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	187
Şekil 8.118	PG oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6.....	188
Şekil 8.119	PG kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	189
Şekil 8.120	PG kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	189
Şekil 8.121	PG kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	190
Şekil 8.122	Kerosen oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6	191
Şekil 8.123	Kerosen kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	191
Şekil 8.124	Kerosen kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8.....	192
Şekil 8.125	Kerosen kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8	192
Şekil 8.126	OA oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6	193
Şekil 8.127	OA kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	194
Şekil 8.128	OA kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8.....	194
Şekil 8.129	OA kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8	195
Şekil Ek A-1	Reaksiyon süresinin verime etkisi a) 6 saat, b) 5 saat, c) 4 saat, d) 7 saat (5:1, 100 ml, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)	210
Şekil Ek A-2	Reaktan oranının verime etkisi a) 3:1, b) 5:1, c) 3.5:1, d) 6.5:1 (6 saat, 100 ml, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)	210
Şekil Ek A-3	Aşı oranının verime etkisi a) % 1.5, b) % 0.5, c) % 0 (6 saat, 5:1, 100 ml, 500 rpm, 95°C)	211
Şekil Ek A-4	Su miktarının verime etkisi a) 100 ml, b) 50 ml, c) 25 ml (6 saat, 5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	211
Şekil Ek B-1	Çinko borat ürününe ait XRD diyagramı: a) 2 saat, b) 3 saat, c) 4 saat, d) 5 saat, e) 6 saat, f) 7 saat (5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)	212

Şekil Ek B-2 Çinko borat ürününe ait XRD diyagramı: a) % 0, b) % 0.5, c) % 1,
d) % 1.5 (2 saat, 5:1, 500 rpm, 95°C) 213

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Başlıca bor temelli ticari alev geciktiriciler..... 24
Çizelge 4.1	Borik asitin sulu çözeltileri 44
Çizelge 4.2	Boratların çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü (% ağı., 25°C)..... 45
Çizelge 4.3	Farklı sıcaklıklarda sodyum boratların çözünürlüğü 49
Çizelge 4.4	Polybor ürününün ve boraksın çözümlerinin karşılaştırılması..... 49
Çizelge 4.5	Borat anyonları ve yapıları 53
Çizelge 5.1	Çinko Boratın teorik bileşenleri 62
Çizelge 5.2	Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri 62
Çizelge 5.3	Çeşitli ticari Çinko Boratların dehidrasyon sıcaklıkları..... 62
Çizelge 5.4	Çinko Boratların termal davranışları..... 64
Çizelge 5.5	Bazı ticari Çinko Boratların fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 67
Çizelge 5.6	Firebrake® ZB ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 70
Çizelge 5.7	Firebrake® 500 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri 71
Çizelge 5.8	Firebrake® 415 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri 72
Çizelge 5.9	Borogard® ZB ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 73
Çizelge 5.10	Bazı uygulamalarda kullanılan Çinko Borat miktarları..... 74
Çizelge 5.11	ABD ve Batı Avrupa'da kullanılan farklı alev geciktiricilerin % dağılımları 85
Çizelge 5.12	Çinko Borat üreten firmalar ve kapasiteleri..... 86
Çizelge 8.1	Borik asitin FT-IR spektrumunda karakteristik pikleri 141
Çizelge 8.2	Optimum proses parametreleri için deney koşulları..... 149
Çizelge 8.3	Optimum deney koşullarında üretilen Çinko Boratların kimyasal bileşimleri ve formülleri 150
Çizelge 8.4	Hidrat poliborat anyonların titreşim bantları..... 151

ÇEŞİTLİ BOR MİNERALLERİNDEN HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Melek BARDAKCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Türkiye, dünyada en yaygın kullanım alanına sahip elementlerden biri olan bor, toplam dünya rezervlerinin %72'sine sahiptir. Bor mineralleri endüstride bazı sektörlerde hammadde olarak kullanılırken, bazı sektörlerde ise yarı işlenmiş ve işlenmiş formları kullanılmaktadır. Bor minerallerinin işlenmiş bir formu olan boratlar birçok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir. Boratlar, alev geciktirici ve ahşap koruyucu olarak artan oranlarda kullanılmakta ve bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında Çinko Borat gelmektedir.

Çeşitli kristal yapılarda bulunan, özel bor kimyasallarından Çinko Borat, sentetik bir metal borattır. Çinko Boratlar bir çok ticari plastik üründe, otomobil/uçak iç aksamalarında, polimerlerde ve kaplamalarda, seramik, boya, kablo, elektrik izolasyonu, çimento, ilaç, tekstil ve kağıt gibi çok farklı sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın uygulama alanlarında özellikle Çinko Boratın alev geciktirici ve ahşap koruyucu özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Bu çalışma, borat kaynağı olarak çeşitli bor mineralleri ile farklı modifiye ajanların, Çinko Boratın özellikleri üzerine etkilerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Ayrıca bu çalışmada, incelenen her bir parametrenin yüksek verim ve düşük maliyet sağlayacak şekilde geliştirilmesi hedeflenmiştir. Öncelikle, Çinko Borat sentezinde, reaksiyon süresi, reaktan oranı, aşı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve soğutma sıcaklığı gibi reaksiyon parametrelerinin verim üzerine etkileri araştırılmıştır. Daha sonra reaksiyona eklenen farklı modifiye ajanlar (propilen glikol, kerosen, oleik asit) ile çözücülerin (izopropil alkol, etanol, metanol), elde edilen Çinko Boratın hidrofobitesini üzerine etkileri karşılaştırılarak incelenmiştir. Ayrıca, belirlenen reaksiyon koşullarında, modifiye ajan kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlarda hem manyetik hem de mekanik karıştırmalı sistemlerde

reaksiyonlar gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen inko Borat, analitik yöntemler, XRD (X-Işını Kırınımı), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), TG/DTA (Diferansiyel Termal Gravimetrik Analiz) teknikleri ile karakterize edilmiş ve ürünlerin hidrofobisite ölçütü olan temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, yüksek verimli inko Boratın başarıyla sentezlendiği, reaksiyon parametrelerinin verimi, çeşitli modifiye ajan ve çözücü kullanımının ise hidrofobisiteyi önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko Borat, alev geciktirici, hidrofobisite, modifiye ajan, verim

THE DEVELOPMENT OF PRODUCTION METHODS FOR HYDROPHOBIC ZINC BORATE BY USING VARIOUS BORON MINERALS

Melek BARDAKCI

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL

Turkey has 72 % of total world reserves of boron which is one of the elements that has the widest range of application. Boron minerals can be used in some sectors in the industry as crude minerals whereas in some sectors semi-refined and refined forms are used. Borates that are a refined form of boron minerals have a wide range of applications. In recent years increasing amounts of borates are being used as flame retardant additives and wood preservative and for this application, the most widely used ones are zinc borates.

Zinc borate which is one of the special boron products having different crystal structures is a synthetic metal borate. Zinc borates are used widely in various applications such as many commercial plastic products, inner parts of automobiles/planes, polymers and coverings, ceramic, paint, cable, electric insulation, cement, medicine, textile and paper. Flame retardant and wood preservative properties of zinc borate are especially used in most common application areas.

The present study includes the investigation of different boron minerals and modifying agents that effected zinc borate products. It is also aimed to high yield and low cost in this study. Firstly, the effects of reaction parameters such as reaction time, reactant ratio, seed ratio, reaction temperature and stirring rate on yield were investigated. Afterwards the effects of different modifying agents (propylene glycol, kerosene, oleic acid) with solvents (isopropyl alcohol, ethanol, methanol) added to reaction on hydrophobicity were investigated comparatively. Furthermore, reactions were carried out under determined reaction conditions with or without modifying agent in both magnetically and mechanically stirred systems.

Zinc borate produced was characterized by analytical methods, XRD (X-ray Diffraction), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), TG/DTA (Thermogravimetric Differential Thermal Analysis) techniques and measurement of contact angle which identified hydrophobicity was carried out.

In conclusion, it was observed that zinc borate was synthesized successfully. Reaction parameters, usage of modifying agent with solvent effected the yield and hydrophobicity, respectively.

Key words: Zinc Borate, flame retardant, hydrophobicity, modifying agent, yield

GİRİŞ

Türkiye, ABD ve Rusya Federasyonu Dünya'daki en geniş bor minerali rezervine sahip ülkelerdir. Türkiye, B_2O_3 temelinde, toplam bor rezervinin % 72'sine sahiptir. Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor minerali bulunmasına rağmen ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandemit, szyabelit, hidroborasit ve kernittir.

Bor mineralleri ve ürünleri dünyada cam sanayi, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler, ilaç ve kimya sanayi, tarım, metalürji, enerji depolama, arabalarda (hava yastıkları, hidrolik fren vb), atık sulardan ağır metallerin temizleme işlemleri, pigment ve kurutucu olarak, nükleer uygulamalar gibi yaklaşık 250 alanda kullanılmaktadır.

Bor mineralleri endüstride bazı sektörlerde hammadde olarak kullanılırken, bazı sektörlerde ise yarı işlenmiş ve işlenmiş formları kullanılmaktadır. Bor minerallerinin işlenmiş bir formu olan boratlar birçok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir. Günümüzde boratlar, alev geciktirici ve ahşap koruyucu olarak artan oranlarda kullanılmakta ve bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında Çinko Borat gelmektedir.

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda bor teknolojisi alanında gündemde olan çinko borat, çok farklı ve çeşitli uygulamalarda alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde, kaplamalarda ve ahşap yapılarda küf önleyici olarak kullanılmaktadır. Çinko borat, özellikle

yalıtım malzemelerinde yanmazlık özelliğinden ve yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290–300°C gibi) sahip olması açısından birçok avantaja sahiptir.

Ekolojik özellikleri açısından ele alındığında, çinko boratın sudaki çözünürlüğünün oldukça düşük (25°C'de <% 0,28) olması ve insan vücudunda yalnızca asidik ortamda çözünüp bileşenlerine ayrışması nedeniyle sebep olabileceği toksik etkiler ancak borik asit ve çinko oksit açısından ele alınabilir. Çinko boratın toprakta bitkiler için besin değeri taşıyabilecek maddelerden oluştuğu düşünüldüğünde, fabrikalarda üretimi ve kullanımı sürecinde çevreye herhangi bir zararı yoktur.

Çinko Boratın, alev geciktirici olarak halojenürlerin yerine kullanılmasıyla zehirli ve aşındırıcı gazların açığa çıkması da engellenmektedir. Çinko borat, bilinen klasik alev geciktiricilerden ve polimer katkı malzemelerinden farklı olarak yangın söndürme anında zehirli ve aşındırıcı gaz açığa çıkarmamakta ve yanma esnasında fazla alev almadan kömürleşerek kül oluşumunu desteklemektedir. Ahşap malzemenin korunmasında Çinko Borat, toksik etki oluşturarak, ahşabı biyotik zararlarla çürümeye karşı korumaktadır.

Gerek ahşap sanayinde gerekse sanayinin diğer uygulama alanlarda, Çinko Boratın hidrofobik olması, malzeme açısından önem arz etmektedir. Hidrofobik özellik, Çinko Borat moleküllerinin kümeleşmesini önleyerek polimer matrisinde dağılımını kolaylaştırmakta, yağlama katkısı olarak kullanımını sağlamakta ve hidrofobik ürün oluşturmada kullanılan yağ fazı ya da diğer maddelerin bozunumuna bağlı olarak artan dehidrasyon sıcaklığı ile Çinko Boratın alev geciktirici özelliğini iyileştirmektedir. Ayrıca hidrofobik Çinko Boratın polimer, ahşap malzemelerde katkı olarak kullanımı bu ürünlerin su maruziyetine karşı koruma sağlamaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışma, borat kaynağı olarak çeşitli bor mineralleri ile farklı modifiye ajanların Çinko Borat ürünü üzerine etkilerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Çeşitli bor minerallerinden Çinko Borat üretiminde, reaksiyon süresi, reaktan oranı, karıştırma hızı gibi reaksiyon parametrelerinin Çinko Borat verimi üzerine etkileri incelenmiş, incelenen her bir parametrenin yüksek verim ve düşük maliyet sağlayacak şekilde geliştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Bulgular

Bu çalışmada, literatürde yer alan diğer çalışmalardan farklı olarak, sanayi açısından yüksek verimli, düşük maliyetli Çinko Boratın, farklı bor kaynakları için, optimum reaksiyon koşullarında üretimi sağlanmıştır. Çinko Borat üretimi için, belirlenen reaksiyon koşullarında, Çinko Boratın hidrofobisite değerini arttırmak amacıyla çeşitli modifiye ajanlar kullanılmış ve kullanılan modifiye ajanları reaksiyon ortamına dağıtmak üzere çeşitli çözücüler eklenmiştir. Ayrıca reaksiyonlar, belirlenen reaksiyon koşullarında, modifiye ajan kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlarda hem manyetik hem de mekanik karıştırılmalı sistemlerde gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen ürünler, analitik yöntemler, XRD, FT-IR, TG/DTA teknikleri ile karakterize edilerek ürünlerin hidrofobisite ölçütü olan temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak, Çinko Boratın başarıyla sentezlendiği, reaksiyon parametrelerinin verimi, çeşitli modifiye ajan ve çözücü kullanımının ise hidrofobisiteyi önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir.

BOR

Bor, periyodik tablonun beşinci elementidir ve doğada elementel olarak bulunmamakta, tuz olarak oksijenle birleşmekte ya da borik asidin esteri olarak bulunmaktadır. Bor elementi, ametal sınıfında B harfi ile gösterilen bir elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyonu ile elde edilmektedir [1,2].

Elementel borun karmaşık polimorfizimi ve uzaklaştırılmayan safsızlıklar içermesi, kesin fiziksel özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bor düşük yoğunluk, çok düşük elektrik iletkenliği ve yüksek erime noktasına sahip bir elementtir. Kristal yapıda bor, geçirgen ışıkta kırmızı, toz formda siyahtır. En kararlı kristal yapısının (β -rombohedral), erime noktası 2092°C ve kaynama noktası ~4000°C, yoğunluğu 2.35 g/cm³ tür. Amorf bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1.73 g/cm³, erime noktası 2300 °C, kaynama noktası 2550 °C' dir. Elektrik akımını çok az iletmektedir. Amorf bor havada ısıtıldığında 700 °C' de tutuşmakta ve B₂O₃ oluşmaktadır. Sıcakta Cl₂, Br₂ ve S ile birleşerek BCl₃, BBr₃ ve B₂S₃ vermektedir. 900 °C' den sonra azotla bornitrür oluşturmaktadır [1].

Bor iki şekilde bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kristal şekli olup parlak ve siyah renklidir. Çok sert olan bu şeklin kristal yapısı tesbit edilememiştir. Ancak birbirine sıkıca bağlanmış üç boyutlu bor atomlarından meydana gelmiş gibidir. İkincisi, daha az yoğun olan şekilsiz hali olup yeşilimsi sarı, tatsız, kokusuz bir tozdur [2].

2.1 Bor Kimyası

Çeşitli anyon ve katyonları içeren bor mineralleri, çok büyük moleküller halinde veya katyon ya da anyon özelliklerinin değiştiği borosilikat, nadir toprak elementleri, borasitler gibi geniş borat grupları halindedir. Bor bileşiklerinin çeşitliliği, borun oksijenle polimer ve moleküler formlarda borat minerallerini oluşturma eğilimine bağlıdır. Oksijen ile üçlü ve dördü (negatif yüklü) bağ grupları çok sayıda geometrik birleşim ve polimer tiplerinde olmaktadır. Bunun dışında bor oksijen bileşikleri yani boratlar, katyonlar, ikili ya da çoklu tuzlarla birleşebilmektedir. Bor silikatlarla kristalize olabilmekte ve bazı minerallerde alüminyum ya da silikon ile değişen oranlarda yer değiştirebilmektedir. Bunun yanında diğer anyon ya da katyonları içermeyen sekizden fazla sodyum borat ve yirmi üçten fazla kalsiyum borat mineralleri bulunmaktadır.

2.2 Dünya ve Türkiye’de Bor

Türkiye, ABD ve Rusya Federasyonu Dünya’daki en geniş bor minerali rezervine sahip ülkelerdir. Türkiye, B_2O_3 temelinde, toplam bor rezervinin % 72’sine sahiptir [3]. Eti Bor A.Ş., Türkiye'deki tek bor üreticisi ve pazarlayıcısı durumundadır. Bor cevherlerinin devletleştirilmesi ve Eti Holding A.Ş.'ye geçmesiyle birlikte; Dünya'da en büyük Bor üreticileri Amerika'da yerleşik U.S. Borax ile Türkiye'de Eti Holding A.Ş. olmuştur. Ancak, bu iki büyük üretici dışında, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya da diğer bor üreticisi ülkelerdir. A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglas yalıtım sanayide, Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayide, Japonya'da ise en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayinde gerçekleşmektedir [4].

Rafine boratlar genelde B_2O_3 içeriğine göre satılmakta ve su ya da hidrasyon basamaklarına göre tanımlanmakta: boraks pentahidrat ve dekahidrat ile borik asit üç önemli bor ürünüdür. Bor mineral ve ürünleri bazında dünyanın en büyük iki firması, Amerika Birleşik Devletleri’nde U.S. Borax, boraks temelinde satış yapmakta, Türkiye’nin ulusal mineral üreticisi Etibank ise dünya çapında boratın yaklaşık % 90’ını mineral ve rafine ürün olarak sağlamaktadır [5].

Bor mineralleri, değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, bor minerali rezervleri dünyada  kuşakta oluşmuştur.

- ✓ ABD' nin Güneybatı bölgesi Mojave l: Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax'ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir.
- ✓ Güney-Orta Asya Alp Kuşağı: Türkiye'nin de yer aldığı bu kuşaktaki bor rezervleri Çin'den başlayıp Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, Türkiye özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde dünyanın en büyük bor rezervlerini oluşurmaktadır.
- ✓ Güney Amerika And Kuşağı [6].

Dünyada en büyük bor rezervleri Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç bölgeleri ile ABD'de Kaliforniya'da bulunmaktadır. Çizelge 2.1'de bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [7]

lke	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	Toplam Rezerv (% B_2O_3)
Türkiye	885.000	71.3
A.B.D.	80.000	6.5
Rusya	35.000	2.8
Çin	47.000	3.8
Arjantin	9.000	0.7
Bolivya	19.000	1.5
şili	41.000	3.3
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	102.000	8.2
İran	1.000	0.1
Toplam	1.241.000	100

*Roskill 2010 verilerine göre hazırlanmıştır.

Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor minerali bulunmasına rağmen ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandemit, szyabelit, hidroborasit ve

kernittir. Ve aslında bu minerallerden üçü borat kullanımının % 90'ını oluşturmaktadır: bir sodyum borat olan boraks, kalsiyum borat olan üleksit ve kolemanit [5]. Çizelge 2.2'de ticari önemi olan bor mineral rezervlerinin Dünya ve Türkiye'de dağılımı görülmektedir.

Çizelge 2.2 Ticari önemi olan bor mineralleri [8]

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.6	A.B.D, Kırka,Emet,Bigadiç,
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Kestelek, A.B.D, Emet
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Emet

1956 yılında Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarının bir kamu kurumu olan Etibank tarafından işletmeye alınmasıyla Türk bilim adamları bor kimyasalları ile çalışmaya başlamışlardır. Bor bileşikleri ile ilgili ilk endüstriyel araştırmalar Prof. Dr. Raşit Tolun tarafından 1964'de başlatılmıştır [9]. Ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri, tinkal, kolemanit ve üleksittir. Çizelge 2.3'de Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.3 Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, 2009 [7]

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	% B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit,Üleksit	623.459	29 - 31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682.562	28 - 30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6.995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750.620	26

2.3 Bor Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Bor bileşikleri bor minerallerinin, ticari önem sırasına, elde edildikleri yatakların kimyasal bileşimlerine, rezervlerinin dünyada buldukları doğal, sosyal-ekonomik şartlara, kimyasal yapılarına, kullanım alanlarına ve bu minerallerden elde edilen ürünlere göre çeşitli sınıflara ayrılabilir.

Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri, boraks (tinkal), kernit (razorit), üleksit, propertit, kolemanit, pandemit (priseit), borasit, szaybelit ve hidroborasittir.

Bor mineralleri, elde edildikleri yatakların kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan mineralojik ilişkilerine göre; kalsiyum boratlar, sodyum – kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum – kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum – kalsiyum boratlar, alkali metal boratlar, geçiş metal boratlar, amonyum boratlar, kompleks boratlar şeklinde gruplandırılmaktadır [7], [10].

Bor mineralleri kimyasal yapılarına göre ise, kristal suyu içeren boratlar, susuz boratlar, borik asit, borofluoritler, borosilikat mineralleri, bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) ve borat olmayanlar olarak sınıflandırılmaktadır [8], [11].

Bor bileşikleri ürünlerine göre ise, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve bor uç ürünleri olmak üzere üç grupta incelenebilmektedir. Ham bor ürünleri; bor cevherlerine fiziksel bir zenginleştirme işlemi uyguladıktan sonra parça ya da öğütülmüş konsantre halde satışa sunulmakta, rafine bor ürünleri; çözme, filtrasyon, kristalizasyon gibi temel işlemler uygulanması sonucu elde edilmekte, bor uç ürünleri ise genelde ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle belli koşullarda üretilmektedir.

Bunların dışında bağlandıkları bileşenlere göre organik, inorganik, metal, elde edilmişlerine göre ise doğal, sentetik bor bileşikleri olarak da incelenmektedir.

Bu çalışmanın konusu olan, kristal suyu içeren (hidrat) veya içermeyen (anhidrit) Çinko Boratlar, sentetik geçiş metali boratlardandır. Farklı kristal yapılarıdaki bu bileşikler, alev geciktirici katkı ve emprenye katkı maddesi olarak yaygın biçimde kullanılan bor uç ürünleridir.

2.4 Bor Atıkları

Ülkemizdeki Bandırma, Kırka, Emet, Kestelek ve Bigadiç Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tesislerinde açık ocaklardan ham olarak çıkarılan bor mineralleri öncelikle yıkama yöntemi ile atık diye nitelendirilen kil mineralinden bir ölçüde arındırılmaktadır. Büyük ve orta boyutlu mineral parçacıkları ile nispeten iri boyuttaki taneler bu yöntemle verimli sayılabilecek bir şekilde konsantre edilir yani zenginleştirilirken, yüksek oranda kil mineralleri içeren 0.2 mm boyutun altındaki ince taneler atık havuzlarına boşaltılmaktadır. Gerçekte, geri kazanılabilir özellikte yüz binlerce ton bor minerali taşıyan bu cevher atık yığınları hem ekonomik kaynak israfına neden olmakta hem de ciddi boyutlarda çevre kirliliğine yol açmaktadır [12].

2.4.1 Bor ve Atıklarının Etkileri

Bor ürünlerinin çevreye olumsuz etkileri diğer sanayi sektörlerine oranla çok daha düşük düzeydedir. Hatta, kemoterapi sonrası radyoaktif maddelerin etkisini azaltmak üzere kullanımı göz önünde bulundurulduğunda, canlılara gerekliliği nedeniyle çevre dostu sayılabilecek elementlerdendir. Birçok ülkede mineral takviyesi amacıyla insanlar için bor tabletleri üretilmeye başlanmıştır. Tarımda kullanımı da aynı şekilde gelişime açık görülmektedir [13].

Borun hayvanlara uzun süreli etkileri farelerde incelenmiştir. Buna göre içme suyuna katılan 0,84 mg/kg miktardaki borun zararı gözlenmemiştir. Miktarın artırılması ve sürecin uzatılması durumunda başta üreme organları olmak üzere, çeşitli sistemlerin olumsuz etkilendiği gözlenmiştir. Akciğer iltihabı gelişmiş, gebelik bozulmuş ve yavru zarar görmüştür.

Hayvanlar için öldürücü doz, hayvan türüne, kilogram ve vücut ağırlığına göre 1,2-3,45 g arasında değişmektedir. Farelerde 3-4 g gibi yüksek dozlar kısa süre içinde depresyon ve titremelere neden olup hayvanı ölüme götürebilmektedir. Köpeklerde ise kusma gibi belirtilerde gözlenmiştir.

Bor, bazı larva ve böceklerin imhasında uzun süreden beri kullanılmaktadır. Deniz, balıklarının 19-19,5g/l bor ile teması öldürücü doz olarak tesbit edilmiştir. Bir süt ineğine 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir.

Alabalık ve zebra balığında 10 mg/l'de akut toksisite görülmüştür. Borun canlılara etkisi konusundaki araştırmalar yetersiz olmakla birlikte, birçok canlının boru tolere edebilme kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir [14].

Bor insan vücuduna doğal olarak yiyecek ve içeceklerle, solunum ve deri yoluyla girmektedir. Vücuda giren borun % 90-95 kadarı ilk 24 saatte değişikliğe uğramadan idrarla atılırken, çok az bir kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar; karaciğer ve dalak gibi organlarda birirmektedir [15], [16].

Yüksek dozlarda bor alınması durumunda, kusma, ishal, baş dönmesi, titreme gibi zehirlenme belirtileri gözlenebilir. Deride döküntüler, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi anomalileri de görülebilmektedir [15].

Yapılan araştırmalar, borun zehir etkisinin düşük olduğunu göstermiştir. 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alındığında ani rahatsızlıklar ortaya çıkar. Yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, depresyon; çocuklarda ise daha çok havale, koma ve beyin zarı tahribi zehirlenme belirtileri arasındadır [14].

Yararlı etkileri de tesbit edilen bor; kalsiyum, D vitamini ve bazı vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynar. Kalsiyum ve magnezyumun azalmasını da önleyerek kemik yapısını korur. Tablet şeklinde bor alındığında küçüklerin öğrenme yetenekleri ve okul becerilerinin arttığı, sportif performans ve atletik yapının geliştiği tespit edilmiştir.

Günlük 3.25 mg bor alınmasının motor aktivitelerde, tepki süresinde, kısa ve uzun süreli hafıza ve hatırlama yeteneklerinde gelişmeye neden olduğu belirlenmiştir. Daha düşük dozda alınmasında ise bireylerin daha zayıf psiko-motor ve zihinsel performans sergiledikleri gözlenmiştir. Bu çalışmalar göstermektedir ki beyin fonksiyonları ve zihinsel performans için bor temel bir elementtir [17]. Nielsen' in 1992 yılında yapmış olduğu araştırmalar, bor içeren gıdaların kemik erimesini engellemeye yardımcı olabileceğini ortaya çıkarmıştır [18].

Ayrıca Nielsen, yüksek kemik erimesi riski taşıyan 48-82 yaşları arasındaki bayanlar üzerinde yapmış olduğu araştırmada, borun kalsiyum ve magnezyum metabolizmasını arttırarak östrojenik katkı sağladığını tesbit etmiştir [19].

Erkeklerde de testesteron seviyesini artırarak kas doku miktarında artışa neden olduğu da ortaya konmuştur [16].

Kalsiyum, magnezyum ve riboflavin (vitamin B2) içeren vitaminli minerallerle dengeli şekilde alınırsa borun olumlu etkisi üst seviyelere çıkmaktadır [19].

Günlük olarak çocuklarda 1,5 mg, 11-18 yaş arası erkeklerde 2 mg, yetişkin erkeklerde 2 mg, kadınlarda 2 mg, menapoz öncesi kadınlarda 3mg, hamilelerde 2,5 mg emziren annelerde ise 2,5 mg bor sağlık açısından en uygun miktardır [14].

Önemli bir bor kaynağı olan erik kurusunun (*Prunus domestica*) 100 gramı, vücudun günlük ihtiyacı olan 2-3 mg boru karşılamaktadır [20]. Borca zengin bitkisel gıdalar, yapraklı sebzeler, fındık, baklagiller ve turunçgiller dışındaki meyvelerdir [16].

Elma, vişne, üzüm, fındık, ceviz, fasulye, pancar, biber ve baklagillerde yüksek oranlarda; tahıllarda, patates ve çilekde ise az miktarda olduğu tesbit edilmiştir.

Bitki büyüme ve gelişimi için bir mikro-besleyici olan bor, 16 temel bitki mineralinden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki borun kaynağı çürümüş bitki dokularıdır. Bor, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını artırır. Hücre çeperinin sağlam yapıda bulunmasında da temel rol oynamaktadır. Ancak çok yüksek miktarda bulunması bitki için zehirli etki de yapabilmektedir [21]. Bor elementi gerekli bir besin elementi olmakla birlikte 0,7 mg/l'nin üzerinde bor içeren sulama suları bitki gelişimini olumsuz etkilemekte ve ürün verimini düşürmektedir. Ayrıca yapılan sulamalar sonucu toprakta biriken bor, zamanla artarak tarım alanını tekrar kullanılamayacak şekilde kirletmektedir.

Limon, biber, yeşil salata, domates gibi bitkilerin sulama sularında 5,9–6 ppm arasındaki miktarın bulunması fitotoksik etkiye neden olmaktadır.

Pamuk ürünleri, buğday gibi tarım ürünlerini korumak için Bor konsantrasyonu 5 mg/l'den daha düşük tutulmalıdır. Konsantrasyon düşürme işleminde iyon değiştirme yöntemi ile Bor elementi seçilerek alınabilmektedir [22].

Borun çevreye olumsuz etkisini azaltmak için, bor ürünlerinin nakliyesinde kullanılan tüm vasıtalar, sızdırmaz, tozlaşmaya ve dökülme gibi kirlenmeye ve zayıta neden olmayacak şekilde seçilmelidir [3]. Sulama suyunda limitlerin aşılması durumunda bitki ölmekte, bu fazla miktar toprakta birikerek toprağı çoraklaştırmakta hatta bir daha kullanılamaz hale getirmektedir. Sulama suyu olarak jeotermal suların kullanımı, yüksek bor içeriğı nedeniyle çevreye olumsuz etkide bulunmaktadır [23].

Borun endüstri alanındaki kullanımlarının çevreye etkisi incelendiğinde uygulanan yöntemlerin ortaya çıkardığı atık ürünler, zehirlilik, parlayıcılık ve kirlilik gibi dezavantajlar oluşturmaktadır [14]. Bunun yanında bor ve bor bileşiklerinin, termitlerin ahşap ürünlere verdiği zararlı etkileri önlediğı de tespit edilmiştir [24].

2.4.2 Bor Atıklarının Bertaraf Yöntemleri

Bor konsantratör tesislerinden çıkan kil içerikli atıklar önemli bir potansiyel kaynak oluşturmaktadır. Şimdiye kadar bor atıkları ile yapılan çalışmalar üç ana grupta toplanabilir. Bunların ilki atıklardaki borun tekrar kazanılması, ikincisi atıkların çevreye zarar vermeden depolanması, üçüncüsü ise atıkların seramik ve inşaat sanayi gibi uygun sektörlerde kullanılmasıdır. Bor atıklarını değerlendirmede en uygun strateji atıklar içindeki borun tekrar kazanılması sonucu elde edilen kil içerikli malzemenin uygun sanayilerde kullanılmasıdır. Böylece hem atık durumda bulunan bu potansiyel kaynaklar ülke ekonomisine kazandırılmış olacak hem de çevre kirliliğı önlenmiş olacaktır. Atıklardaki borun kazanılmasında en uygun yöntemler ilk olarak konsantreye flotasyon, manyetik ayırma, ısı işlem ve/veya birikitleme yöntemlerinin uygulanmasıdır.

Genelde bor atıklarına, zenginleştirme sırasında atıktaki borun tekrar kazanılması için; suda bekletme ve sınıflandırma, gravite yöntemleri, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma; atıklardaki kıymetli içeriklerin kazanılması için ise; mekanik dağıtma ve sınıflandırma, gravite ayırımı, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon, kalsinasyon, liç ve briketleme yöntemleri uygulanmaktadır [25].

Borun sudan ve atık sulardan uzaklaştırılması için birçok fizikokimyasal işlem gerektirmektedir. Bunlar; bir inorganik adsorplayıcı ile adsorpsiyon, iyon degistiriciler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu,

sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyon kombine prosesi, membran prosesleri ve ultra filtrasyon gibi tekniklerdir. Günümüzde bor içeren sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılması veya geri kazanılması için en hızlı ve ekonomik teknik sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğidir [26].

Atıkların uygun sektörde kullanılması konusunda, Bor minerallerinin yan kayacının çoğunlukla kilin mineralleri içermesi, bu atıkların seramik sanayinde değerlendirilebileceğini akla getirmektedir. Atık killerin tuğla sanayinde değerlendirilmesi ile hem tuğla sanayine ek hammadde kaynağı sağlamakta hem de işletmede atıkların atılması sırasında ortaya çıkan problemler en aza indirilmektedir [27]. Atık killer, seramik sektöründe masse içine (tuğla, kiremit, karo, çini) ve sır içine, frit, cam, emaye, silika ve refrakter yapımında kullanılabilir. Ayrıca atık killer inşaat sektöründe çimento ve betona katkı malzemesi, yol, baraj ve köprü yapımında da dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilir.

Atıkların uygun şekilde depolanması; atıkların kompaktlaştırılarak depolanması ve pülp halindeki atıkların flokülasyonu ile gerçekleşmektedir.

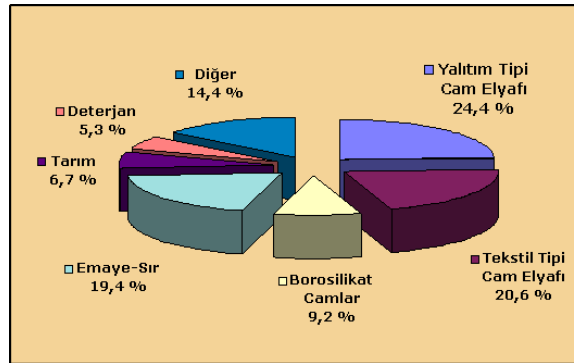
Atıkların atık sahasında çok fazla yer kaplamaması ve çevre kirliliğinin azaltılması amaçlarıyla preslenerek kompaktlaştırılabilir [28].

Atıkların göletlere verilmeden önce uygun flokülasyon ve koagülasyon yöntemleriyle katı sıvı ayırımına tabi tutulur. Susuzlaştırma ile göletlerin hızlı bir şekilde dolması engellenebileceği gibi elde edilen sıvı tekrar kullanılmak üzere tesise de beslenebilecektir. Atıkların diğer sektörlerde kullanılabilmesi için de susuzlaştırma işleminin gerekliliği göz ardı edilmemelidir [25].

BORUN KULLANIM ALANLARI

Efsaneye göre boratlar eski Mısır'da mumyalamada, eski Romalılar tarafından ise cam yapımında kullanılmıştır. Fakat tarih kayıtlarına geçmiş ilk kullanım, Arap altın ve gümüş işlemeciliğinde bu minerallerin sekizinci yüzyılda, lehimleme ve rafinasyon işlemlerinde kullanımınıdır. Daha sonra onuncu yüzyılda Çin'de seramik sırların yapımında boratlar kullanılmıştır. Üç yüzyıl sonra, Tibet ve Venedik'ten Marco Polo'nun karavanlarıyla düzenli borat ihracatları başlamıştır [5].

Son yıllarda endüstride yaygın kullanım alanı olan ve kullanımı her gün artmakta olan bor bileşenlerinin kullanım alanı dağılımı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Boratların kullanım alanı dağılımı [2]

Oksijen ile direkt bağ içermeyen bor bileşikleriyani borat olmayan bor bileşikleriyani oldukça azdır ve bunların ticari öneme sahip olanları bor halojenürleri ile hidratlarıdır. En önemli bor halojenürleri bor triklorür, BCl_3 ve bor tribromür, BBr_3 'dür. Bunlar, Friedel-Craft polimerizasyonunda katalizör olarak ve yüksek dayanım uygulamalarında elementel bor

lifleri üretiminde kullanılmaktadır. Bor hidratlar ise benzersiz kimyasal özelliklere sahip olup yüksek fiyatları nedeniyle henüz yaygın kullanım alanına sahip değildir. Yalnızca sodyum bor hidrür, NaBH_4 , kil ve kağıt ağartmada, diboran, B_2H_6 , elektronik sanayide yarı iletkenlerin iletimini denetlemede çok az miktarlarda kullanılmaktadır [5].

Belirli organizmalarda metabolik süreçleri durdurabilmesiyle bor bileşikleri, kozmetikten ahşap yapılara birçok uygulamada böcek, mantar ve bakteri engelleyici olarak kullanılmakta, bitkilerin oluşumu ve gelişimi için önemli olup ürün kalitesini ve verimini önemli ölçüde artırarak tarımda gübre içeriği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisinden nükleer kalkanlara birçok uygulamada nötron ve kızıl ötesi ışın absorplayıcı olarak da kullanılmaktadır.

Ağartıcı ve leke giderici olarak deterjanlarda ve diğer temizlik ürünlerinde etkin kimyasal madde olarak da kullanılabilen boratlar aynı zamanda deterjanlar, yangın önleyiciler ve film işleme çözeltileri gibi birçok uygulamada kimyasal özellikleriyle alkalilik ve asitlik dengesi kurarak kararlı pH değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte dağılmış farklı içeriklerdeki parçacıkları bağlayabilme bir arada tutabilme özelliğiyle boyalarda viskozite, kozmetikte yapıştırıcı etkeni olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri yapısını değiştirerek camlara kimyasal ve ısıl dayanıklılığı kazandırmasıyla, ultra ince LCD ekran, cam elyaf, seramik sır ve çinilerin üretiminde ve demir içeren yüzeylerle etkileşerek metali korozyondan korumasıyla çeşitli antifriz ve aerosol kutuları üretiminde kullanılmaktadır.

Çinkonun boratlarla oluşturduğu Çinko Borat bileşikleri, özellikle polimerlerde ve selüloz yalıtım malzemelerinde alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak, aynı zamanda ahşap malzemelerde emprenye katkı maddesi olarak kullanılmakta ve bu bileşiklerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Bu bölümde Çinko Borat bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı alev geciktirme ve ahşap koruma ve diğer kullanım alanlarında bor bileşiklerinin etkinliği incelenecektir.

3.1 Alev Geciktirme

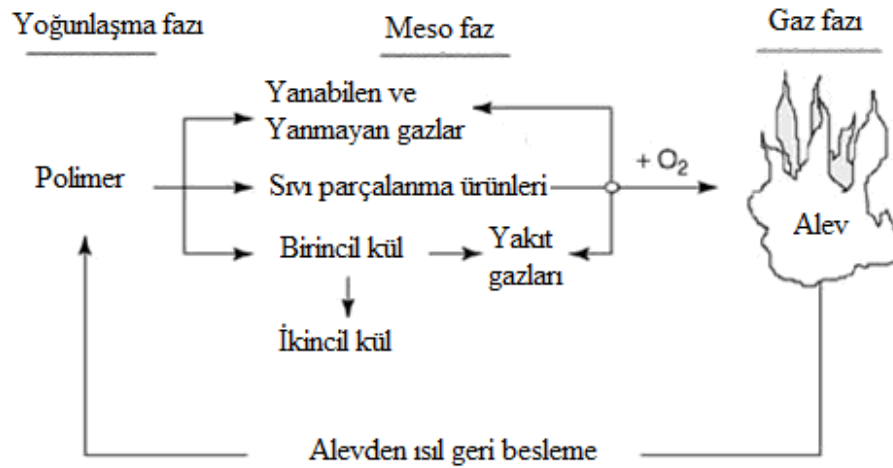
Yangın önleme çalışmaları insanlık tarihi kadar eskidir ve bu yolda çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 19. yy.da Gay-Lussacsülfirik amonyum tuzları, fosforik ve hidroklorik asitin boraksla karışımının etkin sonuçlar verdiğini belirtmiştir. Daha sonra bu çalışma Perkin'in belirli kompleks metal iyonlarının amonyum tuzlarıyla birlikte kullanılmasıyla geliştirilmiştir. 1930'larda antimon oksitin organik halojen bileşiklerdeki etkisi keşfedilmiştir. Bu üç buluş alev geciktirici ve yangın önleyicilerin gelişiminde temel oluşturmuştur.

Alev geciktiricilerin temeli üç teoriye dayanmaktadır. Bunlardan ilki Gay-Lussac tarafından geliştirilmiş olan gaz fazı teoridir. Bu teori yanıcı gaz fazı pirolizinin modifikasyonu ile yanıcı olmayan gazlarla seyreltilerek malzeme yüzeyindeki alev-oksijen bağlantısının kesilmesine dayanmaktadır. Yanıcı olmayan bu gazlar çeşitli bileşiklerin bozunmasıyla ortaya çıkan karbondioksit, hidrojen klorit, su ve sülfür dioksittir. İkinci teori malzeme yüzeyi üzerinde oluşan kararlı tabakalara dayanan kaplama ve bariyer teoridir. Bu teoriye göre proseste, malzeme yüzeyinde yoğunlaşmış faza oksijen geçişini minimuma indiren uçucu olmayan kül ya da sıvı bariyer oluşmalı ve ateşten malzemeye geçen ısı akışını azaltmalıdır. Fosfor ve azot içeren bileşikler bu teoriyle desteklenmektedir. Dehidrasyon teorisi olarak bilinen üçüncü teoride, lewis asiti reaksiyonunda malzemenin katalitik dehidrasyonu alev geciktirmeyle ilişkilendirilmektedir. Bu durumda düşen alevlenme özelliği kül oluşumunu destekleyerek alevelenebilen ürün oluşumunu azaltmaktadır. Özellikle fosfor temelli alev geciktiriciler bu mekanizmaya göre işlev görmektedir. Termal teori olarak bilinen dördüncü teoride ise, alev geciktiriciden ayrılan molekül ya da serbest radikaller ile reaksiyona girmektedir. Bu mekanizma süblimleşme ve füzyon özelliğine sahip bileşiklerde kullanılmaktadır. Boratlar ve özellikle Çinko Boratlar bu tür sistemlerde kullanılmaktadır [29].

Yanma; ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatan etkidir ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin kendisidir [30].

Herhangi bir malzemede yanma olayı ürünün ısınması, makro moleküllerin termik olarak parçalanması (piroliz) ve tutuşma ile yanmanın başlaması olarak üç basamakta meydana gelmektedir.

Belirli bir enerji verilmesi durumunda, ürünün ısınması yani yüzey sıcaklığının artması o ürünün bazı termik özelliklerine (özgül ısı, ısı iletkenliği, erime ve buharlaşma ısısı) bağlı olarak değişir. Yüzey sıcaklığı belirli bir noktaya ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olması durumunda yanıcı gaz karışımı meydana gelmezken, artan sıcaklığın etkisiyle piroliz hızı da arttığından yanıcı gaz karışımı meydana gelmekte ve bir kıvılcımla kendiliğinden tutuşabilmektedir. Piroliz reaksiyonu ürünleri; yanıcı gazlar, yanmayan gazlar, yanmayan sıvı parçalanma ürünleri ve katı kömürleşme artıklarıdır. Yanıcı gazlar ve ağır yanma gazları tutuşmaya neden olmaktadır. Yanmayan gazlar, ateşin soğumasına ve yanan yüzeyin etrafını sararak hava oksijeni ile temasın azalmasına yardımcı olmaktadır. Yanmayan sıvı parçalanma ürünleri oluşan ürünlerin buharlaşma ısısı sıcaklığının düşmesine yardımcı olmaktadır. Katı kömürleşme artıkları ise yanıcı gazların dışarıya difüzyonunu azaltmakta ve ısı yalıtımı sağlayarak termik parçalanmayı yavaşlatmaktadır [31]. Şekil 3.2’de piroliz sonucu açığa çıkan ürünler görülmektedir.



Şekil 3.2 Piroliz sonucu açığa çıkan ürünler [32]

Kalın vd. [33], yangının geometrik olarak büyüdüğünü belirtmiştir. Başlangıcında bir bardak su ile söndürülebilecek bir yangın, ikinci dakikada bir kova su ile, üçüncü dakikada bir fıçı su ile ancak söndürülebilmektedir. Yangın yerinde sıcaklık çok hızlı bir şekilde yükselmekte,

sıcaklık 5 dakika sonra 555°C, 10 dakika sonra 660°C, 15 dakika sonra 720°C, yarım saat sonra 820°C olmakta, bir saat sonra 927 °C'ye yükselmektedir. Görüldüğü gibi en büyük sıcaklık artışı ilk beş dakikada olmaktadır. Bunun için yangınlarda ilk dakikalar hatta saniyeler çok önemlidir Şekil 3.3'de bu durum açıkça görülmektedir.



Şekil 3.3 Yangının büyüme hızı deneyi [33]

Alev geciktirmenin esası, özelliklerinin mümkün olduğu kadar korunarak malzemenin tutuşmaya karşı direncinin artırılması ve alev dağılımının azaltılmasına dayanmaktadır. Sonuçta elde edilen ürünler yanmaz özelliktedir ve alev geciktirici ajanın asıl görevi yanma riskini önlemek değil yangın riskini en aza indirmektir. Alev geciktirici, yangın önleyiciler yoğunlaşmış ya da buhar fazda kimyasal ve/veya fiziksel olabilmektedir. Bunlar, yanma sürecinde ısınma, piroliz, tutuşma ya da alevin dağılımı süreçlerinde etkin olabilir. En etkili yöntem, yanma sürecinde kimyasalın buhar ya da yoğunlaşmış faz ile yer değiştirmesidir [34].

3.1.1 Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici Olarak Kullanımı

Boraks, borik asit gibi bor bileşikleri özellikle selülozik ürünler için en iyi bilinen alev geciktiricilerdir. Fakat Çinko Borat, alüminyum pentaborat, borik oksit ve diğer metal boratlar 1970'lerin sonuna doğru kullanılmaya başlanmıştır [34].

3.1.1.1 Ahşap ve Selülozda Boratlar

Selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşan ahşap, ısının artmasıyla gaz, sıvı, katran ve katı ürünlere dönüşerek bozunabilir [35]. Ahşap ve doğal polimerlerde ısının artması sonucu gelişen davranış genel olarak üç basamakta oluşmaktadır. Birinci basamakta uçucu ve sıvı bileşenlerin ve suyun uzaklaşması ile ahşabın bozunma sıcaklığına kadar ısınmasını kapsamaktadır [36].

Selüloz çabuk tutuşabilen parçacıkların oluşumunun başlıca sebebidir. Uçucu, çabuk alevlenen gazlar tutuşmaya neden olup ısının pirolizi ilerleterek sıvı ve katran bileşenlerinin daha çabuk tutuşan buhar ve kül atıklarına dönüşümüne neden olmaktadır. Kalıntının alev almadan oksitlenerek yanması için için yanma ya da akkorlaşma olarak adlandırılır. Boratların bu durumda faydaları aşağıdaki gibidir.

- ✓ Sodyum borat ve borik asit endotermik olarak su salınımını gerçekleştirerek gaz fazında seyrelmeye neden olmaktadır. Örneğin, borik asidin borik okside endotermik dönüşümü 1530 J/g'dır ve bu ağırlıkça % 44 su salınımını sağlamaktadır.
- ✓ Ergimiş sodyum borat veya borik oksit (düşük-ergimiş cam) yanmamış malzeme ya da külü örtüp ve kararlı hale getirerek oksijen geçirimini engellemektedir.
- ✓ Sodyum borat sodyum katyonu nedeniyle etkin bir akkorlaşma inhibitörü olmamasına rağmen, borik asit etkin bir akkorlaşma inhibitörüdür.
- ✓ Kimyasal olarak, borik asit selüloz polimerindeki C6-hidroksil grubuyla reaksiyona girerek ve borat esteri vererek alev alan parçacıkların açığa çıkmasını bloke etmektedir.
- ✓ Selülozdaki hidroksil gruplarının hidrolizi, boratla muamele edilmiş selülozun kül verimini arttıran borik asit tarafından desteklenmektedir.
- ✓ Borun oksijen bağlı hale dönüşümü (bor ester $-B-B-CH_2-$ gibi), $-CH_2-$ pozisyonunda oksidasyonu önlemektedir.

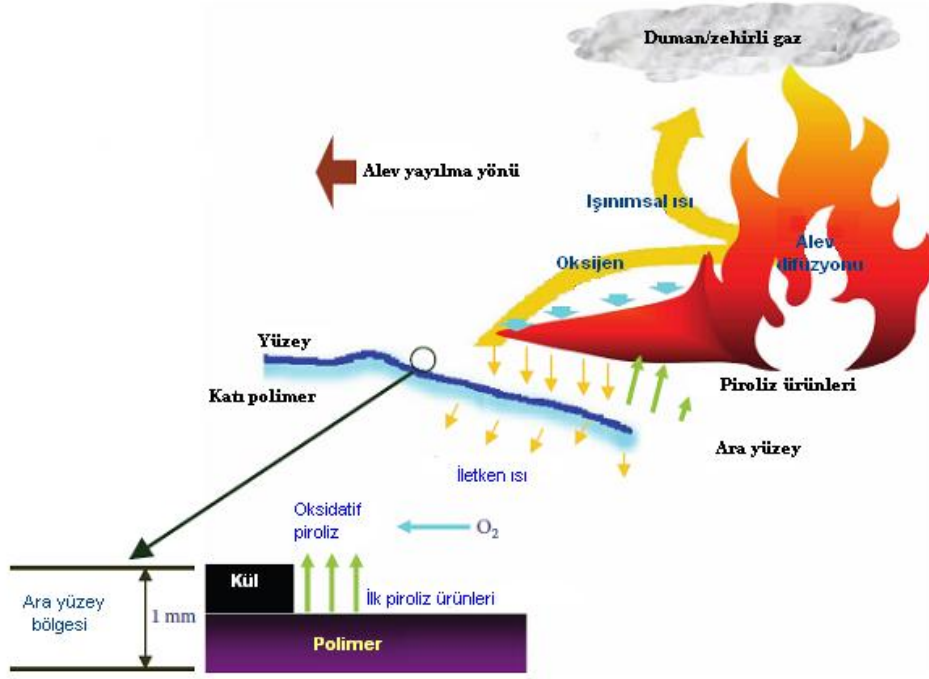
Fosfor bileşenleri içeren ahşap kompozitlerinin, ahşabın karbonizasyonunu ve dehidrasyonunu hızlandıran fosforik asidi açığa çıkardığı bilinmektedir, örneğin; eşik

sıcaklığını ve aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Sonuç olarak fosfor, ahşabın daha düşük sıcaklıklarda (<300°C) bozunumuna ve daha çok kül oluşumuna bağlı olarak daha zor tutuşan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Diğer yandan, borik asit ahşabın ısıl kararlılığını başka bir şekilde sağlamakta (örneğin; eşik sıcaklığını ve aktivasyon enerjisini yükselterek), böylece kütle kaybı azalarak kül kararlı hale gelmektedir.

Borik asidin alevlenme sonrası duman bastırmada başka bir görevi ise borik oksidin yüksek iyonizasyon enerjisi veya elektron ilgisi ile ilgilidir. Bu durumda kül yüzeyindeki oksijen adsorpsiyonu için aktif bölgeler, borik oksidin elektron aktarımı yoluyla borik oksit tarafından devre dışı bırakılmaktadır. Borik oksidin kristal karbonun oksidasyon sıcaklığını 700°C'den 800°C'ye çıkardığı belirlenmiştir [35].

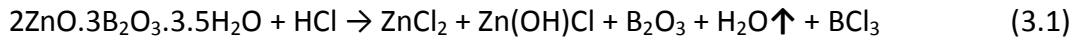
3.1.1.2 Plastik ve Elastomerlerde Boratlar

Polimerlerin pirolizi ve alev alması birkaç basamakta oluşmaktadır. Dış etken tarafından ısıtılan polimerik malzeme kolayca tutuşan yakıtın varlığında pirolize olmaktadır. Genelde bu yakıtın yalnızca bir kısmı atmosferik oksijenin stokiometrik miktarı ile birleşerek tamamen yanmakta, diğer kısım ise aşırı oksijen ve katalist varlığı gibi kuvvetli bir etken yoluyla tutuşmaktadır. Açığa çıkan ısının bir kısmı malzemeye geri beslenerek pirolizin devam etmesine ve tutuşma döngüsünün yenilenmesine yol açmakta, geri kalan kısmı ise çevreye yayılmaktadır. Polimerin piroliz sıcaklığına ısınması, yanabilen kısımlarının bozunması, gazlaşması veya uçucu hale gelmesi için gerekli enerji ile gaz faz ürünlerinin miktar ve karakteri, malzemenin tutuşabilirliğini belirlemektedir. Yoğuşmuş faz kimyasal mekanizması yoluyla gerçekleşen alev geciktirme, karbon içerikli kül ve suyun oluşumunu destekleyerek aslında tutuşabilen gazların miktarını düşürmekte ve malzemenin pirolizde izlediği yolu değiştirmektedir. Bu durumda yanmada açığa çıkan ısı, alev geciktirici ajanın miktarındaki artışla azalmaktadır [36]. Şekil 3.4'te, yanan polimerin yanma basamakları verilmiştir.



Şekil 3.4 Yanan polimerin yanma basamakları [35]

Çinko Boratlar genelde yoğunlaşmış faz alev geciktiricileridir. Esnek PVC gibi halojen içeren sistemlerde polimer yanması sırasında oluşan kül miktarı artarken, bir buhar-faz alev geciktiricisi olan antimon trioksit eklenmesi kül oluşumunda az etki göstermektedir. Oluşan küllerin analizleri Çinko Borat gibi borat temelli yoğun faz bileşiklerinin yaklaşık % 60-80, antimon trioksit gibi buhar faz bileşiklerinin ise % 80-95'i buharlaşmaktadır. Borun yoğun fazda kalması borik oksidin yanma sonrasında iyi bir duman baskılayıcı olmasını sağlamaktadır. Bu davranış (3.1)'de gösterilmektedir.

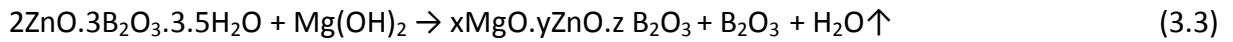
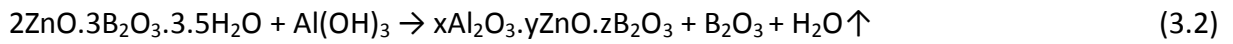


- ✓ Çinko Borat PVC bozunumunda açığa çıkan HCl ile reaksiyona girerek çinko klorür, çinkohidroksiklorür, bor oksit, su ve bor triklorür (az miktarda) oluşturmaktadır.
- ✓ Yoğunlaşmış fazdaki çinko bileşikleri (çinko klorür, çinkohidroksiklorür gibi) dehidrohalojenasyonu katalizleyerek pirolizi artırıp, çapraz bağ oluşumunu destekleyerek kül oluşumunu arttırmakta ve duman üretimi ve alev almayı engellemektedir.

✓ Çinko klorür haldeki çinkonun bir kısmı buharlaşarak gaz faza geçebilmekte, böylece $SbCl_3$ gibi gaz-faz alev geciktirici olarak görev yapmaktadır.

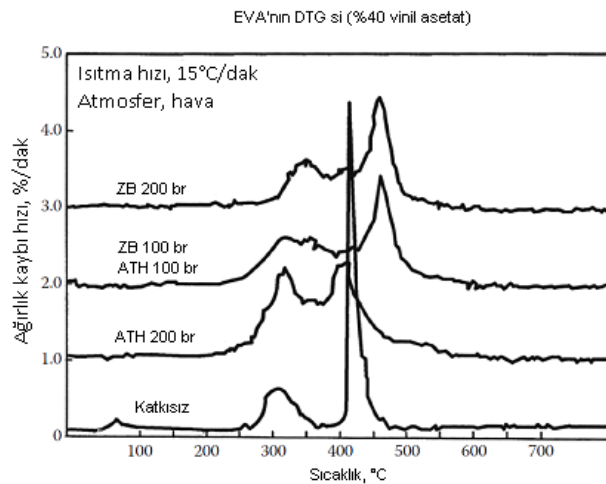
✓ Açığa çıkan su, iyi bir ısı bariyer olan köpük haldeki külün oluşumunu desteklemektedir [35].

ATH (alüminyum trihidroksit) ve MDH (magnezyum dihidrat) ile kombine edilen Çinko Borat birçok halojensiz sistemde de kullanılmaktadır. termal analizlere göre, çapraz bağlı EVA (etilen vinil asetat) içinde bir kısım ATH'ın Çinko Borat ile yer değiştirmesi termal oksitlenme pikini düşürmektedir (Şekil 3.5). Çinko Borat ve metal hidroksitin rolü (3.2) ve (3.3)'te verilmiştir.



✓ Çinko Borat ve alümina veya magnezyum hidroksitoksit $600^\circ C$ sıcaklıkta, yanmamış polimer temelli malzeme için ısı yalıtıcı olarak davranan, gözenekli, seramik benzeri bir atık oluşturmaktadır.

✓ Çinko Borat ve/veya açığa çıkan bor oksit alümina veya magnezyum hidroksitoksit için sinterleyicidir.



Şekil 3.5 EVA içeren alümina trihidrat ve Çinko Boratın (Firebrake ZB) diferansiyel termogravimetrik analizleri [35]

✓ Bahsedilen Çinko Borat tipi su ağırlığının % 13,5'ini 290-450°C arasında verebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda su açığa çıkması, külün şişmesini destekleyerek alev almayı engellemektedir.

✓ Polimetilsiloksan, melamin polifosfat gibi yardımcı katkı maddelerinin varlığında Çinko Borat borosilikat ya da çinko borofosfat atığını oluşturmaktadır [35].

3.1.2 Ürünler ve Uygulamaları

Boraks ve borik asit selülozik ürün ve kaplamalarda yıllardır yaygın olarak kullanılan alev geciktiricilerdir. Fakat Çinko Borat, amonyum pentaborat, melamin borat, borik oksit, fosfat ve diğer metal boratların polimerlerde kullanımı 1980'li yıllardan bu yana başlamıştır. Çizelge 3.1'de başlıca bor temelli ticari alev geciktiriciler verilmiştir.

Çizelge 3.1 Başlıca bor temelli ticari alev geciktiriciler [35]

Kimyasal adı	Formül	(% B ₂ O ₃ ağı.)	Dehidrasyon sıcaklığı (°C)	Çözünürlük, suda (% ağı. ~25°C)	Uygulamaları
Borik asit	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	56.6	70	5.5	Ahşap/selüloz/pamuk, polimer, kaplama
Borik oksit	B ₂ O ₃	98.5	-	-	Mühendislik plastikleri
Boraks dekahidrat	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	37.5	~45	5.8	Ahşap/selüloz
Boraks pentahidrat	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	49.0	65	4.4	Ahşap/selüloz/pamuk, kaplama
Disodyum oktaborat tetrahidrat	Na ₂ O.4B ₂ O ₃ .4H ₂ O	67.3	40	9.7 (20°C)	Ahşap ürünleri, pamuk
Susuz boraks	Na ₂ O.2B ₂ O ₃	68.8	-	-	Üretan tel ve kablo
Kalsiyum borat	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	44 - 48	290	0.2	Lastik-modifiye çatı membranı
Baryum metaborat	BaO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	26 (~% 90 saflık)	200	0.3	PVC, kaplama
Çinko Boratlar	xZnO.yB ₂ O ₃ .zH ₂ O	-	-	-	Polimar, elastomer, kaplama, dolgu/astar
Amonyum pentaborat	(NH ₄) ₂ O.5B ₂ O ₃ .8H ₂ O	64.6	120	10.9	Epoksi, üretan, kaplama
Melamin diborat	(C ₂ H ₈ N ₆) ₂ O.B ₂ O ₃ .2H ₂ O	22.0	130	0.7	Epoksi şişen kaplama, pamuk tekstil
Bor fosfat	BPO ₄	18.7 (B olarak)	-	Düşük	PPE/PA, PPE/HIPS, PO (fenoksi reçinesi)

3.1.2.1 Borik Asit

Doğada Sassolit minerali olarak bulunan borik asit (H_3BO_3), Optibor[®] ve Borofax[®] ticari isimleriyle de bilinmektedir ve ortorombik yapıdadır. Borik asitin yapıları boroksit hidratları, $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ortorombik asit) ve $B_2O_3 \cdot H_2O$ (metaborik asit) şeklinde görülebilmektedir. Erime noktası $170,9^\circ C$ olan ortorombik asit (H_3BO_3), sıcaklığın $75^\circ C$ üstüne çıkmasıyla suyunu kaybetmeye başlamakta ve yaklaşık $120-130^\circ C$ sıcaklığa ısıtıldığında üç farklı kristal yapısı bulunan metaborik asite (H_2BO), sıcaklığın $260-270^\circ C$ 'ye yükselmesiyle borik oksit (B_2O_3) yapısına dönüşmektedir.

Düşük dehidrasyon sıcaklıkları ve suda çözünürlüklerine bağlı olarak, borik asit ve sodyum boratlar, kereste, kontraplak, parça levha, ahşap lifler, kağıt ve pamuk ürünleri gibi ahşap ve selülozik ürünlerde alev geciktirici olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda borik asit şişen epoksi kaplamalarında, fenoliklerde, üretan köpüklerde de alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Gerektiğinde borik asit su bazlı kaplamalarda suda çözünürlüğünün azalması için silikon yağı ile kaplanarak kullanılmaktadır.

Borik asidin çoğu inorganik boratlar ile sülfirik asitin sulu ortamda reaksiyonundan üretilmektedir. A.B.D.'de hammadde olarak sodyum boratlar, Avrupa'da genelde rafine kalsiyum boratlardan özellikle Türkiye rezervlerinden sağlanan kolemanit mineralinden, Türkiye'de ise hem kolemanit hem de tinkal mineralleri borik asit üretiminde kullanılmaktadır [5], [35], [37].

3.1.2.2 Bor Oksit

Susuz borik asit ya da borik anhidrid olarak da bilinen borik oksit (B_2O_3), yaklaşık $325^\circ C$ 'de yumuşayan ve $450-465^\circ C$ civarında eriyen, sert camsı bir malzemedir. Ticari olarak borik asitin ergimesi ile üretilmektedir. Genelde % 0,5 su içermektedir. Su absorplayarak tekrar borik asit haline geçmesi mümkündür fakat bu durum alev geciktirme özelliğini etkilememektedir.

Borik oksit, PPE (polifenilen eter)/ HIPS (yüksek yoğunluklu polistrien), PEEK (polieterketon) ve PEI (polieterimid) gibi mühendislik plastiklerinde etkili bir alev

geciktiricidir. Özellikle PTFE (poli tetrafloroetilen) ya da PVDF (polivinilidinden florid) ile etkileşimde etkindir. Kırmızı fosfor ile kullanılan borik oksit, cam takviyeli PA 6.6 (poliamid 6.6)'da etkili olduğu saptanmıştır [34], [35].

3.1.2.3 Boraks dekahidrat

Boraks da denilen boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), soğuk suda kısmen (20°C 'de % 4.71) ve sıcak suda ise yüksek çözünürlüğe (60°C 'de % 30) sahiptir. Çevre ısısında % 1 çözünmeyle pH'ı 9.24'tür ve böylece iyi bir tamponlama özelliğine sahiptir. Kristal bir malzeme olarak boraks dekahidrat normal şartlarda kararlı yapıdadır. Sıcak ve kuru havaya maruz kaldığında kristal suyunu yavaşça kaybetmektedir. Bunun tam tersi, nemli atmosfer maruz kaldığında, temas noktalarında kısmen geri kristallenme gerçekleşerek kekleşme görülebilmektedir.

Gay-Lussac'ın 1821 yılında belirttiğine göre, amonyum klorid ve boraksın karışımı selülozik dokumalara muamelede kullanılan uygulamalardan biridir. Düşük dehidrasyon sıcaklığı ve çözünürlüğüne bağlı olarak sodyum boratlar, selülozik yalıtım, ahşap kereste, tekstil, üretilen köpük ve kaplamalarda yalnızca alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boraks, silika, amonyum klorid ile hacim dolgusu ve seramik katkısı olan amonyum pentaborat, poliüretan ve silikon mikroemülsiyonlarına dayalı yangından koruyucu kaplamalarda kullanılmaktadır [34], [35].

3.1.2.4 Boraks pentahidrat

Neobor[®] olarak da bilinen boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan en yaygın sodyum borat bileşimidir. Boraks ile karşılaştırıldığında avantajları, daha konsantre ürün olmasına bağlı olarak, daha düşük nakil, ambalajlama ve depolama maliyeti şeklindedir. Boraks pentahidrat ısıttıkça tozlaşarak ve yaklaşık 65°C civarında su kaybetmeye başlamakta, 320°C 'nin üzerine ısıtıldığında tüm suyunu kaybetmekte, 740°C üstüne ısıtıldığında ise patlamaktadır. Ayrıca, suda hidrolize olarak seyreltik alkali çözeltisi oluşturup tampon özellik göstermektedir.

Boraks pentehidrat ahşap/selülozik malzemelerde, tutuşmada etkili bir alev geciktiricidir. Fakat Na_2O içeriğine bağlı olarak selülozda için için yanarak tutuşmaya sebep olabilmektedir. Böylece selülozik malzeme ve ahşap ürünlerde, için için yanmayı engelleyici olarak borik asitle karışımı kullanılmaktadır [34], [35].

3.1.2.5 Disodyum oktaborat tetrahidrat

Polybor[®] olarak bilinen bu sodyum borat ($\text{Na}_2\text{O}.4\text{B}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$), amorf bir malzeme olması nedeniyle suda hızla çözünebilmektedir (çözünürlük, 25°C sıcaklıkta: % 9.7 ve 30°C'de: % 21.9). Sıcaklık yükselmesine gerek kalmadan suda hızla çözünen bileşik, ahşap/selüloz/kâğıt ürünlerinde tutuşabilirliğin azalmasında etkilidir [34], [35].

3.1.2.6 Susuz Boraks

Ticari olarak Dehybor[®] olarak bilinen susuz boraks ($\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$), genel depolama koşullarında sulu forma geçmemekte fakat yüzeyine nem absorplamaktadır. 742°C erime noktası ile iyi akış ve camsı geçiş sağlamaktadır. Böylece kablo, elektrik hattı ve dolgu macunu gibi uygulamalarda, polimer yanması esnasında etkili bir seramikleştirici katkıdır.

APP (amonyum polifosfat), amonyum fosfat, boraks, susuz boraks ($\leq 45\mu\text{m}$) ve melamin karışımının üretilen paneller için uygundur. Özellikle boraks ve susuz boraksın karışımının etkili sonuçlar oluşturduğu belirtilmiştir [34], [35].

3.1.2.7 Kalsiyum Boratlar

Kalsiyum hidroksit ve borik asit reaksiyonlarından çeşitli kalsiyum boratlar ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) elde etmek mümkündür. Bilinen tüm kalsiyum boratlar arasında doğal mineral kolemanit ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) alev geciktiriler arasında en çok bilinenidir. 290-300°C arasında suyunu açığa çıkaran kolemanit dışında tüm kalsiyum boratlar düşük dehidrasyon sıcaklığına sahiptir.

Genelde lastik takviyeli çatı membranlarında kullanılan kalsiyum boratların içerdiği safsızlıklar, diğer termoplastik polimerlerde kullanımı için sınırlayıcı faktördür. Daha

düşük dehidrasyon sıcaklığına sahip kalsiyum boratlar dolgu ve sızdırmazlık malzemelerinde alev geciktirmede kullanılmaktadır. Kalsiyum metaboratın özellikle sodyum silikat temelli alev duvarlarında alev geciktirici olarak fritlerin içinde kullanılması avantajlıdır. Bu kompozitlerin ısınması esnasında kalsiyum borosilikatın oluşacağı öngörülmektedir [34], [35].

3.1.2.8 Magnezyum Boratlar

Boyutuna göre yüksek şarj olma özelliğine bağlı olarak Mg^{2+} kationunun, koordinasyon küresinde kuvvetli su hapsetme eğilimi vardır. Böylece birçok sentetik $xMgO.yB_2O_3.zH_2O$ genel formülüne sahip magnezyum borat, düşük dehidrasyon sıcaklığına neden olan, hidroksil formda olmayan su içermektedir. Plastiklerde kullanımında bu magnezyum boratlar, tamamen ya da kısmen suyunu vermek zorundadır.

Kyocera Şirketi elektronik paketlemede silika dolgulu epoksi/fenolde işlenmemiş magnezyum borat kullanmakta ve magnezyum borat eklenmesi sıcaklık dayanımı ve küflenme düzeyini iyileştirmektedir. Bunun dışında, magnezyum borat nano tabakaları $[2MgO.B_2O_3.H_2O/MgBO_2(OH)]$ da sentezlenmiş fakat polimerlerde alev geciktiriciliği henüz geliştirilmemiştir [34], [35].

3.1.2.9 Baryum Boratlar

Baryum metaborat ($BaO.B_2O_3.H_2O$), baryum sülfid ve borakstan elde edilebilmektedir. Silika destekli formu, kaplamalarda korozyon ve mantar pigmenti önleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Busan 11M1 ya da Bulab Flamebloc olarak bilinen alev geciktirici olarak da kullanılmaktadır. Esnek PVC (polivinil klorür)'de antimon trioksit yerine kullanıldığı fakat Çinko Borat kadar etkili olmadığı belirtilmektedir. Plastiklerde kullanımı düşük dehidrasyon sıcaklığına bağlı olarak sınırlandırılmaktadır. [34], [35].

3.1.2.10 Çinko Boratlar

Çinko Boratlar ($xZnO.yB_2O_3.zH_2O$), bor temelli alev geciktiricilerden ticari öneme sahip olarak en yaygın kullanım alanına sahip bor bileşikleridir. Yapısında ZnO/B_2O_3 mol oranı

0.25-5 arasında bulunmakta, suyunu kaybetme (dehidrasyon) sıcaklığını belirleyen su oranı ise geniş aralıkta değişebilmektedir [38]. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak çeşitli bileşimlerde ve amorf ya da kristal yapılarda Çinko Boratlar üretmek mümkündür.

Çok yönlü alev geciktirici olan Çinko Boratlar, duman baskılayıcı, yanma sonrası alev durdurucu ve kıvılcım önleyici fonksiyonlarıyla özellikle selülozik malzemeler ile halojen içeren ve içermeyen çok çeşitli polimerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca diğer alev geciktiricilere göre daha çevre dostu ve ekonomiktir [34], [35].

3.1.2.11 Alüminyum Borat

Alüminyum borat ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) lifleri “yüzeysel akış” yöntemiyle üretilmektedir. Alkali metallerin kloridleri, sülfatları ya da karbonatları alüminyum ve borik oksite (ya da borik asit) eklenmekte ve alüminyum borat lifleri (10-30 μm uzunluğunda, 0.5-1.0 μm çapında) üretilmek üzere 800-1000°C'ye ısıtılmaktadır. 1440°C erime noktasına, çok düşük ısıl genişleme katsayısına ve asitlere karşı kuvvetli dirence sahiptir. Alüminyum lifleri yalnızca ısıl bozunum sürecini düzeltmekle kalmayıp epoksinin camsı geçiş sıcaklığını da iyileştirmektedir [34], [35].

3.1.2.12 Amonyum pentaborat

APB (amonyum pentaborat) $[(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O]$, amonyak ve borik asitin suda reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. 25°C'de ağırlıkça % 10,9 çözünürlüğe sahiptir. Isıl bozunumuna bağlı olarak APB ilk önce 120°C'den başlayarak çok miktarda su açığa çıkarmakta, yaklaşık 200°C'de amonyak ve 450°C'de ise tamamen cam formunda olan borik okside dönüşmektedir.

APB hem inorganik üfleme ajanı hem de camlaştırıcı alev geciktirici fonksiyonlara sahiptir. Alev geciktirici ürün elde etmek için APB çözeltisi kağıda sprey ile uygulanabilmekte ya da kağıt APB çözeltisine daldırılabilir. Selülozdan başka şişen epoksi kaplamalarda ve poliüretan köpüklerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Fakat APB'nin kullanımı suda az çözünürlüğü ve düşük dehidrasyon sıcaklığı ile sınırlıdır [34], [35].

3.1.2.13 Melamin diborat

Alev geciktirici sektöründe melamin borat olarak bilinen MB (melamin diborat) $[(C_2H_8N_6)O \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O] / (C_3H_6N_6 \cdot 2H_3BO_3)$, melamin ve borik asitle oluşturulan beyaz bir tozdur.

Suda kısmen çözünmekte ve selülozik malzemelerde alevlenme sonrası durdurucu, kül oluşturucu olarak görev yapmaktadır. Genelde melamin borat poliolefin ve elastomerleri kapsayan çeşitli polimerlerde, şişen sistemlerde kül oluşumunu destekleyici olarak kullanılabilir. Ayrıca, MB'in ateşe dayanıklı tekstilde APP ile kullanımının, tutuşmada alevlenme sonrası durdurucu olduğu belirtilmiştir. Fakat 130°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda işlenen termoplastik uygulamalarında kullanımı düşük dehidrasyon sıcaklığı (yaklaşık 130°C) nedeniyle sınırlandırılmaktadır. [34], [35].

3.1.2.14 Bor nitrür

BN (bor nitrür), borik asit ile üre ya da melaminin yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan elde edilmektedir. Örneğin; melamin diboratın pirolizi hekzagonal bor nitrürün oluşumunu sağlamaktadır. Grafite benzeyen hekzagonal düz yapısı nedeniyle "beyaz grafit" olarak adlandırılmaktadır. 1600°C sıcaklık ve yüksek basınç maruziyetinde hekzagonal bor nitrür, elmas yapısına benzeyen kübik forma dönüşmektedir. Hekzagonal bor nitrür inert ya da yaklaşık 2700°C ve azalan atmosfer şartlarında ve 850°C ile oksitleyen atmosferde kararlıdır. Mükemmel bir ısı iletkenidir ve çeşitli uygulamalarda alev geciktirici enkapsülan olarak işlevsel dolgu olarak kullanılabilir. Son Japon patentlerinden biri bor nitrür nanotüplerinin (ağırlıkça % 0.01) kullanımının PBI (polibenzimidazol)'ün ısı direncini arttırdığını belirtmektedir [34], [35].

3.1.2.15 Bor fosfat

Özellikle organik reaksiyonlar için önemli bir heterojen asit katalizör olarak bilinen bor fosfat, BPO_4 , eritemeyip 1450°C üstünde yavaşça buharlaşmaktadır. Tri-, tetra-, penta- ve hekzahidrat yapılarındaki bor fosfatlar olduğu bilinmektedir. Tüm hidrat

yapılı bor fosfat bileşikleri suda asit çözültisi vermektedir. Susuz bor fosfat ise aynı reaksiyonu çok daha yavaş olarak vermektedir.

Fosfatlama ajanı olarak da kullanılan bor fosfat, yangın önleyici formülasyonlarda katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Bor fosfat katkılı sisteme yanma sürecinde üretilen fosforik asit malzemeyle reaksiyona girerek karbonizasyonu, su ve alevlenmeyen gazların oluşumunu desteklemektedir. Bunun yanı sıra borat içeriği, kaplama oluşturarak yanan malzemenin akmasını önlemektedir. PVC'de yanmayı önleyici olarak kullanılan bor bileşiklerinin en önemlilerindendir [34], [35].

3.2 Ahşap Koruma

Ahşap, insanoğlun kullandığı en eski ve kullanım alanı en yaygın olan malzemelerden biridir. Ancak çeşitli bitkisel, fiziksel, hayvansal, kimyasal ve mekanik faktörlere karşı dirençli değildir.

Emprenye, koruyucu sıvının çeşitli yöntemlerle ahşabın özüne nüfuz etmesidir. Emprenyeli ahşap hafif, kolay taşınır, kolay işlenir, yüzyıllarca bozulmadan dayanır ve mükemmel bir ısı yalıtıcısıdır. Metal ve PVC gibi yapısal deformasyon riski yoktur ve bunların aksine tamiri her zaman mümkündür. Doğal olan tek yapı elemanı emprenyeli ahşaptır [11].

Ahşabın uğradığı biyotik zararlar; bitkisel olarak mantarların, hayvansal olarak böcekler, termitler ve deniz suyunda yaşayan çeşitli canlıların sebep olduğu çürüklerdir. Abiyotik zararlar ise, fiziksel olarak ateş ve rutubetin neden olduğu yanma ve canlıların yaşaması için uygun ortamın oluşumu; kimyasal olarak metal, asit ve bazı kimyasalların sebep olduğu korozyon, bozunma ve renk değiştirme; mekanik olarak da basınç, sürtünme, şok ve çarpma ile oluşan aşınma, deformasyon, kırılmadır [39]. Bu nedenlerle ahşabın biyotik ve abiyotik zararlara karşı her türlü zarara karşı korunması yani emprenye edilmesi gerekmektedir.

Bir emprenye uygulamasının başarısı, etki bakımından iyi ve koruma amacına uygun bir emprenye maddesinin kullanılması şartıyla, koruyucu maddenin ağaç malzeme

içerisine mümkün olabildiğince derine nüfuz etmesi ve ağaç malzeme içerisinde homojen bir dağılışı göstermesine bağlıdır [40].

Etkili bir empenye için;

- ✓ Ahşabı tahrip eden organizmalar için yüksek zehirlilik derecesine sahip olmalı,
- ✓ Ahşap, malzemenin içinde devamlı olarak kalmalı, yıkanmamalı ve buharlaşmamalı,
- ✓ Koruyucular ahşabı ayrıştırmamalı, fiziksel ve mekanik özelliklerini azaltmamalı
- ✓ Metallerle birlikte kullanıldığında korozyona sebep vermemeli,
- ✓ Emprenye çalışan kişinin sağlığını olumsuz etkilememelidir [41].

Bu nedenle, ağaç malzemenin yeterince korunmasını sağlamak amacıyla günümüze kadar oldukça çok sayıda empenye yöntemleri ve empenye maddeleri geliştirilmiştir.

Genel olarak empenye yöntemleri, basınç uygulamayan ve basınç uygulayan metotlar olmak üzere iki temel kategoride değerlendirilmektedir: basınç uygulamayanlar difüzyon ilkesine göre, basınç uygulayanlar ise dolu veya boş hücre prensiplerine göre modelize edilmişlerdir [42].

Ahşap korumada kullanılan empenye maddeleri ise yağlı (yağda çözünen), organik çözücülü ve suda çözünen tuzlar şeklinde üç temel grupta ele alınmaktadır.

Yağlı empenye maddelerinin en önemlisi kreozottur. Katranruhu da denilen kreozot, kömür ya da odun katranından elde edilen, ağaç malzemeleri havanın etkisinden korumak ve çürümelerini önlemek için kullanılan, koyu renkli bir sıvıdır. Bunun için malzeme kreozota daldırılarak bu sıvıyı iyice emmesi sağlanır. Bahçelerdeki ağaç sundurmalar, parmaklıklar, telefon direkleri, demiryolu traversleri bu biçimde işlem gören pek çok malzemedendir [13]. Yağlı empenye grubuna giren maddeler ağır kokuludur. Kapalı yerlerde kullanılması sakıncalıdır. Ahşabın yüzeyinde yağlı bir tabaka oluşturması nedeniyle boyanması ve yapıştırılarak kullanılması çok zordur.

Organik çözücülü emprenye maddeleri olarak bakır naftanet, çinko naftanet, pentaklorofenol, tributiltinoksit gibi maddeler en çok bilinenlerdendir [43]. Organik çözücülü emprenye maddeleri, uçucu kansorejenik kimyasal içeriğiyle özellikle iç mekanları kirleterek zehir etkisine neden olmaktadır. Ayrıca bu maddelerin içerdikleri organik bileşenler yanıcı özellik gösterdiklerinden ahşap yüzeylerin alev almasını kolaylaştırmakta, çalışma ortamında yoğun olarak birikmiş çözücü buharları patlamaya, yangına ve zehirlenmelere neden olabilmektedirler [44].

Suda çözünen emprenye maddeleri, inorganik kökenli olup, bakır, krom, bor, çinko, sodyum ve potasyum gibi maddelerin tuzlarının, bir veya bir kaçının karışımından meydana gelmektedir. Bunlarla emprenye edilen ahşap kokusuz olmakla birlikte boyanabilmekte ve yapıştırılarak kullanılabilir [14]. Genel olarak; arsenik, bakır, bor, çinko, florür, krom ve benzeri metalik bileşimler içeren suda çözünen tuzların çoğu, yanmayı geciktirici kimyasal maddelerle birlikte çözümlenebilir özelliklerine de sahip olduklarından, yanma tehlikesi bulunan yerlerde kullanılacak ahşabın korunmasında oldukça önemlidirler [39].

Suda çözünen emprenye maddeleri, değişik amaçlar doğrultusunda birkaç metalik tuzun kombinasyonu ile oluşturularak, koruma özellikleri farklı şekillerde sağlanmaktadır. Bunun için ACA (Amonyaklı Bakır Arsenik), ACZA (Amonyaklı Bakır Çinko Arsenik), ACC (Asit Bakır Kromat), CCA (Bakır/Krom/Arsenik), CCB (Bakır/Krom/Bor), CZC (Kromlu Çinko Klorür), FCAP (Fluor/Krom/Arsenik/Fenol), PAS (Pentaklorfenol/Amonyak/Solvent) gibi değişik formülasyonlar geliştirilmiş ve koruyucu tipleri oluşturulmuştur.

Suda çözünen tuzların, ait oldukları gruplara göre öne çıkan değişik karakteristik özellikleri söz konusu olabilmektedir. Bu özellikler: yıkanmaya karşı dayanıklılık, tutuşmaya karşı dirençlilik, biyotik zararlılara karşı etkinlik, ağaç malzeme liflerine bağlanabilirlik vb. başlıklarda değerlendirilmektedir [39].

3.2.1 Bor Bileşiklerinin Ahşap Koruyucu Olarak Kullanımı

Ağaç malzemenin emprenyesi amacıyla geniş spektrumlu biyositlerin kullanımının sınırlanması ve ağır metaller içeren kimyasal maddelerin oluşturduğu çevresel sorunlar nedeniyle, bor esaslı koruyucu emprenye maddeleri son yıllarda büyük önem kazanmakta ve bu konuda yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Borlu bileşiklerin yıkanma problemleri nedeniyle en önemli kullanım yeri kompozit malzemelerin hem biyolojik zararlılara hem de yanma gibi etkenlere karşı korunmasında olacaktır. Bugün endüstriyel anlamda odun esaslı kompozit malzemelerin kullanımı büyük oranda artış göstermekte ve bu tür malzemeler hem iç hem de dış ortamlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Aynı masif ağaç malzeme gibi kompozitler de degradasyon riskinin yüksek olduğu yerlerde emprenye işlemlerine gereksinim duymaktadır. Çoğu kompozit malzeme için özellikle inorganik boratlar uygun emprenye maddeleridir [45], [46], [47]. Bor iyonları biyolojik membranlardan kolaylıkla nüfuz edebilmekte ve oluşturduğu komplekslerle yaşayan organizmalarda açlık etkisi oluşturarak toksik özellik kazanmaktadır [48]. Borlu malzemeler yanmaya ve rutubete karşı da direnç oluşturmaktadır. Ayrıca borlu bileşikler diğer geleneksel emprenye maddeleri ile karşılaştırıldığında düşük oranlarda çevresel etkiye sahip olup, çok az miktarlarda akut toksisiteye neden olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlar için normal sofradan daha fazla toksik olmayıp, renksiz ve kokusuz olmakta, korozif özellikleri olmamakta ve yanmaya karşı direnç taşımaktadırlar.

Bu nedenlerle borlu emprenye maddeleri odun esaslı malzemeleri toprak üstü yapılarda korumak için önemli kimyasal maddeler olarak kabul edilmekte ve bor esaslı maddelerin özellikleri, ağaç malzeme ve kompozitlerde kullanım olanakları ile borun ağaç malzemeye temas eden sıvı yoluyla çözünmesini önleyecek yeni sistemler incelenmektedir. Boraks, borik asit, borik oksit, Çinko Borat, kalsiyum borat, metaboratlar, tetra, penta ve okto boratlar uzun yıllardır hem biyosit hem de yanmayı geciktirici/önleyici olarak masif ve kompozit malzemelerde kullanılan önemli borlu bileşiklerdir.

Suda çözünen emprenye maddelerinde olan bor bileşikleri, suda kolay çözünebildiklerinden emprenye edilen malzeme içerisinde yüksek oranda taşınıp malzemede derine nüfuz ederek güç emprenye edilen ağaç türlerinde işlem kolaylıkları sağlamak ve emprenye işlemi kalitesini artırmaktadırlar [49].

3.2.2 Ürünler ve Uygulamaları

3.2.2.1 BFCA (Bor/Fluorid/Krom/Arsenik)

BFCA (Bor/Fluorid/Krom/Arsenik) tuzları ilk kez 1955'de Avustralya'da geliştirilmiş olup içeriğinde; bor, florid, krom ve arsenik bulunmaktadır. Ahşap, tuzlu karışım içeren konsantre solüsyonlara daldırılmaktadır. Bu işlemden sonra solüsyon ahşaba iyi nüfuz edebilmektedir. Borlu bileşikler kullanılarak yaş haldeki tomrukların korunması amacıyla uygulanan difüzyon yöntemi, düşük maliyetinden ötürü özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaygın bir şekilde kullanılmakta ve bunlarla ilgili geliştirilen standartlara göre ahşap koruma işlemi gerçekleştirilmektedir.

Ancak, BFCA ile tavsiye edilen % 30'luk konsantrasyonun sağlanabilmesi için birkaç hafta gibi uzun bir difüzyon süresi gerektiği için, ahşabın ıslak bir şekilde tutulması amacıyla bu işlem süresince kerestenin tarpolin altında sıkı sıkıya kapalı bir vaziyette bekletilmesi zorunluluğu vardır. Çünkü bor ve floridli bileşikleri içeren formülasyonlar oldukça yüksek bir akışkanlık özelliğine sahip olduklarından, depolama süresince yaş ağaç malzeme tarafından iyi nüfuz edilirler. Buna karşın, krom ve arsenik daha az bir düzeyde difüze olurlar ve özellikle ahşabın yüzeyine yakın alanlarda yığılırlar. Eğer ahşap rutubetli ortamda konuşturılırsa, bor ve florid yıkanma özellikleri nedeniyle malzemedен kolayca akarak uzaklaşabilmektedir [39].

3.2.2.2 CCB (Bakır/Krom/Bor)

CCA (Bakır/Krom/Arsenik) koruyucularıyla ilgili olarak, özellikle bunların içerdikleri arsenikin çevre temizliği ve insan sağlığı açısından ortaya çıkardığı olası zararlar ve ağaç malzeme liflerine hızla bağlanabilme özelliklerine rağmen geçirgenliği düşük ahşapların emprenyesinde karşılaşılan problemler nedeniyle pek çok eleştiri getirilmiştir. Bu

sorunların giderilmesi için; çeşitli bilimsel araştırmalar/denemeler yapılarak, suda çözünen çevre dostu yeni emprenye maddesi formülasyonları üzerinde çalışılmıştır. Yapılan bir çalışmaya göre, arseniğin bor ile değiştirilmesi ile oluşturulan CCB (Bakır/Krom/Bor) formülasyonu diğerlerine göre oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Ladin gibi geçirgenliği düşük ağaç malzemedeki CCB koruyucuların performansının yüksek olduğu, boratın sürekli difüzyonu sayesinde iyi bir nüfuzun sağlandığı belirlenmiştir. Buna karşın, düşük düzeydeki geçirimsizlik nedeniyle emprenye maddesinin sızma/yıkanma şeklinde akararak ahşaptan uzaklaşabileceği tespit edilmiştir [39].

3.2.2.3 Bakır ve Çinko Boratlar

Bor bileşiklerinin kullanımı açısından, yaygın olan diğer çözümlerden birisi de borat bağlama sistemlerinin geliştirilmesidir. Bu çerçevede, Amonyak/Bakır/Borat sistemleri ilk defa 1965’de kullanılmaya başlanmış ve 1978’de büyük ölçüde geliştirilmiştir. Ancak bu sistemler, muhtemelen ticari sebepler yüzünden, hiçbir zaman yoğun bir biçimde kullanılmamıştır. Bunun nedeni, emprenye işleminin son vakumlama evresi ile bundan sonraki evrelerde açığa çıkan amonyumun, yavaş bağlanması istenmeyen ve kontrol edilmesi zor olmasıdır. Bu problem, amonyumun buharlaşma özelliği ile bağlanan koruyucu sistemlere özgü bir problemdir.

Yapılan bir çalışmada, alternatif ve daha basit bir sistemde ise, borik asit ile bakır ya da çinko kullanılmaktadır. Bu karışımlarda ufak miktarda asetik asit buharlaşma yoluyla bağlanmaktadır. Karışım oranları alternatif boratlar elde etmek amacıyla ayarlanabilse dahi, sızıntıya karşı en iyi direnç fazla bakır ve çinko kullanıldığında elde edilmektedir [39].

3.2.2.4 Timbor

Boratlar, normal emprenye yöntemleriyle uygulanabilmekle beraber, en fazla etkiyi difüzyon yöntemiyle uygulandıklarında gösterebilmektedirler. Borik asit ve boraksın daha yüksek bir konsantrasyonun sağlanabilmesi için 1 ölçü borik aside karşılık 1.54 ölçü sodyum tetraborat dekahidrat kullanılarak oluşturulan karışımın kurutulmasıyla

Polybor® olarak da bilinen Timbor ürünü elde edilmektedir. Timbor; ahşap koruyucu olarak kullanıldığında, içeriğinde % 17,3 borik asit (H_3BO_3) değerinde bor içeren disodyum oktaborat tetrahidrat ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$) maddesi bulunmaktadır [39].

3.2.2.5 Diffusol

Timbor örneğinde olduğu gibi, yüksek borik asit eşdeğerliğine ve mükemmel çözünbilme kabiliyetine rağmen, ağaç malzemenin kalınlığıyla değişecek olan gerekli konsantrasyonları sağlamak için bu tür solüsyonları yine de ısıtmak gerekmektedir. Bu sayede, ahşabın enine kesit alanına bakılmaksızın bağlanma işlemi tüm yüzeylerde tamamen eşit dağılım ile gerçekleşebilecektir. Kalınlığın artması halinde hem solüsyon konsantrasyonu hem de sıcaklık değeri arttırılmalıdır. Örneğin; 25 mm kalınlık için % 20 ve 40°C ve 75 mm kalınlık için % 40 ve 57°C gerekmektedir. Timbor ile gerçekleştirilen difüzyon yöntemi, tüm dünyada en yaygın olarak kullanılan uygulama biçimi olmakla birlikte 25 mm kalınlığındaki ağaç malzemenin korunması için en az 4 hafta bekletme süresine ihtiyaç duyulması nedeniyle, işletmelere yüksek sermaye maliyeti ve faiz yükü getirdiğinden bu sistemin kullanımı pek çok ülkede artık durdurulmuştur. Ancak, sistem yine de dayanıksız tropik ağaçların işlenmesinde halen pek çok gelişmekte olan ülke için en iyi sistem olma özelliğini korumaktadır [39].

3.2.2.6 Timbor Rods - Boracal 20 - Boracal 40 - Trimetil Borat (TMB)

Sodyum oktaborat tetrahidrat; pencere çerçeveleri, kiriş ve kiriş uçları gibi ıslak dış duvarlarda bulunan yapı elemanları ile direk ve traverslere çakılmak suretiyle ahşap malzemenin ıslanmasına karşı bir koruyucu önlem olarak, Timbor Rods şeklinde de kullanılabilir.

Boracol 20 ve Boracol 40 ise, sırasıyla % 20 ile % 40 oranında disodyum oktaborat tetrahidrat içeren konsantre borat solüsyonlarıdır. Bunlar genellikle, Timbor Rods'un alternatifi olarak, ciddi mantar çürümesiyle karşı karşıya olan ağaç malzemede açılan deliklerin içerisine çakılarak genellikle tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Trimetil borat ise, buhar evresi işlem olarak uygulanabilen son derece uçucu bir bileşik olup normal sıvı işlemleri geçirmeyen ahşabın içine nüfuz edebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu işlemden sonra uygulanan buharlama işlemi ise, borik asidin ahşap içerisinde tutunmasını sağlamak üzere trimetil boratı hidrolize etmektedir [39].

3.2.2.7 Borester 7

Boratlar, özellikle Lyctus kemirici istilasına maruz kalan geniş yapraklı ağaç türlerinden elde edilmiş kerestelerin korunmasında kullanılmaktadır. Bunlar, düşük konsantrasyonlarda dahi etkili olabildikleri için daldırma ya da püskürtme yöntemiyle kolayca uygulanabilmektedir. Bu amaçla, örneğin Avustralya'da borik asit solüsyonları kullanılmaktadır.

Boratlar; alkalisi yüksek pH işlemlerinde daha etkili olmakla birlikte, borik asit ya da yüksek çözünürlüklü karışımlara kıyasla sodyum tetraborat daha güvenilirdir ve mantar pigmentlerine karşı da oldukça etkilidirler. Ancak, boratlar Penicillium ve Trichoderma gibi yüzeysel küflerde yetersiz kaldıklarından, bunların sodyum pentaklorfenat gibi diğer etkili toksiklerle birlikte kullanılması gerekmektedir. Borester 7 ve heksilen glikol biborat, borat esterleridir ve borik asidin organik solvent formüllerinde kullanılmasını sağlamaktadırlar [39].

3.2.2.8 Tanalith CBC – Celcure M

Tanalith CBC (Bakır/Krom/Bor) ve Celcure M, CCB (Bakır/Krom/Bor) ürünleri arasında diğerlerine kıyasla daha pahalıdır. Bunun başlıca sebebi, özellikle arsenik içeriği nedeniyle CCA (Bakır/Krom/Arsenik) tipi koruyucuların empenyede kullanımının tercih edilmediği ve diğer tiplerin özellikle tercih edildiği ülkelerde ahşap koruma uygulamalarını denetleyen yetkili makamların daha uzun bağlanma süresini istemeleridir. Bu türdeki CCB koruyucuları, yavaş bağlanmaları sayesinde Boucherie adı verilen yer değiştirme prensibine göre besi suyunu çıkarma yöntemiyle uygulanmaktadır [39].

3.2.2.9 Klorfenatlar

Tek başına ya da borat kombinasyonlarıyla kullanılan sodyum pentaklorofenat, renklenme tedavisi açısından bilinen en iyi emprenye maddesidir. Bunlar, ahşap koruyucu formüllerinde de bileşen olarak kullanılmaktadır. Örneğin; Wolman FCAP (Flor/Krom/Arsenik/Fenol) tuzlarının içerisinde kullanılan dinitrofenolün yerine kullanılabilirdiği gibi, bakır ya da çinko pentaklorfenatların depolandığı iki kademeli çeşitli tedavilere de temel teşkil etmektedir. Bu noktada, sodyum pentaklorofenat ve bakır sülfat solüsyonları bir organometalik bileşik olan bakır pentaklorofenatın ağaç malzemede birikmesini sağlamaktadır. Bakır pentakloropenat, KP Cuprinol ile diğer koruyucular içerisindeki aktif maddelerden biridir [39].

BÖLÜM 4

BORATLAR

Boratlar, bor içerikli doğanın oluşturduğu minerallerdendir. Bor elementi, doğada yalnız olarak bulunmaz ve genelde oksijen, hidrojen atomları ve metaller ile iz miktarda toprak, kaya ve su içerdiğinden diğer elementlerle de birleşerek borik asit ve *boratlar* denen inorganik tuzları oluştururlar [50]. Boratlar, üç ya da dört oksijen atomuna bağlanabilme özelliğine sahip olan bor atomunun oksijenle BO_3 ya da BO_4 yapılarını içeren gruplardır [51]. Her yıl milyonlarca ton borat madeninin çıkarılıp işlenmesi ve dünyaya dağıtılmasına rağmen yağmur, volkanik faaliyetler, yoğunlaşma ve diğer atmosferik hareketler gibi doğal kuvvetlerle gezegenimizde kullanılan ticari boratın en az iki katı yeniden oluşur. Bunun dışında bor endüstrisinin gücü, boratların bağ ve yapısal karakteristikleri tabiatında yatmaktadır.

Borun endüstride yaygın olarak kullanılmasının iki temel nedeni vardır. Birincisi; bor zararsızdır. Yüzyıllardır kullanılan boratların normal koşullarda kullanımında doğaya, insanlara ya da diğer canlılara zehirleyici etkisi yoktur. Son yıllarda bazı bölgelerde çıkarılan bor madeninin zararlı etkilerinden bahsedilse de bu hiçbir şekilde kanıtlanamamış ve her gün birebir bu işle uğraşan maden işçilerinde bile herhangi bir sağlık problemi görülmemiştir. İkinci neden ise; bor kullanışlıdır. Çevresel sağlık ve güvenlik avantajlarının yanı sıra doğada bol miktarda bulunması, ekonomik olması, performansı ve hiçbir şeyin borun yerini tutamayacağı uygulamaların varlığı ile bor oldukça kullanışlıdır [52].

Boratların yaptığı en önemli bileşikler; borat fosfatları, borat floridleri ve poliboratlardır. Bu borat bileşiklerinin sıra dışı fiziksel özelliklerinden en önemlileri ise ışık yayma ve lineer olmayan optik özellikleridir [51].

Benzersiz kimyasal özellikleri ve ekonomik olması boratların yaygın olarak kullanılmasını desteklemektedir. Günümüzde bor, çok çeşitli ürün ve proseslerde kullanılmaktadır. Fiberglas yalıtımı, tekstilde cam lifleri, detarjan ve ağartıcılar, emaye, sır ve tarım uygulamaları başlıca kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Boratlar ısı etkisi ve ısıl direci ile cam ve cam liflerinde temel dayanımı arttırıcıdır. Günlük yaşamdan kontakt lens solüsyonu, barbekü kömürü, fren hidroliği ve mutfak gereçlerinin tümü boratları içermektedir. Gelişmekte olan kullanım alanlarından çeşitli bitki zararlıları kontrolü, yalıtım ürünleri, gübre, ahşap koruyucu ve alev geciktiriciler için üleksit, kolemanit gibi minerallerin yanı sıra farklı bor bileşiklerinin kullanımı artmaktadır [5].

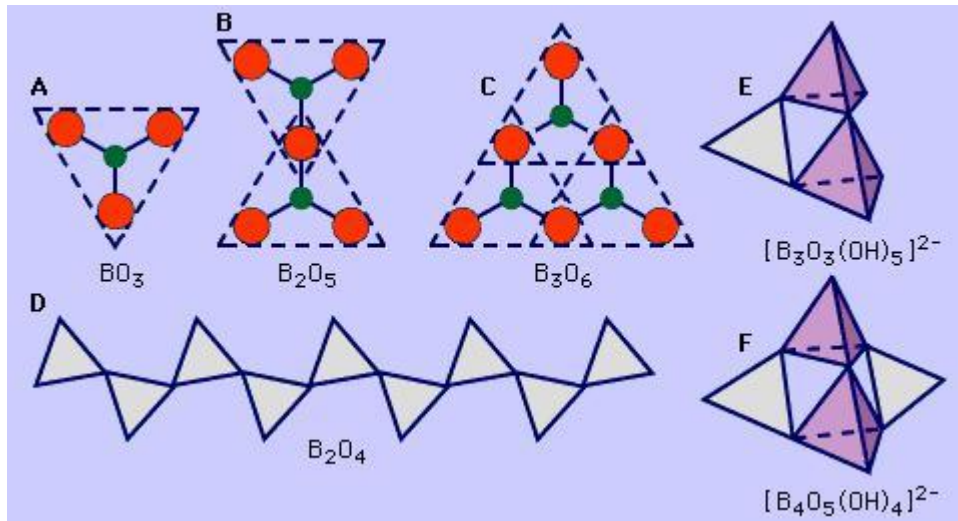
4.1 Boratların Oluşumu

Borat mineralleri doğada iki farklı mekanizmayla oluşabilmektedir. Bunlardan biri, başkalaşım geçirmiş karbonatça zengin kayaların ya da benzer bir şekilde derine gömülü çökelti yumrularının ısı ve basıncın etkisiyle dönüşümüyle oluşmaktadır. Bu oluşumda boratlar, yoğunlaşma evresi ya başkalaşım esnasında sıcak granitlerden oluşan bor içerikli buharın reaksiyonundan ya da buharlaşan boratların yeniden kristalleşmesiyle meydana gelmektedir.

Borat mineralleri, diğer oluşum mekanizması volkanik hareketler sonucu su geçirmez havzalarda oluşan borat içerikli çözeltilerden ticari olarak daha değerli olan bileşenlerin elde edildiği süreçleri içermektedir. Meydana gelen buharlaşma sonucu bu çözeltide, borat minerallerinin toprak alkali ve sulu alkalileri çökelti oluşturmaktadır. Oluşan çökeltinin daha derinlere gömülmesiyle meydana gelen borat yataklarında, sıcaklık ile basınç etkenlerine bağlı olarak tabakalaşmış borat bileşenleri kristalleşmektedir. Boratın çökerek oluşması için gereken doğal buharlaşmayı izleyen ikinci buharlaştırma işlemi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmediğinden laboratuvar koşullarında da kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Alkali borat çözeltilerine magnezyum, kalsiyum gibi metal iyonlarının eklenmesiyle çeşitli doğal metal borat bileşikleri meydana gelmektedir [52].

4.2 Boratların Kimyasal ve Yapısal Özellikleri

Borat mineral yapılarını, köşelerine oksijen ya da hidroksil gruplarının yerleşmiş olduğu bor merkezli üç yüzlü BO_3 ya da dört yüzlü BO_4 grupları oluşturmaktadır [53]. Bu yapılarda hidroksil grupları ya da kristal suyu olarak, B-OH grupları ve boşluklarda H_2O molekülleri bulunmaktadır. Hidroksilli boratların çoklu anyonlarında iki bor ile paylaşılan oksijenlere bir proton eklenmekte ve bunlar hidroksil gruplarını oluşturmaktadır [54]. Bu B-O üç yüzlüleri ve dört yüzlüleri köşe paylaşarak çoklu çekirdek yapısındaki anyonları oluşturup aynı yapıda bulunduğu, tek oksijen paylaşımıyla ya da hidroksil grubu içeren metal iyonlarıyla bağlanarak ileri bor-oksijen ağ yapılarını meydana getirebilmektedir [55]. Böylece bu gruplar birbirlerine bağlı olmayan çok yüzlü birimler veya polimerleşerek sonlu/sonsuz yumaklar, zincirler, sonsuz düzlemler veya çerçeveler oluşturmaktadır [56]. Borun, borat çoklu anyonları oluşturmak üzere olası bağlanma türleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Dört yüzlü grup kompleksinin oluşumu nadir olup bu durum, boraks mineralinde görülmektedir.



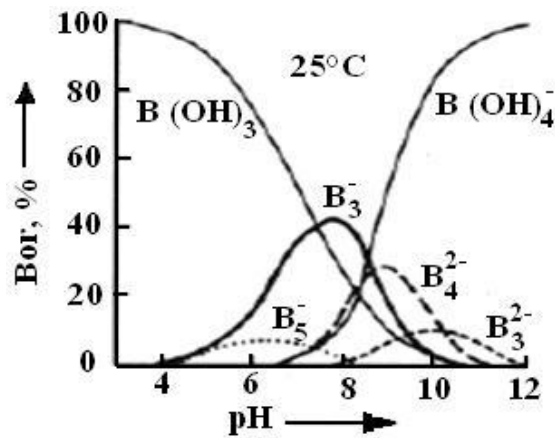
Şekil 4.1 Olası bor bağlanma şekilleri (A) BO_3 üç yüzlüsü, (B,C) çoklu gruplar, (D) borat zincirleri, (E) üç yüzlü ve (F) dört yüzlü grup kompleksleri [52]

Boratlar oluşan bu çoklu anyonlarda bir molekül su bırakıp çeşitli biçimlerde birleşerek değişik bor minerallerini meydana getirmektedir. Herhangi bir mineralde, mineralin oluştuğu sıcaklık ve basınçta bor-oksijen kompleksinin boyutu artmaktadır [52]. Kristal

yapılarda ve çözeltilerde bor yapısal birim olarak diborat, triborat, tetraborat gibi poliborat anyonları halinde bulunmaktadır [55].

4.2.1 Boratların Çözünürlüğü

Seyreltik borat çözeltileri yalnızca monomerik borat türleri içermekte, 0,1 M derişiminin altındaki seyreltik borik asit çözeltileri monomerik borik asit molekülleri $B(OH)_3$, metaborat çözeltileri ise monomerik metaborat iyonları, $B(OH)_4^-$ içermektedir. Borik asit ve metaborat tuzlarının karışımı olan çözeltiler ise $B(OH)_3$ molekülleri ve $B(OH)_4^-$ iyonları içermektedir. Polimerik borat anyonları daha derişik borat çözeltilerinde oluşmakta, bu derişik çözeltiler $B(OH)_4^-$ iyonları ve $B(OH)_3$ molekülleri haricinde B_3O_3 , $(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, $B_5O_6(OH)_4^-$ ve $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ polianyonlarını da içermektedir. Bu polianyon türlerinin hepsi hızlı dinamik dengededir ve dağılımları Na_2O/B_2O_3 mol oranına, sıcaklığa, borat konsantrasyonuna bağlıdır ve özellikle katyon içeriğinden bağımsızdır [57]. Şekil 4.2'de sulu borat çözeltilerinde çeşitli bor anyonlarının pH değeri ile değışimi verilmiştir.



Şekil 4.2 Sulu borat çözeltilerinde çeşitli bor anyonlarının pH değeri ile değışimi çözeltideki bor bileşiklerinin pH ve % bor oranı ile değışimi [57]

Burada; B_3^- : $B_3O_3(OH)_4^-$, B_3^{2-} : $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, B_5^- : $B_5O_6(OH)_4^-$, B_4^{2-} : $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ü ifade etmektedir.

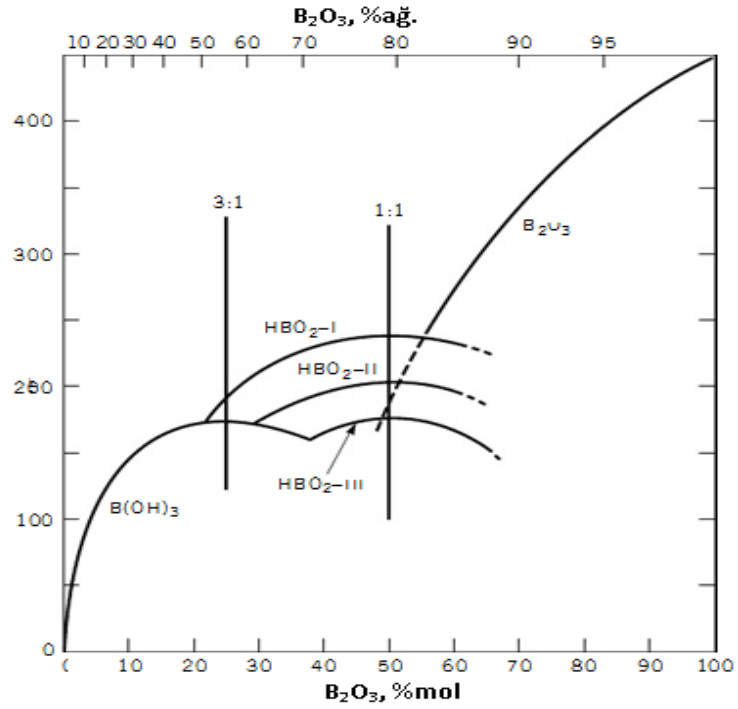
Temel borat yapılarından borik asit, H_3BO_3 , $B(OH)_3$, $B_2O_3 \cdot H_2O$ olarak formüle edilebilmektedir. Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla hızla artmaktadır. Borik asidin suda çözünürlüğü Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.1 Borik asitin sulu çözeltileri [58]

Sıcaklık, °C	B(OH) ₃ , % ağ.	Sıcaklık, °C	B(OH) ₃ , % ağ.
-0.76 ^a	2.47	60	12.97
0	2.52	70	15.75
10	3.49	80	19.10
20	4.72	90	23.27
30	6.23	100	27.53
40	8.08	103,3 ^b	29.27
50	10.27		

^a erime noktası

^b kaynama noktası



Şekil 4.3 H₂O - B₂O₃ sisteminin çözünürlük eğrileri [5]

Borik asit, borik asit kompleksleri oluşturarak birçok organik çözücüde de çözünmektedir. Çizelge 4.2'de boratların çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü verilmiştir.

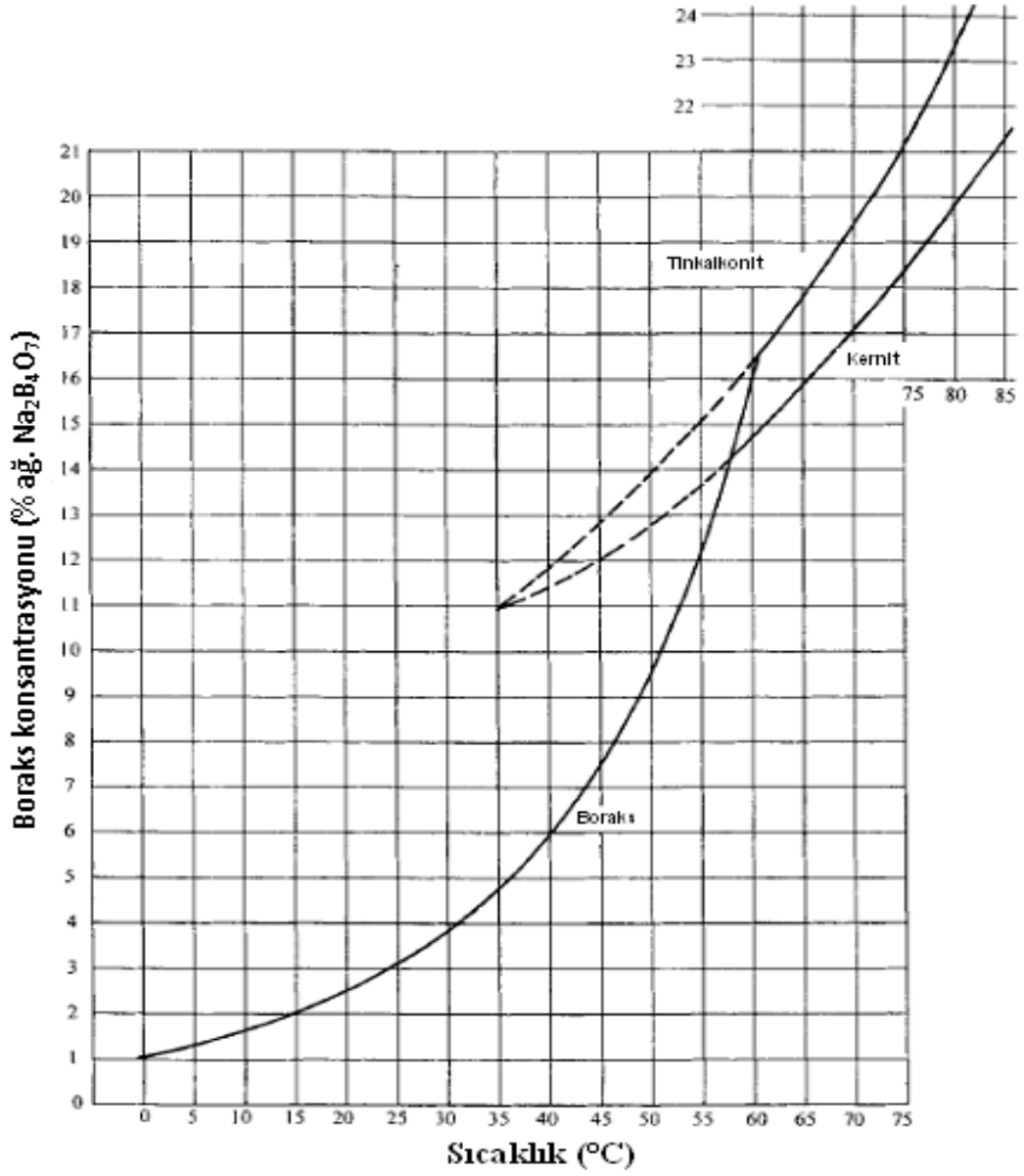
Çizelge 4.2 Boratların çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü (% ağı., 25°C) [21]

Çözücü	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	H ₃ BO ₃
Gliserol, % 99	51.6	43.58	22.2
Gliserol, % 98.5	52.6		18.2
Gliserol	50.26		
Etilen glikol	43.02	36.58	
Propilen glikol	28.8		
Dietilen glikol	18.65	14.91	
Metanol	5.4 ^a		20.2
Etanol, % 50	0.38	0.29	
Propanol			7.18
İzobutanol			5.26
Aseton	0.64		0.6
Etil asetat	0.14		

^a36°C

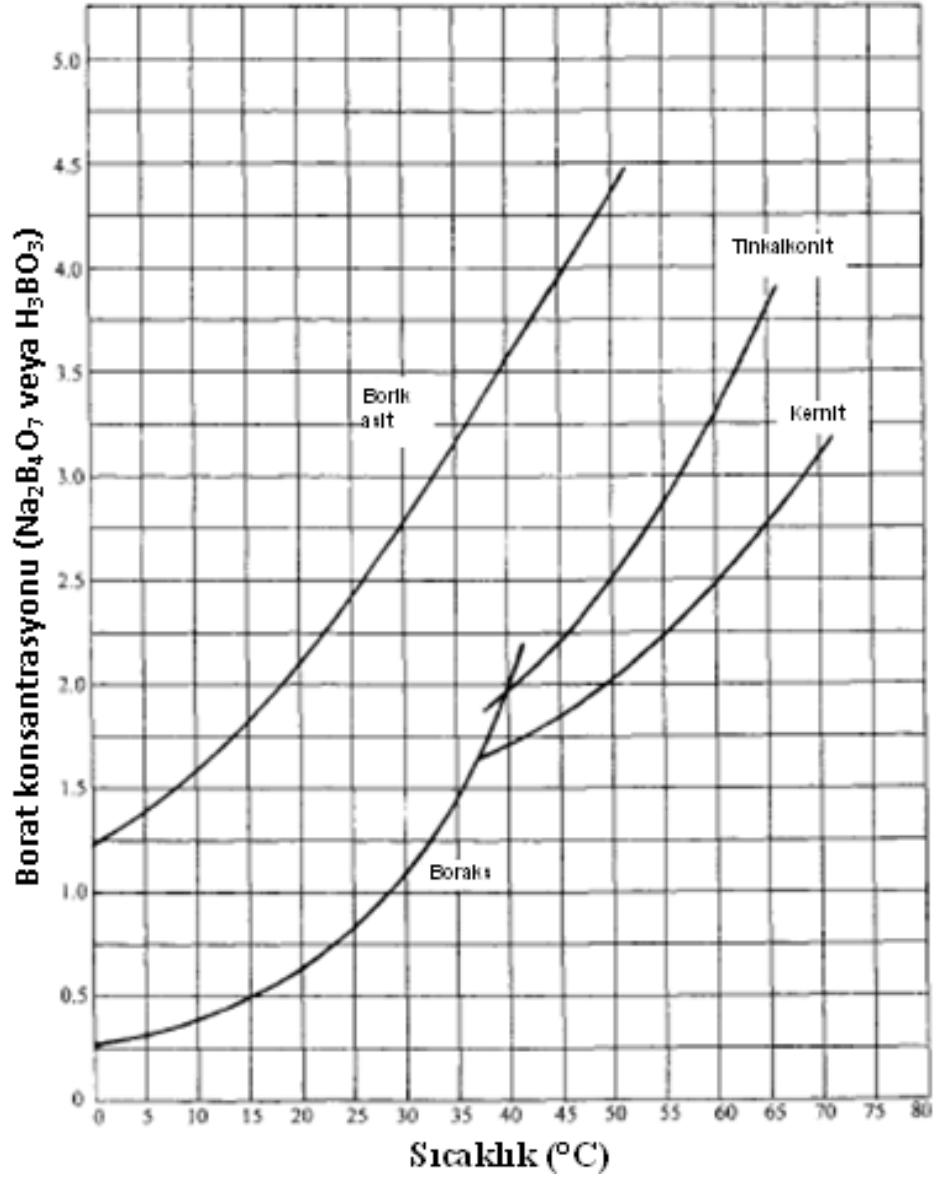
İnorganik tuzların varlığı borik asidin çözünürlüğünü arttırma ya da azaltma yönünde etkilemektedir. Potasyum klorür ya da nitrat, potasyum ya da sodyum sülfat, borik asit çözünürlüğünü arttırmakta, lityum ve sodyum klorürler ise düşürmektedir. Temel anyonlar ve diğer nükleofiller, boratlar ve florürler, borik asit çözünürlüğünü polianyon oluşturarak oldukça arttırmaktadır [5].

Her borat türünün çözünürlüğü normal olarak sıcaklıktan etkilenmekte ve bunların çözünürlüğü çözeltilerde diğer tuzların varlığı ile sıcaklığın artmasıyla artmaktadır [21]. Şekil 4.4'te boraksın suda çözünürlüğü, Şekil 4.5'te borik asit ve sodyum boratların doygun sodyum klorür çözeltilisinde çözünürlüğü verilmiştir.



Şekil 4.4 Boraks çözünürlüğü [21]

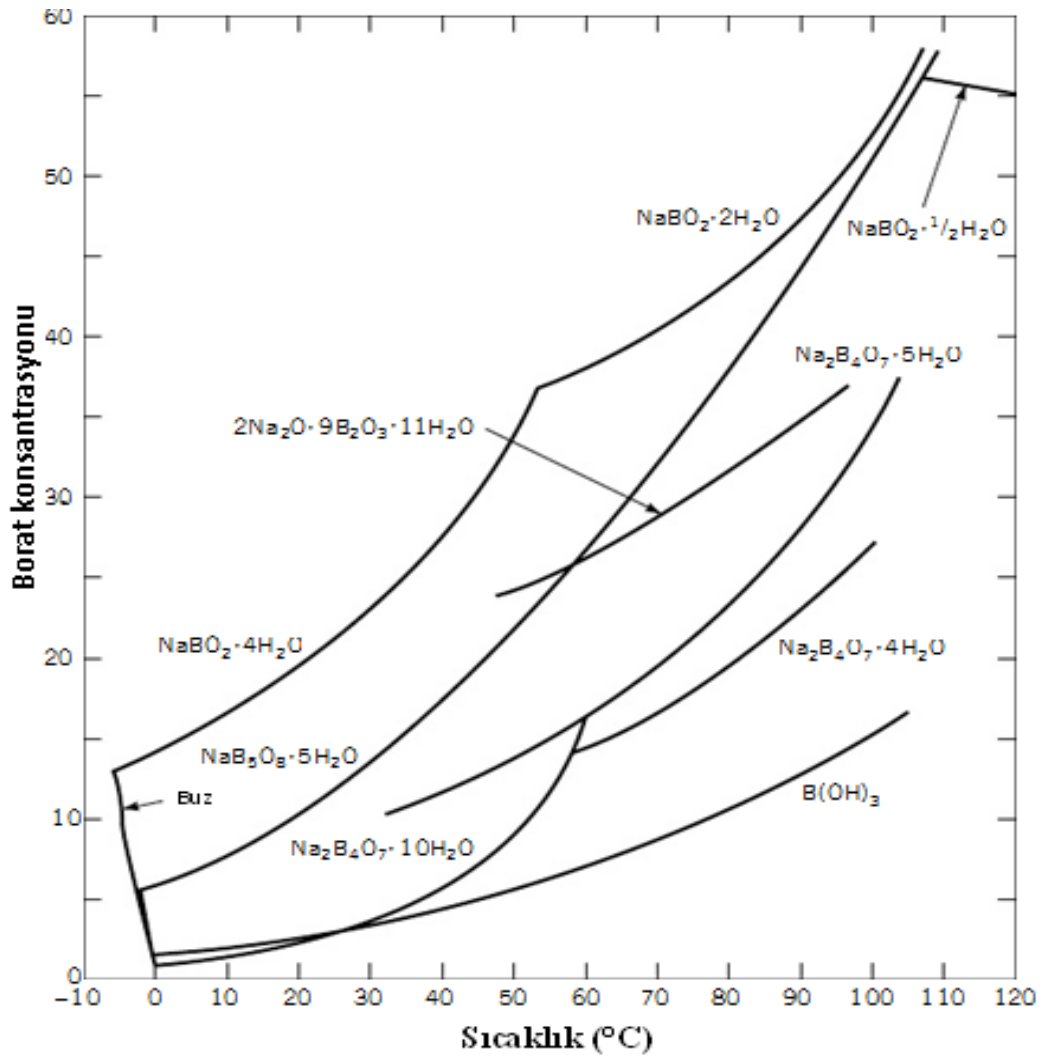
Borat çözeltilerinde hangi iyonların bulunduğunu saptamak için birçok laboratuvar çalışması, borik asitin sodyum hidroksit titrasyonu, iletkenlik, donma noktası düşürme, pH saptaması, iyon değiştirici ya da şelatlaşma reaksiyonları, alkol ve diol dağılımı ve diğer indikatörlere başvurularak yapılmıştır. Buna ek olarak, pH, çözelti derişimi, katyon varlığı gibi birçok faktör var olan borat iyonlarını etkilemektedir [59].



Şekil 4.5 Doymun sodyum klorür ortamında borik asit ve sodyum boratların çözünürlüğü [21]

Metal tuzlarının özellikle alkali toprak metalleri ve/veya halojenürlerin varlığı, poliborat oluşumunu desteklemektedir. Bu durum bor-oksijen etkileşimini artırma ya da çözücü suyun aktivitesini değiştirmesiyle sonuçlanmaktadır. Poliborat oluşumu borik asit ve sodyum boratların çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmaktadır. Doymun borik asit çözeltisine boraks ya da doymun boraks çözeltisine borik asit eklenmesiyle çözeltideki borat ağırlık yüzdesi artmakta ve polimerizasyon, katı faz ile dengedeki $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ konsantrasyonlarının azalmasına böylece daha fazla boratın çözünmesine neden olmaktadır [5].

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık eğrileri Şekil 4.6 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.6 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık eğrileri [5]

Boraks penta ve dekahidratların çözünürlük eğrileri 60.6 ve 60.8°C 'de kesişmektedir. Bu durumda dekahidratın bu sıcaklık üzerindeki doymuş çözeltiye eklenmesiyle, pentahidrat kristalizasyonu ile çözünme ve bu sıcaklığın altında tersinme gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık sodyum sülfat, sodyum klorür gibi çözünürlük arttıran inorganik tuz çözeltilerinde ve bazı organik çözeltilerinde düşmektedir [5]

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklarda sodyum boratların çözünürlüğü [5]

Bileşik	Çözünürlük, % ağı., °C											
	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5.77	7.90	10.6	12.2	13.7	17.5	21.7	26.8	32.2	38.1	44.3	51.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.18	1.76	2.58	3.1	3.85	6.0	9.55	15.9				
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$								16.4	19.4	23.3	28.3	34.6
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$								14.8	17.1	19.8	23.3	28.2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.5	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9	34.1					
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$								38.3	40.7	43.7	47.4	52.4

Ticari ismiyle Polybor[®] olarak bilinen amorf yapıdaki sodyum borat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, yüksek sıcaklık gerektirmeden, oda sıcaklığında hızla çözünebilmekte, yüksek sıcaklıklarda kristal boratların hızla çözünmesiyle de viskoz doygun çözeltiler oluşturmaktadır. Boraks ve polybor ürününün çözünürlükleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Polybor ürününün ve boraksın çözünürlüklerinin karşılaştırılması [5]

Sıcaklık, °C	Çözünürlük, Polybor, % ağı.	Konsantrasyon, doygun çözeltide B_2O_3 , % ağı.	
		Polybor	Boraks
0	2.4	1.6	0.7
10	4.5	3.0	1.1
20	9.5	6.3	1.7
30	21.9	14.5	2.6
40	27.8	18.4	4.1
50	32.0	21.2	6.5
60	35.0	23.2	11.1
75	39.3	26.0	14.7
94	45.3	30.0	21.0

4.2.2 Bor Faz Kimyası

Boratların kimyasal fazları yapısal değişimleri nedeniyle alışılmışın dışındadır. Borik asit çözeltisine $[(B(OH)_3), H_3BO_3]$ NaOH eklenmesi ile borik asitin çözünürlük eğrisi başlar ama pH yükseldikçe yüksek çözünürlüğü nedeniyle sodyum pentaborat $[(B_5O_6OH)_4]^-$, $Na_2B_{10}O_{16}$), oluşmaktadır. Daha sonra 7-10 pH aralığında daha az çözünürlüğe sahip olan sodyum tetraborat $[(B_4O_5OH)_4]^-$, $Na_2B_4O_7$), daha sonra da izleyen pH 10 üzerindeki aralıkta ise çok daha yüksek çözünürlükle sodyum metaborat $[(B(OH)_4]^-$) oluşmaktadır. Bunun anlamı doğada bulunan pH değerinin üstündeki değerlerde dört bileşik vardır ve borat çözünürlük eğrisinde (çeşitli hidratları, Suhr's ve Auger's boratları hariç) ikiden fazla maksimum nokta yer almaktadır. Fakat yalnızca daha az çözünen yapılardan borik asit ve boraks genel minerallerdir.

Kristalizasyon teorisi, oluşan bir çözelti içindeki molekül dizileri ve çözeltinin doygunluğa ulaşmasıyla bunların birbirine tutunduğunu belirtmektedir. Doygunlukta, dizi sayılarının çarpışma olasılığı ile bazıları, kararlı katı faz oluşturabilecek ya da başka bir deyişle, çekirdekleşecek ve sonra kendi kendine ya da başka bir katı yüzeyde gelişecek düzeye ulaşmaktadır. Eğer doygunlukta diğer çekirdekçik, daha büyük kristal ya da uyumlu bir yüzey var ise olası çarpışmalar, bazılarının kısmen kafes yapısına girip hidrojen bağı ile bağlanmasına ve kristal gelişiminin başlamasına neden olmaktadır. Alıcı grupları yüzey alanının artması, çekirdeklenme ve gelişim için gerekli olan aşırı doygunluğun azalmasına ve daha geniş kristallerin oluşmasına neden olmaktadır.

Elbette diğer gruplar bazen de olsa kristal yüzeyiyle çarpışabilir ve kısmen tutunanabilir ve kristal örgüye uyum sağlayarak oraya yerleşebilmektedir. Fakat bu tip kristal gelişim olasılığı oldukça azdır. Daha sonra, dış yüzey, çatlak ve köşelerdeki boratların aşırı yavaş hareketleriyle, çekirdeğe tutunarak yapının değişimiyle daha karmaşık moleküllerin oluşumu ve böylece çok farklı minerallerin oluşumu daha olasıdır. Bu çözeltiler orijinal maden çözeltilerine göre çok farklı ortak iyonlar, konsantrasyon ve pH'a sahip olmaktadır.

Borat bileşiklerinin çözültide aşırı doygunluğunun oluşumu, daha kompleks ve kararlı halka yapılarda boratların oluşumu için daha küçük grupların gerekli çarpışma olasılığı ve artan konsantrasyon ile mümkündür.

Katyonlar hidrojenle yer değiştirerek yüksek sıcaklıklarda OH gruplarına dönüşebilmektedir. Hidrojen bağı özellikle hidratlar, çiftli tuzlar ve polimerleri oluşturan boratlarda kuvvetlidir. Bazı tekli ve ikili boratlar hariç B-O grupları, elektronların halka etrafında rezonans oluşumunu sağlayarak birli ya da çoklu halkalı yapılar oluşturmakta ve bağları kuvvetlendirmektedir [21].

Tüm boratlarda hidrojen bağı (Van der Waals etkileşiminden daha zayıf) kısmen güçlüdür. Bu bağı, izole, zincir ve yaprak borat yapılarının, bunun yanında çifte tuzların ve hidrasyon suyunun bir arada tutunmalarını sağlayan kuvvettir. Ayrıca bu kuvvet ayrılırken halkaların kararlı olmasını ve dehidrasyon sırasında sudaki OH⁻ ve H⁺ gruplarının kararlı kalmalarını böylece daha kompleks yapıların oluşumunu sağlamaktadır. Oluşum çevreleri bazı boratların oluşumunu ve yapılarının açıklanmasını sağlamaktadır. Örneğin, Teepelite'te NaCl.Na[B(OH)₄], bulunan doygun NaCl, yüksek pH (10-11 metaborat şartları) Searles Gölü'ndeki oluşum çevresi tarafından desteklenmektedir.

Borasit [MgCl.Mg₂(B₇O₁₃)] ve analogları konsantre MgCl₂ deniz, okyanus sularında magnezyumun oluşum kayaçlarındaki katyonlarla yer değiştirdiğinin göstergesidir. MgCl₂'ün yüksek konsantrasyonlarda bulunması (ya da CaCl₂>% 26) çözünürlüğü daha az olan borasitlerin oluşumunu desteklemektedir. Susuz ve az sulu boratlar, yüksek sıcaklıklarda (belki yerin derinliklerinde) ve/veya doygun ortamlarda oluşmaktadır. Pek çok durumda ikincil boratların uzun alıkonma zamanları boyunca dönüşüm sonucu oluşumu, kolemanitin priceite, gowerite, ve ginorite dönüşümü gibi kompleks polimer yapıları meydana getirmektedir.

Birçok organik bileşik ve özellikle OH ya da benzer grupların eklenmesiyle ile borat halka yapıları mineral olarak değil sentetik yapılar oluşturabilmektedir. Eğer borat seyreltik çözültide ilk olarak borik asite dönüşmüş ise, poliol reaksiyonu o kadar

kuvvetli olmaktadır ki üç bağı bor yapısının dört bağı iyonu değişimi gibi bir hidrojen iyonu açığa çıkmaktadır.

4.2.3 Boratların Kristal Yapısı

Tüm boratlar üç ya da dört yüzlü B-O yapılarını içermektedir. Bor +3 değerlidir ve dörtlü bağlanmada negatif yüklü olmakta ve katyon arayışına girmektedir. Bu da yapılarının daha kararlı olmasını sağlamaktadır [21].

Sulu boratların kristal yapısı hakkında dört kural yazılabilmektedir:

- ✓ Bor, ya üç oksijen ekleyerek üçlü ya da dört oksijen ekleyerek dörtlü oluşturmakta,
- ✓ Polinükleer anyonlar, bor-oksijen üçlü ve dörtlülerin sadece köşelerini, düşük ile orta derecelerde yoğun negatif şarj yüklü ayrılmış bir grup oluşturacak şekilde ortaklaşa paylaşmakta,
- ✓ Sulu boratların poliiyonlarındaki iki bor tarafından paylaşılabilen oksijenler bünyelerine her zaman proton bağlayarak hidroksil grupları şeklinde gözlenmekte,
- ✓ Ayrılmış gruplar parçalanıp dışarı su atarak çeşitli şekillerde polimerize olmaktadır.

Dördüncü kuralın bir sonucu olarak deneyimler çok yüklü grupların ya çapraz ya da çift olarak bağlanmış şekilde sonsuz zincirler oluşturarak polimerize olabileceğini fakat bu iki sınır arasındaki derecede polimerize olmayacağını göstermektedir [60].

Borat bileşikleri, metaborat anyonu $[B(OH)_4]^-$ gibi bir bor oksoanyonunu içeren, sodyum, gibi katyonikler ile kombine olan tipik iyonik karakterdedir. Örneğin, sodyum metaborat $Na^+[B(OH)_4]^-$ ve $Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O$ olarak ya da kararlı oksit formülü $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ olarak yazılmaktadır.

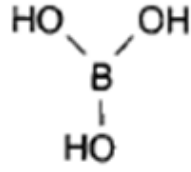
Çizelge 4.5' te tek değerlikli katyonlar (M^+ ile simgelenmiştir) ile kombine olan bileşikler için kararlı oksit ve yapısal formülü içeren bilinen borat anyonlarının listesi verilmiştir [56].

Çizelge 4.5 Borat anyonları ve yapıları [5], [21], [55], [56]

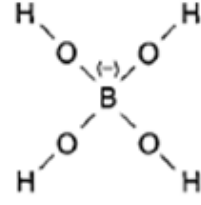
Bor oksianyonu	Bulunduğu mineral	Genel adı	M ⁺ katyonu ile kombine olan yapısal formül	Kararlı oksit formül
B(OH) ₃	sassolit, borik asit	monoborat	-	B ₂ O ₃ .3H ₂ O
[B(OH) ₄] ⁻	teepelite	metaborat	M[B(OH) ₄]	M ₂ O.B ₂ O ₃ .4H ₂ O
[B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻	ameghinite	triborat	M[B ₃ O ₃ (OH) ₄]	M ₂ O.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O
[B ₃ O ₃ (OH) ₅] ²⁻	İnderit, iyonit, meyerhofferite, kurnakovit	triborat	M ₂ [B ₃ O ₃ (OH) ₅]	2M ₂ O.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O
[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	boraks tinkalkonit,	tetraborat	M ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]	M ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O
[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	sporgite	pentaborat	M [B ₅ O ₆ (OH) ₄]	M ₂ O.5B ₂ O ₃ .4H ₂ O
[B ₆ O ₇ (OH) ₆] ²⁻		hegzaborat	M ₂ [B ₆ O ₇ (OH) ₆]	M ₂ O.3B ₂ O ₃ .3H ₂ O

Bu oksoanyonların kimyasal yapıları birbirinden farklıdır. Örneğin, tetraborat anyonu sekiz üyeli B-O halkasına köprülü iken metaborat anyonu dörtyüzlü yapıda, triborat anyonu altı üyeli B-O halkasına (boroksil iyonu da denir), pentaborat anyonu (genel bor atomu ve üç oksijen bir borat anyonunun paylaştığı) üç B-O halkasını içeren hegzaborat anyonunun paylaştığı iki tane altı üyeli B-O halkası içermektedir [56]. Bazı borat anyonlarının yapısı Şekil 4.7’de verilmiştir.

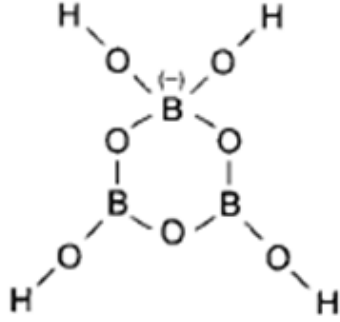
Doğal mineral ve sentetik borat bileşiklerinin oluşumunda, bor anyonları, ya izole halde (bor oksoanyonlarına yalnızca hidrojen bağlarıyla bağlı, bor köprüleriyle değil) ya da alternatif olarak bor-oksijen direkt olarak, sonsuz zincirler, yapraklar, üç boyutlu ağ yağlar olarak bağlıdır. Genelde, bor mineralleri ya da sentetik bor bileşikleri birden altıya kadar değişen atom sayıları içeren izole bor oksoanyonları içermektedir [56].



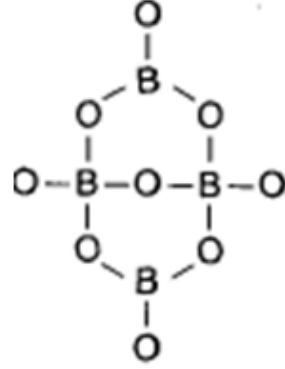
(a)



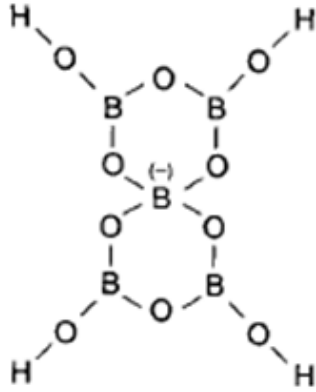
(b)



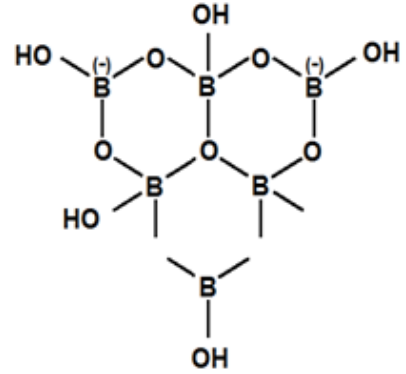
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.7 Borat anyonlarının yapıları a) monoborat, b) metaborat, c) triborat, d) tetraborat, e) pentaborat, f) heksaborat [5], [21] [56]

Sıcaklık gibi basit değişkenler, boratların yapısını değiştirebilmektedir. Susuz boraks ağ yapısındadır. Tinkalkonit ise boraksla aynı yapıda olup daha yüksek sıcaklığa bağlı olarak daha az su molekülüne sahiptir. Bu nedenle boraks çözeltilerinden kristalize

etmek daha kolaydır ve bu boraksın katı faz dehidrasyonu ile oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kernite dönüşüm, kristalize olmak için daha çok zamana ihtiyaç duymakta ve doğada daha uzun alıkonma süresiyle sıcak çözeltilerde yalnızca boraks minerali oluşmaktadır. Na-boratların, izole formdan zincirlere, oradan yapraklara, dimer yapraklara farklılaşması, boratların dehidrasyon basamaklarıdır.

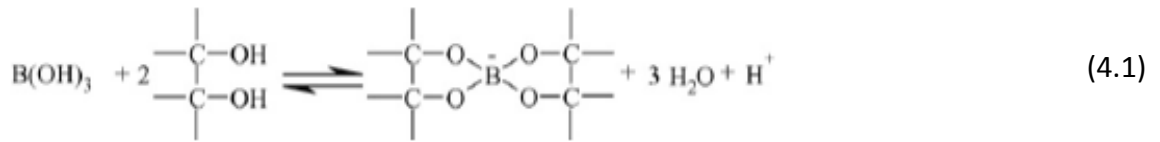
Borat kristal yapıları, her çözelti bileşimi ve sıcaklığında farklı yapıların en kararlı hal olmasının nedeni hakkında bilgi vermektedir. Geniş maden yataklarının birçoğunda ilk olarak çok seyreltik, sıcak kalsiyum-bor sularından ilk kristalize olan kolemanittir. Kolemanit, en basit ve en küçük halka yapılı divalent oluşuyla, güçlü elektron yapısı salınımına sahip triborattır. Çözeltide iyonların olası hareketleri ile pozitif divalent kalsiyum genellikle iki negatif monovalent borat tetrahidratları etkileyecek ve sonra doğal üçlü borat iyonları kararlı halka yapıları oluşturmak için gruplaşacaktır. Biraz daha yüksek sıcaklıklar orta su kayıplarına neden olacak, böylece halkaların zincirler gibi bir araya gelerek çok düşük değerdeki çözünürlüğünden dolayı kristalleşecek olan kolemaniti oluşumu gerçekleştirecektir. Çözelti derişimi arttıkça artan iyon sayısı, seyreltik iyonların gerektiği kadar gruplaşarak, artan sayıda karmaşık zincirler oluşturmasını sağlayacaktır. Orta ve yüksek konsantrasyonda sodyum ve bir miktar kalsiyum ile meydana gelecek yapı üleksitin uç uca halkalarını oluşturacaktır. Sodyum, kalsiyumun bu trivalent gruplaşmada kararlı hale gelmesini sağlayacak ve potansiyel kolemanit halkalarının arasına girecektir. Sonuçta, bor konsantre hale geldiğinde az kalsiyum ve üçüncü en basit yapı boraksın arka arkaya halka yapısını oluşturacaktır.

Boratların polimerizasyon mekanizması sıcaklığın artmasıyla hareketliliğin artması sonucu moleküllerden suyun uzaklaşması (borakstan $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].5\text{H}_2\text{O}$ kernite $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2].3\text{H}_2\text{O}$ dönüşüm gibi) şeklindedir. İlk olarak, halkalardan birindeki bir bağ, yakındaki OH grubundan bir hidrojen ile hidroksil grubunun birleşmesiyle su oluşturmak üzere ayrılmaktadır. Ayrılan halkadan oluşan ayrık bağ ve OH grubu ve benzer biçimde ayrılmış ikinci boraks molekülü sonra polimerik zincir yapıları oluşturmak üzere hemen birleşmektedir. Böylece kernit, dört H_2O molekülü (boraksta on su molekülü) kristalize olunca hidrojen bağı ile serbestçe bağlanmaktadır. Yapraklar ve ağlar da benzer şekilde oluşmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda açığa çıkan hidrasyon

suyu, inorganik kristaller gibi azalmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ve/veya çözelti derişiminde değişiklerde (sıklıkla seyrelme) molekülden daha fazla bağın ayrılması ile su içeriğinin azalması ve çoklu halka yapılarının oluşması gerçekleşebilmektedir. Çok yüksek sıcaklıklarda, bazı OH gruplarından hidrojen ayrılabilir [21].

4.2.4 Borat Analizleri

Boratlar polioller içeren mannitol gibi kimyasal bileşiklerle reaksiyona girerek nötr pH ortamında anyonik kompleksler oluşturmaktadır. Dioldeki –OH grupları, dört sulu boratın yapısal parametrelerine uygun biçimde eşleştğinde, kuvvetli bir kompleks oluşmaktadır. Borat esterleri, denklige bağlı farklı pH değerlerinde oluşmakta ve çözünmektedir. Kompleks oluşum sürecinde asidik protonların salınımına bağlı olarak reaksiyonun tersinmesiyle pH değeri düşüşü gözlenmektedir. Bu nedenle, kararlı kompleksler elde etmek için pH düşüşünün engellenmesi gerekmektedir. Poliollerin eklenmesine bağlı oluşan asidifikasyon miktarı, borat ester oluşumu ile orantılıdır. Örneğin; borat, mannitolün tamamen iki molekülü ile (4.1) denklige göre kompleks oluşturmaktadır [61].



Böylece mannitol gibi uygun bir poliollerin eklenmesiyle seyreltik NaOH titrasyonu borat konsantrasyonu tayininde analitik bir yöntem haline almaktadır.

Borik asidin oldukça zayıf bir asit olması nedeniyle direkt alkali titrasyonu ile tayin edilememektedir. Bu nedenle borik asit, gliserol ya da mannitol gibi poliollerin eklenmesiyle ester kompleksleri oluşması sonucu daha güçlü bir asit haline dönüştürülerek titre edilmektedir. Analizde, borik asit örneği ilk olarak sıcak suda çözünmekte ve karbondioksitin uzaklaştırılması amacıyla kaynatılmaktadır. Daha sonra mannitol eklenip fenolftalein indikatör varlığında sodyum hidroksit, çözeltisi ile titre edilmektedir. Sonuçta, borat içeriği NaOH çözeltisi hacmi ve normalitesinden hesaplanmaktadır [62].

Alkali ve diğerk metal boratlarda B_2O_3 ve metal içeriği, M_2O içeriği tayinleri için bileşik önce suda çözülmektedir. Daha sonra bileşik, seyreltik hidroklorik asit çözeltisinde çözünerek M_2O içeriği, mannitol aşırısı ile kompleks oluşturan boratların seyreltik NaOH çözeltisi ile titrasyonu sonucu ile de B_2O_3 içeriği saptanmaktadır [5].

4.3 Metal Boratlar

Hem mineral hem de sentetik formlardaki sadece oksijene bağlı metal boratlar sayısızdır ve birçoğu yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır. Sentetik metal boratların ve kristal minerallerin çeşitli ve karmaşık yapılarının oluşturduğu üçlü ve dörtlü bor oksijen blokları kristal metal borat yapılarını oluşturmaktadır. Borat anyonlarının polimerizasyonunda su açığa çıkmasıyla zincir hatta tabaka ve üç boyutlu ağlar şeklinde yapılar oluşmaktadır. Bunun yanı sıra borat anyonlarının metal katyonlarıyla karmaşık yollarla etkileşimi esnasında yapıların bütünleşmesinde, gelişmiş hidrojen bağları rol oynamaktadır. Yapay metal boratların çoğu yapısal olarak; ayrılmış çoklu borat iyonları ya da karmaşık çoklu borat halkaları, zincirleri, tabakaları ya da ağları içeren minerallere benzerler. Bununla birlikte, son zamanlarda, borat mineralleri için geliştirilen yapı kararlılık teorileri, tutarlı bir şekilde yapay boratlara uygulanamaz. Katyonların borat bileşiklerindeki borat yapısal birimlerini nasıl yönettiğini anlamak, yararlı özelliklere sahip olan metal boratlar için yapay stratejilerin gelişimine temel olmaktadır. Boraks ve kolemanit, çinko, magnezyum, bakır gibi metal boratların üretiminde kullanılan iki önemli doğal mineraldir [56].

Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri aşağıda verilmiştir.

* Sulu boratlarda, protonlar ilk önce serbest O^{2-} iyonlarını serbest OH^- iyonlarına dönüştürmektedir. Arta kalan protonlar borat iyonunda dört yüzlü ve üç yüzlü düzlemlerdeki oksijen atomları tarafından kullanılmakta, daha sonra ilave edilen protonlar ise serbest OH^- iyonlarını suya dönüştürmektedir.

* Sulu ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollarla polimerize edilebilmekte; bu işlem çoklu anyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla meydana getirilebilmektedir.

* Kompleks borat çoklu anyonları tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilmektedir.

* İzole edilmiş $B(OH)_3$ grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında mevcuttur [10], [55].

Mevcut katyon, sıcaklık ve pH değerine bağlı olarak çeşitli sulu poliboratlar doygun katı fazlar halinde oluşabilmektedir. Çözeltide poliborat anyon yapılarının varlığı ile ilişkili bazı kurallar şu şekildedir.

* Üçlü BO_3 ve dörtlü BO_4 gruplarındaki bor atomları sırasıyla, 0 ve -1 değerliğine sahiptir.

* Poliboratların temel yapısı, değişken bor ve oksijen atomlarının altı üyeli halkasıdır.

* Halka yapı kararlı olmak için bir veya iki dörtlü bor yapısı içermelidir.

* Uzun polianyon zincirleri halkaların tekrarlanan su kayıplarıyla oluşabilmektedir [63].

4.3.1 Metal Borat Üretimi

Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve kompleksleri oluşturmak mümkündür. Her metal için oluşturulabilen bu metal tuzları ve komplekslerinden yalnızca bazıları polimer, ahşap, seramik, boya endüstrilerinde ticari öneme sahiptir.

Genellikle ağır metallerin kristal suyu içeren boratları, metallerin oksit, sülfat ya da halojenür çözeltileri ile borik asit ya da boraks gibi alkali metal boratların karıştırılarak kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Hafif asidik olan ana çözeltide oluşan çökelti genelde çeşitli bileşimlere sahip az çözünen amorf katılardır.

Örneğin kristal suyu içeriği bakımından üç farklı türü bilinen ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstil ve kağıt ürünlerinde alev geciktirici, küf önleyici katkı maddesi olarak da kullanılabilen baryum metaborat, baryum klorid çözeltisi ile sodyum metaboratın oda sıcaklığında reaksiyonundan oluşmaktadır. Baryum metaboratın tetrahidrat ve pentahidrat yapılarının her ikisinde $B(OH)_4^-$ anyonu içermekte ve $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot xH_2O$ ($x= 0$ veya 1) formülü ile ifade edilmektedir. Bu bileşikte metaborat fazlası kullanılırsa kristalin içerdiği su oranı artmakta ve su oranı ne olursa olsun $140^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda dehidratasyona uğramaktadır. Başlangıçta baryum sülfattan baryum sülfidin elde edilmesiyle de hazırlanabilen baryum metaboratın, $x= 1.67$ oranında su içeren ve B:Ba molar oranı ikiden küçük olan kristali ise $300^\circ C$ sıcaklığında su içeriğin tamamen kaybetmektedir. Elde edilen ürün içinde kalan sülfid safsızlıkları ise bazı uygulamalar için sorun teşkil etmektedir. Bu bileşiğin $300^\circ C$ 'de dehidrasyonu ile bor atomlarının hem üçlü hem de dörtlü koordine bağlarıyla bağlanmış olduğu $BaO \cdot B_2O_3$ oluşmaktadır.

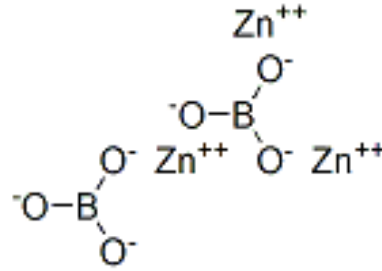
Bakır, manganez ve kobaltın borat tuzları, günümüzde üretimi olmamakla birlikte, diğer metal borat tuzlarına benzer işlemlerle boraksın sulu metal (II) sülfat ya da klorür çözeltilerine eklenmesiyle oluşturulmaktadır [64].

Kristal suyu içermeyen metal boratlar ise su içeren tuzların $300-500^\circ C$ sıcaklığa ısıtılmasıyla veya B_2O_3 ya da borik aside metal oksitlerin doğrudan füzyonu ile hazırlanmaktadır. B_2O_3 içeren birçok ikili ya da üçlü sistemler, bileşenlerin belirli kademelerindeki camsı fazlarda oluşmaktadır [65].

BÖLÜM 5

ÇİNKO BORAT

Çinko Boratlar $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiminde, sentetik, geçiş metal boratlar grubuna girer. Kristal suyu içeren ve içermeyen olarak iki ana grupta incelenen metal boratlardan Çinko Boratlar, reaksiyon koşullarına bağlı olarak çok çeşitli bileşimlerde üretilebilmektedir. Şekil 5.1’de Çinko Boratın moleküler yapısı verilmektedir.



Şekil 5.1 Çinko Boratın moleküler yapısı [66]

$x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ genel formülüne sahip Çinko Borat yapısında $2.8 \leq y \leq 3.2$ aralığında, z ise genelde 4’ten küçüktür. Çinko Borat bilinen türleri yapısal olarak şu şekilde gruplandırılmaktadır [67]:

$\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	$1 \leq z \leq 2$
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	$3 \leq z \leq 9$
$3\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	
$\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	
$6\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

Igarashi vd. [67], bu yapıların arasında 2.3 tipi Çinko Boratların alev geciktirici olarak etkin grup olduğunu belirtmiştir.

Çinko Boratların, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$, $ZnO.B_2O_3.1,12H_2O$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ ve $ZnO.5B_2O_3.4.5H_2O$ gibi çok çeşitli kristal yapıları mevcuttur [68]. Yapısındaki ZnO/B_2O_3 mol oranı 0.25- 5 aralığındadır. Suyunu kaybetme (dehidrasyon) sıcaklığını belirleyen su oranı ise geniş aralıkta değişebilmektedir [38].

5.1 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ticari anlamda yaygın olarak kullanılan Çinko Borat beyaz, nem çekmez, viskoz, toz bir mamuldür. Çinko Boratın en önemli nitelikleri, suda düşük çözünübilirlik ve yüksek dehidrasyon sıcaklığıdır.

Çinko Boratlardan geniş kullanıma sahip olan $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$, dehidrasyon sıcaklıkları $290^{\circ}C$ 'den büyük olup, susuz Çinko Borat olarak bilinen boratın ısıl dayanımı $400^{\circ}C$ civarına çıkabilmekte ve ancak kuvvetli asit ve bazlar ile hidroliz edilebilmektedir. Bu özelliğiyle tutuşma sıcaklığına gelmeden kompozitteki su molekülleri uzaklaştırılır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayıp daha ileri bir yanmayı engelleyerek ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruders), veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir [38].

Farklı kristal yapıdaki Çinko Borat türlerinde ürünlerin yapı ve özelliklerini belirleyen 0.25 ile 5 arasında değişen ZnO/B_2O_3 mol oranıdır. Teorik olarak 3,5 mol kristal suyu içeren Çinko Borat bileşen oranları yüzde olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çinko Boratın teorik bileşenleri [38]

Çinko Borat bileşenleri	Bileşen oranı (%)
Bor Oksit (B_2O_3)	48,05
Çinko Oksit (ZnO)	37,45
Kristal Su (H_2O)	14,50

Yapıda bulunan B_2O_3 yanma anında ve sonrasında yanan malzeme yüzeyini kaplayarak yanma atığını kararlı hale getirip O_2 ile bağlantısını kesmekte ve kül oluşumunu desteklemektedir. Çinko Boratta bulunabilecek olan serbest haldeki ZnO ise kumaşlara sertlik verdiği için, özellikle tekstilde kullanılacak ürünlerde serbest ZnO uzaklaştırılmalıdır. Farklı yapılarıdaki Çinko Boratların başlıca fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2 Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri [38]

Ortalama Tane Boyutu, μm	7 - 12
Çözünürlüğü (oda sıcaklığında, % ağırlıkça)	<0,28
Özgül Ağırlığı, g/ml	2,77
Kırılma İndisi	1,58

Yapıda suyun bulunması ve bulunma oranı ise ürünün alev geciktirme fonksiyonu ile birebir ilişkili olan dehidrasyon sıcaklığını belirlemektedir. Temel ticari Çinko Boratların dehidrasyon sıcaklıkları Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Çeşitli ticari Çinko Boratların dehidrasyon sıcaklıkları [34]

Formül	Yaklaşık Başlangıç Dehidrasyon Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Ticari İsmi
$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	170	ZB-237
$2ZnO.2B_2O_3.3H_2O$	200	ZB-223
$2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$	290	Firebrake [®] ZB
$2ZnO.3B_2O_3$	-	Firebrake [®] 500
$4ZnO. B_2O_3. H_2O$	>415	Firebrake [®] 415

Ayrıca Çinko Borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin vermekte yani renk vermemekte, hem de şeffaflık ve yarı şeffaflığı muhafaza etmektedir.

2.7-3.7 aralığında olan özgül ağırlığı ile eklendiği sistemlerde tortu bırakmamakta ve birim fiyatı düşürerek ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Çözünürlüğünün oldukça az olması ve yalnızca kuvvetli asit ve bazlarda çözünmesi, metallerle reçineler arasında yapışma ve anti ark özelliğini kazandırmaktadır.

5.1.1 Çinko Boratın Termal Davranışı

Çinko Boratın ısı kararlılığı özellikle ahşap koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanımda oldukça etkin bir özelliktir. Isıl kararlılığın yüksek olması ahşap korumada ahşabın ısıya dayanımını arttırarak ısıyla oluşabilecek herhangi bir bozunumu engellerken, alev geciktirmede Çinko Boratın ısının artmasıyla yapısındaki suyu açığa çıkarması ortam sıcaklığını düşürerek tutuşma sıcaklığını yükseltmekte ve yanma anında oluşabilecek zararlı emisyonların seyrelmesini sağlamaktadır.

Termal analiz Çinko Boratın aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi gibi kinetik parametrelerinin belirlenmesini ile ürünün ısıl davranışının ve bozunum sürecinin incelenmesini sağlamaktadır.

Genel olarak Çinko Borat 50-200°C sıcaklık aralığında, ürün yüzeyindeki nemini ve varsa reaksiyon anında eklenmiş ve uzaklaştırılmamış çözücüsünü vermektedir. Üretim koşullarına ve sonuçta elde edilen ürünün özelliklerine bağlı olarak 120-600°C aralığında nemsiz Çinko Borat, yapısındaki tüm su ile tüm uçucu maddeleri vererek susuz faza geçmektedir. Hidrofilik Çinko Boratın ağırlık kaybı yalnızca Çinko Boratın dehidrasyonuna bağlıken hidrofobik Çinko Boratın ağırlık kaybı Çinko Boratın dehidrasyonunun yanında hidrofobik ürün oluşturmada kullanılan yağ fazı ya da diğer maddelerin bozunumuna da bağlıdır. Çinko Boratın polimer dolgusu olarak kullanımında saf polimerin ısıl kararlılığı Çinko Borat eklenmesiyle artmakta, bu ısıl kararlılık eklenen dolgunun hidrofobik Çinko Borat olmasıyla daha da artmaktadır.

Çinko Borat türevlerinden $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ yapıları düşük dehidrasyon sıcaklığına, $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapıları ise yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahiptir. Çizelge 5.4'te farkı yapılardaki Çinko Boratların termal davranışları verilmiştir.

Çizelge 5.4 Çinko Boratların termal davranışları [69], [70]

Çinko Borat tipi	H ₂ O (%)*	Dehidrasyon sıcaklığı (°C)	Referans
$3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	29.85	100 - 200	(Schubert et al., 2003)
$2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25.32	100 - 250	(Briggs, 2001)
$2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12.69	290	(Schubert et al., 2003)
$\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.25	100 - 250	(Briggs, 2001)
$4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	4.35	415	(Schubert, 1995)
$4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$	-	550	(Schubert, 1995)

*H₂O (% ağı.) içeriği ürünün kimyasal formülü ile belirlenmiştir

Çinko Boratın termal analizinde, TG eğrisindeki ilk keskin pik, B-OH yoğunlaşmasından kristalizasyon suyunun kaybı ile amorf $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ bileşiğinin oluşumu ile ilişkilidir. 600°C üzerinde iki susuz Çinko Borat fazı, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ve $4\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ile iki ekzotermik pik oluşmaktadır. Isıtmanın devam etmesiyle Çinko Borat, yaklaşık 800°C üzerinde tamamen amorf $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ve kristal $4\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ faza dönüşmekte ve yapı geri kristallenmekte, sonunda $4\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ yaklaşık 960°C'de erimektedir [71], [72]. Ayrıca oluşan susuz amorf Çinko Borat fazının buhar fazdaki suyu absorblamadığı, nem kapmadığı termal analizler ve FT-IR spektroskopisi tekniğiyle saptanmıştır [73].

$2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ üretiminde reaksiyon başlangıcında borik asit/çinko oksit oranının stokiometrik oranın üzerinde tutulduğunda reaksiyonun tam olarak gerçekleştiği ve buna bağlı olarak kristal suyunun yüksek sıcaklıklarda kaybedilmeye başladığı gözlenmiştir (350°C). Fakat bu oran stokiometrik orana yaklaştırıldığında reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği ve dolayısıyla kristal suyunun daha düşük sıcaklıklarda (200°C) kaybedilmeye başladığı gözlenmektedir [3]. Sonuç olarak Çinko Borat üretiminde borat kaynağının fazlalığı elde edilen ürünün ısı kararlılığını arttırmaktadır.

Termal analiz polimerlerin termal bozunumları, aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi gibi kinetik parametrelerin incelenmesinde de geniş kullanım alanına sahiptir. Bu parametreler polimerin termal kararlılığının anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır [72].

Çinko Boratın genelde polimer zincirinde etkileşimi azalttığı ve Çinko Borat katkılı malzemelerin ısı kararlılığının etkin bir biçimde arttığı belirlenmiştir. Azalan zincirler arası etkileşim polimerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürmekte fakat sabit üç boyutlu Çinko Borat yapısı camsı geçiş sıcaklığını artırarak, polimer zincirinin sabitliğini arttırmaktadır. Polimerlere dolgu eklenmesi, bozunma sürecini hızlandırabilmekte ya da engelleyebilmekte ve bozunma reaksiyonlarının mekanizmasını da değiştirebilmektedir. Polimer bozunumu oldukça karmaşık bir süreçtir. Nano kompozitlerde iyi bir alev geciktirici performans elde edebilmek için bozunum davranışları tamamen anlaşılmalıdır. Polimerlerin ısı kararlılığı kimyasal olarak aktif ya da inert dolguların eklenmesiyle arttırılabilir. İlk aşamalarda hem fiziksel hem de kimyasal faktörler, polimerin ısı kararlılığı üzerinde dolgunun aktivitesini belirlerken, daha sonra etkileşimdeki makro moleküllerin yer değiştirmesi ya da etkiye uyum sağlama ve dolgu oranı gibi yalnızca fiziksel faktörler tüm ısı kararlılığı desteklemektedir. Nanokompozitlerin özellikleri, nano dolguların kimyasına, polimer-dolgu uyumuna, nanokompozit hazırlama yöntemine ve proses koşullarına bağlıdır. Dolgunun dağılımı ve morfolojisi nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede kritik faktörlerdir. Böylece nanokompozit fiberlerin davranışı farklı ekstrüzyon koşullarına da bağlıdır. Ekstrüzyonun ve morfoloji oluşumunun etkisi, fiberlerdeki dolgu dağılımının ve proses koşullarının ısı kararlılık ve alev geciktirici davranış özelliklerini etkilemektedir [74].

Çinko Borat polimer kompozitlerinde, sıcaklık polimerin bozunum başlangıç sıcaklığına ulaştığında Çinko Borat dehidrasyon yoluyla su açığa çıkararak, içerdiği suyu buhar fazına geçirmektedir. Böylece, dönüşümde ısı absorblanarak polimerin bozunum başlangıç sıcaklığı yükselmektedir. Ayrıca açığa çıkan suyun buhar fazına geçmesiyle, polimer bozunumundan oluşan uçucu bileşen emisyonları da etkili biçimde seyrelmektedir [75].

5.2 Ticari Öneme Sahip Çinko Boratlar

Bir alev geciktirici olarak Çinko Borat ürünlerinin uygulamasında, Çinko Boratın açık formülü, dehidrasyon sıcaklığının eklenecek malzemenin proses sıcaklığına uyumu, kullanılan temel polimere ve yanma standartlarına uygunluğu göz önüne alınmaktadır. Çinko Borat yapıları arasındaki farklar, özgün formüllerindeki çinko/borat oranları ile içerdikleri su miktarlarından kaynaklanmaktadır.

Su salınımı yapabilen ve bunun yanında çinko ve borat bileşenlerinin etkilerine sahip olan Çinko Borat sahip olduğu ısı kararlılığıyla ahşap malzemeler ile hem halojen içeren hem de içermeyen polimerler sistemlerde kullanılabilen çok fonksiyonlu bir alev geciktirici ve duman baskılayıcıdır. Ayrıca ahşap temelli malzemeleri mantar, böcek, termit gibi zararlı organizmalara karşı da koruyarak, çürümeye dayanıklı çatı vb. dış yapılar, termitlere dayanıklı sıvı geçirilmeyen yer döşemelerinde emprenye katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [76].

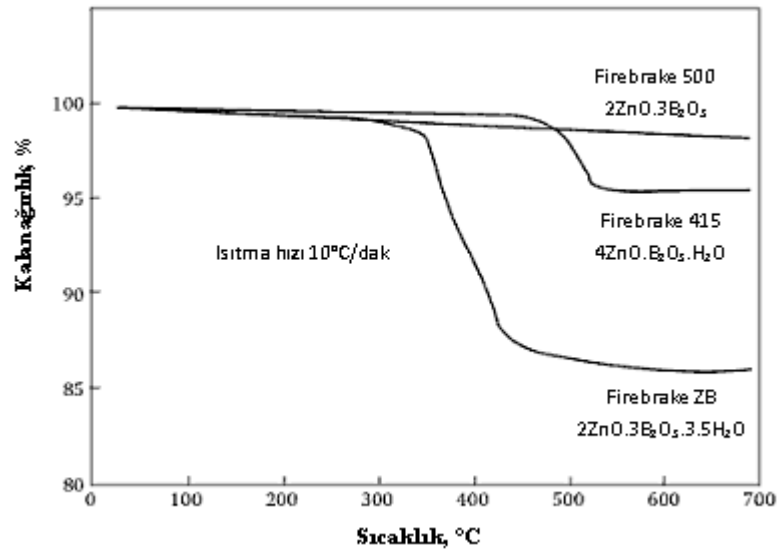
$3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ yapılarındaki Çinko Boratlar, 1940'lardan beri endüstriyel olarak kullanılmaktaydı. Fakat bu bileşikler, düşük dehidrasyon sıcaklıkları sebebiyle sınırlı uygulama aralığına sahipti. Bugün en önemli ticari Çinko Borat olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ yaklaşık 30 yıl önce üretilmeye başlanmıştır ve şimdi dünya çapında yıllık 10 000 tonu aşkın bir üretime sahiptir [68], [73].

Çizelge 5.5'te Bazı ticari Çinko Boratların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir

Çizelge 5.5 Bazı ticari Çinko Boratların fiziksel ve kimyasal özellikleri [21], [34], [77], [78], [79]

Kimyasal formülü		ZnO. B ₂ O ₃ .2H ₂ O	2ZnO. 2B ₂ O ₃ .3H ₂ O	2ZnO. 3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	3ZnO. 2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	4ZnO. 6B ₂ O ₃ .7H ₂ O
Ticari adı		ZB-112	ZB-223	ZB-237	ZB-325	ZB-467
Molekül ağırlığı		187.04	410.11	749.96	563.56	1304.19
Kimyasal bileşimi	% ZnO	43.5	45.7	32.7	51.6	37.4
	% B ₂ O ₃	37.2	39.1	42.0	29.4	48.1
	% H ₂ O	19.3	15.2	25.3	19.0	14.5
Görünüşü		Beyaz, nem çekmez, akışkan toz ürün				
Ortalama parçacık boyutu		6 µ	4 µ	2.6 µ	2 µ	5 µ
Çözünürlük (suda)		0.50 g/100 ml	0.04 g/100 ml	0.59 g/100 ml	0.30 g/100 ml	0.1 g/100 ml
Özkütle		2.50 g/cm ³	2.83 g/cm ³	2.31 g/cm ³	2.66 g/cm ³	2.74 g/cm ³
Refraktif indeksi		1.48	1.57	1.47	1.53	1.59
Yağ absorpsiyonu		39.0 g/100 g	31.0 g/100 g	50.0 g/100 g	44.0 g/100 g	24.2 g/100 g
TG ağırlık kaybı	% 1	80°C	200°C	70°C	70°C	280°C
	% 5	120°C	245°C	120°C	115°C	380°C
	% 10	135°C	285°C	135°C	140°C	420°C

1970 yıllarında RTM/U.S. Borax firması $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ moleküler formüllü Çinko Boratın patentini alarak ticarileştirmiştir. Ticari ismiyle Firebrake[®] ZB olarak bilinen bu Çinko Borat daha önce üretilmiş olanlardan farklı olarak 290°-300°C sıcaklığa kadar kararlıdır. Talebe bağlı olarak, ince duvarlı elektrik parçaları, mühendislik plastikleri gittikçe artan sıcaklıklarda işlenmektedir. Bu talebe bağlı olarak RTM/U.S. Borax, en az 500°C'ye kararlılığını koruyan, susuz, Firebrake[®] 500 ticari adıyla, $2ZnO.3B_2O_3$ formülasyonundaki Çinko Boratı ve 415°C üzerinde karalı olan, Firebrake[®] 415 ticari adıyla, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ formülasyonundaki Çinko Boratı da geliştirmiştir (Şekil 5.2) [34].

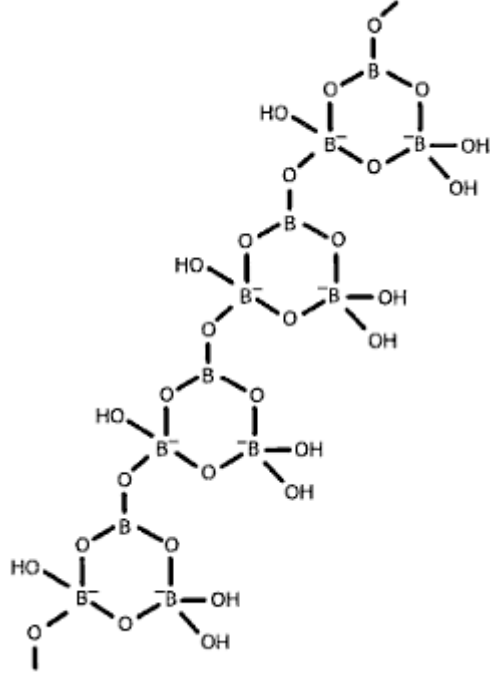


Şekil 5.2 Çeşitli ticari Çinko Boratların TGA eğrileri [34]

Şekilde polimer işleme sıcaklıklarında Çinko Boratların ısı kararlılık aralığı verilmiştir (Şekil 5.2). Ayrıca proses esnasında ürünlerin yüzey nemini yüksek sıcaklıklara kadar açığa çıkarmamakta, Firebrake[®] 500 en yüksek ısı kararlılığı, Firebrake[®] 415 ise kristal suyunu açığa çıkardığı 415°C sıcaklığa kadar en düşük nem salınımı özelliğine sahiptir.

5.2.1 Firebrake[®] ZB

$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ formülasyonuna sahip Çinko Borat borik asit ve çinko oksit in ya da boraks pentahidrat ile çinko sülfatın reaksiyonuyla elde edilebilmektedir. Son yıllarda yapılan tek kristal X-ışını kristalografi çalışması $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ yapısını göstermektedir (Şekil 5.3). Bu yapı en çok PVC, poliolefin, epoksi, fenolikler ve çeşitli elastomerlerde kullanılmaktadır.



Şekil 5.3 Firebrake ZB'nin moleküler yapısı (oksijen atomlarına bağlı olan çinko atomları gösterilmemiştir) [35]

Çok fonksiyonlu alev geciktirici olan Çinko Borat, duman baskılayıcı, yanma sonrası alev durdurucu ve kıvılcım önleyici ajan fonksiyonlarına da sahiptir. Halojen içeren polimerlerde etkisi halojenin tipine (aromatik, alifatik, katkılı, reaktif vs.) ve polimer temeline bağlıdır. Antimon oksitin tersine Çinko Boratlar duman baskılamaktadırlar.

Firebrake® ZB ticari adıyla bilinen Çinko Boratın Firebrake® ZB, Firebrake® ZB-Fine ve Firebrake® ZB-XF olmak üzere üç tipi vardır. Firebrake® ZB-Fine ve Firebrake® ZB-XF maksimum yanma testi performansının gerekli olduğu uygulamalarda ve/veya film ya da yapıştırıcılar gibi kritik fiziksel özellikleri olan uygulamalarda tercih edilmektedir. Çizelge 5.6'da Firebrake® ZB ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [34], [77], [78].

Çizelge 5.6 Firebrake® ZB ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [34], [77], [78]

Kimyasal formülü	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O		
Molekül ağırlığı	434.66		
Kimyasal bileşimi	% ZnO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
	47.5-48.9	37.7-38.7	14.8-12.4
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz		
Ortalama parçacık boyutu	Firebrake ZB	Firebrake ZB-Fine	Firebrake ZB-XF
	9 µ	2.1 µ	1.8 µ
Çözünürlük	<0.28 (suda, % ağı.)		
Özkütle	2.77 g/cm ³		
Kararlılık	290°C'ye kadar ısı kararlılık ve yalnızca kuvvetli asit ve bazlarda çözünme görülmektedir.		

5.2.2 Firebrake® 500

Bu susuz Çinko Boratın (2ZnO.3B₂O₃), Firebrake® ZB'nin proses sıcaklığının üstünde olan 300°C'den fazla sıcaklıklarda işlenen mühendislik plastiklerinde kullanımı önerilmektedir. Bu susuz yapı özellikle su salınımının istenmediği uygulamalarda kullanılmaktadır [21]. Ayrıca bu Çinko Boratın 300°C ve üstü sıcaklıklarda kullanımının önerilmektedir.

Bu ürünün kablo uygulamalarında, klorofloropolimerlerde duman baskılayıcı etkisi gözlenmektedir. Son yıllarda bu susuz Çinko Boratın, yüksek sıcaklıklarda PA (poliamid) uygulamalarında antimon oksit ya da sodyum antimonat ile tamamen yer değiştirebileceği belirtilmiştir. Sulu formalarındaki gibi ısı kararlılığı ve poliamid içeren halojen kaynaklarında renk kararlılığını destekleyebilmektedir.

Bu susuz Çinko Borat, Clariant tarafından geliştirilen yeni halojensiz alev geciktirici sistemde de kararlılığı desteklemektedir. Bu Çinko Borat tek başına kullanımda havacılık uygulamalarında, PEEK (polieterketon)'ların ve PSU (polisülfon)'ların HRR pikini düşürmekte, alev gecikme performanslarında (LOI ve V-0 değerleri) yükseltmekte ve Çinko Borat koheziv

şışme bariyerini de desteklemektedir. Çizelge 5.7’de Firebrake® 500 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [34], [77].

Çizelge 5.7 Firebrake® 500 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri [34], [77]

Kimyasal formülü	2ZnO.3B ₂ O ₃		
Molekül ağırlığı	371.6		
Kimyasal bileşimi	% ZnO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
	56.20	43.80	-
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz		
Ortalama parçacık boyutu	10µ		
Çözünürlük	<0.28 (suda, % ağı.)		
Özkütle	2.6 g/cm ³		
Kararlılık	<600°C’ye kadar kararlı, yüzey nem çekebilir		

5.2.3 Firebrake® 415

İçeriğindeki çinkonun bor miktarına göre fazla olduğu bu Çinko Borat (4ZnO.B₂O₃.H₂O), oldukça yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahiptir (>415°C) [21]. Ayrıca yüzeyine nem çekme eğiliminin oldukça az olması nedeniyle su salınımına hassas olan proses şartları için uygundur [20].

Mühendislik plastiklerinden PA (poliamid)’ler gibi halojen kaynaklarıyla sinerjik etkiye sahip durumlarda kullanımı önerilmektedir. Duquense vd. Çinko Boratın kullanımıyla HRR piklerinin oldukça düştüğü ve kül oluşumunun da daha çok desteklendiğini saptamıştır. Bu Çinko Boratın bromlu PS (polistiren) içeren poliamid 9T de tamamen antimon trioksit yerine kullanıldığında, 300-400°C civarında yüksek sıcaklıklarda etkin bir alev geciktirici olduğu belirtilmiştir. Lewin, metilsülfomat ve bu Çinko Boratın karışımının halojensiz poliamid 6’da kullanımında V-0 test değerlerinde iyi sonuçlar elde ettiğini belirtmiştir [34]. Çizelge 5.8’de Firebrake® 415 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [34], [77], [79].

Çizelge 5.8 Firebrake® 415 ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri [34], [77], [79]

Kimyasal formülü	4ZnO.B ₂ O ₃ .H ₂ O		
Molekül ağırlığı	413.15		
Kimyasal bileşimi	% ZnO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
	78.79	16.85	4.36
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz		
Ortalama parçacık boyutu	% 80'i <10 µ		
Çözünürlük	7.1mg/l (suda, % ağı.)		
Özkütle	3.7 g/cm ³		
Kararlılık	>415°C'ye kadar ısı kararlılık		
Erime noktası	1150-1200°C'de faz değişimi		

5.2.4 Borogard® ZB

Borogard® ZB, ahşap temelli malzemeleri mantar, böcek, termit gibi zararlı organizmalara karşı korumaktadır. Ahşabın korunması, ahşabın türü, reçine ve balmumu içeriği, reçine tipi, koruma yöntemi, zarara maruziyeti ve ahşap korumanın varlığına bağlıdır.

Borogard® ZB ahşap kompozitlerde, çürümeye dayanıklı çatı gibi dış yapılar, termitlere dayanıklı sıvı geçirmeyen yer döşemeleri gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu ürünle muamele edilen malzemelerin dış görünümünü ve mekanik mukavemeti değişmemektedir. Ayrıca demir içeren metaller, plastikler, lastikler, macunlar, bizmut çözeltileri, diğer dolgular ile başlangıç ve bitiş boya Borogard® ZB ile muamele edilen ahşap malzemeleri olumsuz yönde etkilenmeyecektir. Fakat bu kompozitler toprakla temasa karşı dayanıklı değildir ve dış mekanlarda kullanımında su geçirmez kaplamalar eşliğinde uygulanmalıdır. Bu ürün organik bileşen içermemekte ve kuru toz olarak uygulanıp iyi bir dağılım sağladığından organik çözücü kullanımı da gerektirmemektedir.

2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O kimyasal yapısına sahip ticari adı Borogard® ZB olan Çinko Borat, 290°C sıcaklığa kadar kimyasal dayanım sağlamakta ve oda sıcaklığında suda yalnızca ağırlıkça

< 0.28 (suda, % ağ.) oranında çözünerek yıkanmaya dayanım sağlamaktadır. Çizelge 5.9'da Borogard® ZB ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [80].

Çizelge 5.9 Borogard® ZB ürününün fiziksel ve kimyasal özellikleri [80]

Kimyasal formülü	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3.5H ₂ O		
Molekül ağırlığı	434.66		
Kimyasal bileşimi	% ZnO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
	47.5 - 48.9	37.7-38.7	14.8-12.4
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz		
Ortalama parçacık boyutu	7 µ		
Çözünürlük	<0.28 (suda, % ağ.)		
Özkütle	3.58 g/cm ³		
Kararlılık	290°C'ye kadar ısıl kararlılık ve yalnızca kuvvetli asit ve bazlarda çözünme görülmektedir.		

5.3 Çinko Boratın Çevresel Etkileri

Solunum, oral ve dermal maruziyette genel anlamda tahriş edici ve aşındırıcı madde grubuna girmeyen Çinko Borat ve bileşenleri, çinko oksit ile borik asit, risk faktörü oluşturmamaktadır. Yalnızca göz testlerinde albino farelerinde hafif göz nezlesine sebep olmuştur [81].

Çinko Boratın sudaki çözünürlüğünün oldukça düşük (25°C'de <0.28) olması ve insan vücudunda yalnızca asidik ortamda, midede çözünüp bileşenlerine ayrışması nedeniyle sebep olabileceği toksik etkiler ancak borik asit ve çinko oksit açısından ele alınabilmektedir.

Çinko Boratın, belli oranlarda olmak şartıyla toprakta bitkiler için besin değeri taşıyabilecek maddelerden oluştuğu düşünülürse, fabrikalarda üretimi ve kullanımı sürecinde çevreye herhangi bir zararı yoktur. Ayrıca alev geciktirici olarak halojenürlerin yerine kullanılmasıyla zehirli ve aşındırıcı gazların açığa çıkmasını da engellemektedir [34], [82].

5.4 Çinko Boratın Kullanım Alanları

Çinko Boratlar sahip oldukları özelliklere bağlı olarak plastik, lastik, seramik, boya, kablo, elektrik yalıtımı, ağaç uygulamaları, çimento ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çinko Boratlar genel olarak; PVC, halojenli polyester ve naylonlarda alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyon geciktirici olarak, yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında, elektrik/elektrotronik parçalarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktasını düşürücü (Flux) olarak kullanılmaktadır [83].

Ayrıca alg kontrol ajanı olarak deniz taşıtları ve beton harç ve çimentosunda, yapı malzemelerinde antibakteriyel ürünler elde etmek için kullanılmaktadır [67]. Çizelge 5.10'da bazı uygulamalarda kullanılan Çinko Borat uygulama oranları uygulandığı malzeme yüzdesi olarak verilmiştir.

Çizelge 5.10 Bazı uygulamalarda kullanılan Çinko Borat miktarları [84]

Uygulama alanı	Uygulanan Çinko Borat miktarı (%)
Kauçuk, lastik, silgi	5 - 8
Plastik	10 - 25 (en fazla)
İp ve tekstil	5 - 10
Boya	5 - 8
Seramik	8 - 25
Yangın önleyici malzeme	15 - 30
Kağıt	5 - 15
Korozyon önleyici malzeme	10 - 20
Antiseptik	15 - 25
İlaç	5 - 15

Çinko Borat, madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu borat bileşikleri ikincil harmonik üreteçlerin, elektro-optik cihazların yapımında da kullanılır. Alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması Çinko Boratın, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşiktir [85].

Çinko Borat pizoelektrik işleticisi ve ultraviyole bölgede dönüşüm frekansı için lineer olmayan cihazlarda da tercih edilen bir malzemedir. Örneğin; lineer olmayan optik ve simetri merkezi bulunmayan optik özellikler göstermektedir [85].

Ayrıca Çinko Borat, seramik endüstrisinde sinterlenmemiş ürünün mukavemetini arttırıcı ve ergime noktasını düşürücü ajan, sızdırmazlık ajanı, ağaç bileşiklerini koruyucu (mantar ve böcek öldürücü) madde olarak da kullanılır. Dahası Çinko Borat boyalara ve korozyon inhibitörü, alev geciktirici, koruyucu, küf, tanen ve leke önleyici gibi fonksiyonları olan kaplamalara da eklenmektedir.

Çinko Boratın en yaygın kullanım alanı, ahşap uygulamalarında, tekstil ürünlerinde ve polimerlerde alev geciktirici, duman ve zehirli gaz azaltıcı ve kül oluşturucu katkı maddesi olmasıdır. Çinko Borat tek başına kullanılabilirdiği gibi etkisini arttırmak için halojen ve antimon içerikli katkı maddeleriyle karıştırılarak da kullanılabilir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3,5 suya sahip Çinko Boratın kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3-25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10-250 birimdir [38]. Günümüzde Çinko Borat kullanılarak yanmayan kumaş, mobilya ve elektrik kabloları üretimi pilot ölçekte olup, bu ürünlerin geliştirilmesi araştırma aşamasındadır. Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi [86]

Çinko Boratların kullanım alanlarından bir diğeri ise ahşap korumadır. Çeşitli ahşap koruyucularda aktif madde olarak kullanılan Çinko Borat, böcek zararlarına karşı kullanılmakla birlikte, mantara karşı da oldukça etkili bir koruyucudur. Bileşimde çinkonun fazla olması sızıntıya karşı direnç oluşturulmasını sağlamaktadır.

Bilindiği gibi restorasyon çalışmalarında da emprenye maddeleri kullanılmaktadır. Şekil 5.5'te Fatih İskenderpaşa'daki bir evin restorasyon öncesi ve sonrası hali görülmektedir.



Şekil 5.5 Fatih İskenderpaşa'daki bir evin restorasyon öncesi ve sonrası hali [87]

5.4.1 Alev Geciktirmede Çinko Borat

Çinko Boratlar çok yönlü alev geciktiricilerdir. Bunlar alev geciktirici, duman baskılayıcı, yanma sonrası alev durdurucu ve kıvılcım önleme ajanı fonksiyonlarına sahiptir.

Polimer malzemelerin günlük kullanım alanlarının artmasıyla birlikte bu malzemelere uygulanan katkıların öneminin gittikçe artması ve geliştirilmesi Çinko Boratın da önemini arttırmıştır. Çinko Boratın ahşap koruyucu olarak da kullanılması alev geciktirici olarak polimerlerin yanı sıra selülozik malzemelerde de kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Polimerler çok yüksek oranda karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler oldukları için kolaylıkla ve hızla yanarlar (tahtadan 4 kat daha hızlı). Polimerlerin yanması sırasında ısı ile

birlikte yanma ürünü olarak zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkar. Ayrıca, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük parçalara veya moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelir. Örneğin polipropilenin yanması sırasında, kendisinden daha yanıcı olan propan gazı açığa çıkmaktadır. Yanmanın yayılması; yanmanın şiddetine ve polimerin buna tepkisine bağlıdır.

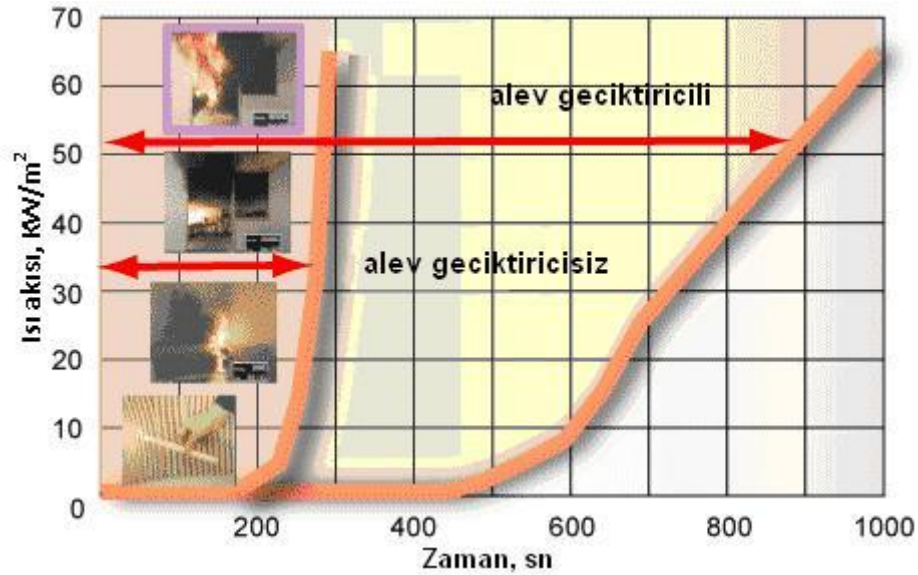
Polimerik malzemede yanma mekanizmasının ilk aşamasında polimerik malzeme ısınır, ikinci aşamada ısı etkisiyle bozunmaya başlar ve son aşamada bozunma sonucu oluşan yanıcı gazlar alevlenerek malzeme tutuşur. Yanma bölgesi, polimerik malzeme yüzeyine dik doğrultuda özellikleri farklı birkaç katmana ayrılır. Malzemenin yanma bölgesinden yeterince uzaktaki iç kısımları yanmadan etkilenmemiş bölgedir. Bu katmanın hemen üzerinde ısınmış, ancak yanmanın zararlarının gözlenmediği tabaka yer alır. Daha sonra yanmanın etkisi ile bozunmuş ve kurum, zift vb. atıkların bulunduğu malzeme yüzeyindeki piroliz bölgesine geçilir. Piroliz bölgesine en yakın katman, polimerin bozunması ile oluşan gazların bulunduğu katmandır. Gaz katmanındaki yanıcı gazlar, hava (oksijen) ile karışarak alevlenme bölgesinde yanarlar ve en dış katman olan yanma ürünleri bölgesine geçerler [30].

Alevlenme, polimerin bozunarak oluşturduğu yanıcı gazların havadaki oksijenle etkileştiği anda görünen bir olaydır. Yanma sırasında polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalanırken, ortamın alevlenme özelliği sürekli artar. Polimerin yanması sırasında oluşacak gazların türü, polimerin ve katkı maddelerinin yapısına yakından bağlıdır. Örneğin; poli(vinil klorür), politetrafloretillen gibi yapılarında halojen atomları bulunan ya da halojen içerikli katkı maddeleri içeren polimerler yandığında karbon, hidrojen veya başka atomlar yanında halojenler de salınır. Halojen atomları hidrojenle birleşirler ve HF, HCl, HBr, HI türü ağır gazlar oluştururlar. Ağır gaz tabakası yanma bölgesinin üstünü örterek oksijeni yanma bölgesinden uzak tutar ve yanmayı engeller [30]. Ancak yanma sırasında yüksek derecede zehirli ve aşındırıcı gazların oluşması nedeniyle halojen bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımında yasaklama yoluna gidilmektedir.

Halojen içeren polimerlerde Çinko Boratlar organik halojen kaynaklarıyla eş zamanlı çalışırlar. Etkileri halojenin tipine (aromatik, alifatik, katkılı, reaktif vs.) ve polimer temeline bağlıdır. Son yıllarda, halojen içeren polimerlerde alev geciktirmede tamamen ya da kısmen antimon oksit yerine geçebilecek malzemeler üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmaların bir amacı da

antimon oksitin çevre/sağlık açısından zararlarına karşın daha iyi duman baskılayıcı, fiyat/performans dengesi sağlama yönündedir. Antimon oksitin kısmen Çinko Boratla yer değiştirmesi yani Çinko Borat ile birlikte kullanımı sinerjik etki oluşturarak, duman azaltma ve alev testi performanslarını iyileştirmiştir. Antimon oksitin tersine çinko boratlar duman baskılamaktadırlar.

Halojen içermeyen polimerde alev geciktiriciler için de yüksek talep vardır. Çinko Boratlar halojen içermeyen polimerler için de çok fonksiyonlu alev geciktiricilerdir. Çinko Boratlar, kül oluşumunu destekler, ısı ve duman salınım hızı ve karbon monoksit oluşum hızını düşürüp, yanma sonrası yeniden tutuşmayı engellemektedir. Metal hidroksitlerle birlikte kullanıldıklarında alev testi performansında sinerjik etki gözlenmektedir [30]. Alev geciktirici içeren ve içermeyen durumlarda alevin yayılma hızı Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6 Alev geciktirici içeren ve içermeyen durumlarda alevin yayılma hızı [80]

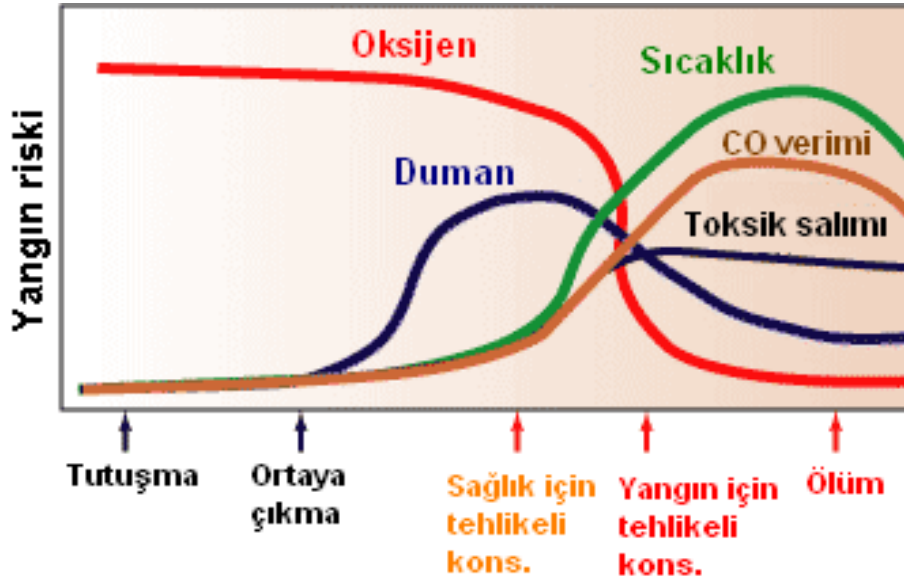
Alev geciktirme mekanizmasında Çinko Borat, kristal suyunu genel olarak plastik malzemenin eriyik işleme sıcaklığının üzerinde kaybetmesi nedeniyle pek çok plastik malzemeye, proses sırasında rahatlıkla eklenebilmektedir. Çinko Borat, alevlenme durumunda endotermik dehidrasyona uğraması, sahip olduğu yüksek ısı kararlılığı ile alev geciktirici, yüksek sıcaklıklar boyunca duman ve zehirli gazları baskılaması ile duman önleyici ve kül üzerinde gözenekli karbon tabakası oluşturup bu tabakanın B₂O₃ tarafından kararlı hale gelmesini sağlamasıyla

kül oluşturucu olarak kullanılan etkin bir polimer katkıdır [3]. Alev geciktirici katkı ve katkısız polietilen film yanma testi Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 Alev geciktirici katkı ve katkısız polietilen film yanma testi [86]

Alev geciktirici kullanılmayan durumlarda alev genişlemekte ve yanan malzemeden çıkan diğer alevler yangını bytmektedir. Bu durumda inko Borat kullanımıyla yanma sırasında oluşan inorganik zincir alevin büyümesini engellemektedir. Bu özelliğiyle inko Borat kullanımında elektrik kabloları yandıktan sonra bile elektrik yalıtımını sağlamakta, kısa devre ve kıvılcımlar önlenmektedir.



Şekil 5.8 Duman salınımı ve alevin yayılma süreci [88]

Polimerin doğal olarak yanmaya dayanıklı olması için; düşük sıcaklıklarda kömürleşmenin çok fazla olması, 400°C üstünde ısıl kararlılığa sahip olması (yüksek erime sıcaklığı), 400°C altında meydana gelen bozunma ürünlerinin yanmayan gazlardan oluşması (CO₂, HCl, H₂O vs.) gerekmektedir [89].

İdeal bir alev geciktirici polimer katkı maddesi polimere; ateş ve alev yayılmasına karşı yüksek direnç, düşük tutuşma hızı, düşük hızda ve miktarda duman oluşumu, yanabilen gazların düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması, kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi, belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olması ve malın fiyatına etkisinin az olması özelliklerini kazandırmalıdır [89].

Polimerlerde yanmayı geciktirici katkı maddesi polimere ayrıca, termooksidatif kararlılık, düşük tutuşabilirlik, aynı zamanda metallerle rekabet edebilecek derecede yüksek sıcaklıklarda malzemenin dayanımını artırma, düşük korozyon, daha iyi yorulma mukavemeti ve daha düşük maliyet sağlamalı, ayrıca yanma esnasında açığa çıkan zehirli gaz içerikli dumanı baskılamalıdır. Şekil 5.8'de duman salınımı ve alevin yayılma süreci verilmiştir.

Yanma önleyiciler, ısınma, piroliz, tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde ya da yoğunlaşma/sıvılaşma/yoğuşma evresinde harekete geçerler [90].

Çinko Borat formülasyonundaki borat, alev alan madde yüzeyini kaplayarak alev ile oksijen bağlantısını keserek alevi boğar, inorganik zincir oluşumunu destekler. Bu inorganik zincir yanmamış maddenin ateşten izole olmasını sağlar ve yanması için gerekli yakıtı azaltır. Ayrıca borun varolan halojenle yaptığı bileşiğin yanması sırasında açığa çıkardığı hidrojen-halojen bileşikleri yüksek aktivitedeki serbest radikallerle zincir reaksiyonunu engellemede katalizör görevi üstlenerek tek alev geciktirici malzemeye göre daha etkili olmaktadır.

Çinko Boratlar, özellikle halojene polimerler ve halojen polimer sistemleriyle, sinerjistik etkisi olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler [91]. Böylece buharlaşma önlenerek; uçucu olmayan kömür halindeki ürünlerin katı fazda gözenekli karbon (kül) tabakası oluşturması sağlanmakta ve bu tabaka B₂O₃ tarafından kararlı hale

getirilmektedir. Ayrıca bu kül tabakası ile polimer yüzeyini kaplayan camsı B_2O_3 tabakası, oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yaparak karbon oksidasyonunu önleyip yangının önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Sahip olduğu yüksek ısıl kararlılık ve dehidrasyon sıcaklığı ile Çinko Borat, tutuşma sıcaklığına ulaşmadan kompozitteki su moleküllerini uzaklaştırarak piroliz sıcaklığının yükselmesini sağlar dolayısıyla ısıya karşı dayanıklılığı artırır ve alevlenmede gecikmeyi sağlamaktadır.

Çinko Borat $300^\circ C$ üzerinde yanma esnasında bünyesindeki kristal suyunu açığa çıkararak ısı enerjisinin çoğunun absorplanmasını ve sıcaklığın düşmesini sağlamaktadır. Suyun açığa çıkmasıyla havadaki oksijen yoğunluğu azalarak yanma reaksiyonu belirgin bir şekilde engellenmektedir.

5.4.1.1 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması

Çinko Borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum, bor, fosfor, antimon, klor, brom gibi elementlerden oluşan, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, antimon bileşikleri, bromlu feniller, fosfazinler, triazinler, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir [93].

Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli ve aşındırıcı duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklanma yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir. Çinko Borat, ATH ile birlikte artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen olmayan bir biçimde olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlamaktadır. Bunun yanında Çinko Borat, Çinko Borat-antimon oksit birleşimi ile veya yalnız başına da kullanılabilir [92].

Çinko Boratlı ürünlerde yanma alev almadan veya çok az alev çıkartıp kömürleşerek devam etmektedir. Böylece boratın varlığı kül oluşumunu destekler ve Çinko Boratı etkin bir alev

geciktirici yapar. Bu durumda yanmanın alev alması engellenerek yangın kontrol altına alınabilmektedir.

Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkması dışında, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelmektedir. Bu noktada Çinko Borat eriyik parçacıklarının sıcaklığını düşürerek yeni yanma kaynaklarını engellemektedir.

Çinko Borat, kristal suyunu genel olarak plastik malzemenin eriyik işleme sıcaklığının üzerinde kaybetmesi yani yüksek dehidrasyon sıcaklığı (290-300°C) nedeniyle pek çok plastik malzemeye proses sırasında rahatlıkla eklenebilmektedir.

Çinko Borat tek başına kullanılabilirdiği gibi gösterdiği uyum performansı sayesinde antimon ve halojen içerikli diğer polimer katkı maddeleriyle birlikte de kullanılabilir.

Birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahip olan Çinko Boratın, hem boyama (renk verme) kuvveti zayıf, hem de antimon oksidin aksine Çinko Borat reçine tabakalarında şeffaflık ve yarı şeffaflık özelliğini muhafaza etmektedir.

Alternatiflerine göre daha ekonomik olan Çinko Borat, halojen ve antimon içerikli alev geciktiricilerin kullanımı sonucu meydana gelen zehirli ve aşındırıcı halojenür gazları salınımına sebep olmayan çevre dostu bir duman bastırıcıdır. Ayrıca zehir etkisi olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel cihazlara ihtiyaç yoktur.

Alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması Çinko Boratın, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini ve elektrik özelliklerin iyileşmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşiktir [85]. Ayrıca Çinko Borat, nem absorplamaması ve suda çözünmeyip kolayca ıslanabilmesi özelliğiyle naylon ve diğer polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri kazandırarak metallerle reçineler arasında yapışma özelliğini de arttırır. Böylece malzeme antiseptik özellik kazanmaktadır.

Borik asit gibi bazı malzemelerin seramik cilalara yüksek sıcaklıkta eriyik bloklar halinde eklenmesi gerekirken Çinko Borat daha düşük sıcaklıklarda prosese uygulanabilir. Bu da

proseste kolaylık ile ucuzluğun yanı sıra iyi çözünürlük ve katılaştırma sıcaklığının düşürülmesi ile ürün kalitesi ve beyazlığının arttırılmasını sağlamaktadır.

Çinko Borat yoğunluğunun az olması nedeni ile ekonomiktir ve dağılım sistemlerinde çökelti verme olasılığı düşüktür. Bu nedenle boyalarda kullanımda iyi performans sergilemektedir. Hatta fosfor ile karıştırılmış uygulamalarında boyaya paslanmayı önleyici bir özellik de kazandırmaktadır.

5.4.2 Ahşap Korumada Çinko Borat

Borlu bileşikler ahşap korumada, diğer geleneksel emprenye maddeleri ile karşılaştırıldığında düşük oranlarda çevresel etkiye sahip olup, çok az miktarlarda akut toksisiteye neden olmaktadır. İnsanlara ve hayvanlara normal sofradan daha fazla toksik olmayıp, renksiz ve kokusuz olmakta, korozyon özellikleri olmamakta ve yanmaya karşı direnç taşımaktadırlar [49].

Ahşap malzemenin biyotik ve abiyotik zararlara karşı korunmasında Çinko Borat, yaşayan organizmalarda açlık etkisi oluşturarak toksik özellik kazanmaktadır [48]. Böylece ahşabı hayvansal ve bitkisel kaynaklı biyotik zararla çürümeye karşı korumaktadır.

Emprenye maddesinin özellikle dış ortam kullanımı için uygulanıyorsa, güneş radyasyonu, rüzgar, yağmur gibi dış ortam şartlarından ahşabı korumasının yanında kendisinin de korunması yani bu ortamlarda kararlı kalması istenmektedir. Çinko Borat, öncelikle fiziksel olarak ateş ve rutubetin neden olduğu yanma ve canlıların yaşaması için uygun ortamın oluşumunu engellemekte, bunun yanında kimyasal olarak metal, asit ve bazı kimyasalların sebep olduğu korozyon, bozunma; mekanik olarak da aşınma, deformasyon gibi abiyotik zararlara karşı ahşabı korumaktadır.

5.4.2.1 Çinko Boratın Diğer Emprenye Maddeleriyle Karşılaştırılması

Son yıllarda halojenli alev geciktiricilerin kullanımı, zararlı etkilerinden dolayı yasaklanmaktadır. Yapılan kül analizlerinde antimon trioksitinin, yaklaşık %80-95'inin gaz faza geçerek duman oluşumunu arttırdığı saptanmış ve içerdiği ağır metalden dolayı zararlı

olduğu belirtilmiştir [94]. Alev geciktiricilerden biri olan alüminyum trihidrat ise ucuz ve zararsız olmasına rağmen alev geciktirici olarak istenilen etkinliğe sahip değildir. Bu noktada çevre dostu ve duman baskılayıcı olmasının yanında anti bakteriyel özelliğe de sahip olmasıyla Çinko Borat devreye girmektedir [95].

Kompozit malzemelerin borlu bileşiklerle emprenyesinde dikkat edilecek en önemli konu malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine olabilecek etkileridir. Burada kullanılan tutkal ile ağaç malzeme arasında gerçekleşen bağlanma etkisi en önemli husustur. Genel olarak borlu bileşiklerin etkileri az olmakla birlikte, kullanılacak tutkal tipinin borlu bileşiklerle uyumlu olması gerekmektedir. Bazı durumlarda borik asit veya sodyum boratlar fenol formaldehit tutkalı ile uyumsuzluklar göstermektedir. Bununla birlikte Çinko Boratlar veya susuz boraks başanlı bir şekilde fenol formaldehit tutkalı ile kullanılabilir [96].

Diğer emprenye maddeleriyle karşılaştırıldıklarında çevre dostu olmalarının yanında borlu bileşiklerin yüksek oranda çözünebilir olması, bu bileşiklere aynı zamanda bir dezavantaj kazandırmakta ve emprenye edilen ağaç malzemedeki kolaylıkla yıkanabilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle emprenye edilen malzemenin genellikle toprakla ve suyla temas etmeyen yerlerde kullanılması önerilmektedir. Borlu emprenye maddelerinin ağaç malzemedeki yıkanmasını önlemek ve zor yıkanan yeni borlu emprenye maddeleri ve sistemleri geliştirmek üzere son yıllarda yoğun şekilde araştırmalar yapılmaktadır. Bor, ağaç malzemedeki kimyasal yapılara doğrudan bağlanamamakta ve kimyasal bir fiksasyon gerçekleşmemektedir. Bunun sonucu olarak borlu bileşikler yüksek rutubet şartları ağaç malzemenin dış hava şartlarında kullanımlarında yıkanma ile karşı karşıya kalmaktadır [97]. Bu nedenle borlu bileşikler üzerine yapılan yeni araştırmaların bir bölümü yoğun şekilde borun yıkanmasını önleyecek yeni sistemlerin geliştirilmesi üzerinedir ve suda zor çözünen bor bileşiği Çinko Borat birçok araştırmaya konu olmuştur [49].

Borlu bileşikler kompozit üretimi sırasında katı partiküller olarak doğrudan hammadde oduna veya tutkala katılmaktadır. Çinko Borat gibi inorganik borat bileşikleri bu amaçla daha çok kullanılmakta ve bu bileşiğin daha düşük çözünürlüğünden dolayı yıkanma riski de azaltılmaktadır. Bunun sonucu olarak bu tip kompozit malzemeler dış şartlarda kullanım için daha uygun hale gelmekte ve dayanıklılık artmaktadır [45], [46], [47].

Ayrıca borat bağlanma sistemlerinde çinko ve bakırın bağlanması da alternatif bir empenye maddesi elde etme yoludur. Bu sistemlerde farklı bileşimlerde boratlar elde etmek için karışım oranları değiştirilebilmekte ve sızıntıya karşı en iyi direnç fazla çinko kullanıldığında elde edilmektedir [39].

5.5 Çinko Borat Pazarı

Dünyada üretilen alev geciktiricilerin % 85'i plastik ürünlerde tüketilmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan alev geciktiricilerin en önemlisi $Al(OH)_3$ olup, bu alandaki pazar payı %50 civarındadır. Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarından düşük bir pay (yaklaşık % 1) almaktadır. Bununla birlikte ABD'de borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı 1990'lı yıllarda artışa geçmiştir ve dünya Çinko Borat pazarının yıllık % 12-15'lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmektedir [38]. ABD ve Batı Avrupa'da kullanılan farklı alev geciktiricilerin % dağılımları Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 ABD ve Batı Avrupa'da kullanılan farklı alev geciktiricilerin % dağılımları [38]

Alev Geciktirici	A.B.D	Batı Avrupa
$Al(OH)_3$	39	47
Brom Bazlı Bileşikler	27	13
Fosfor Bazlı Bileşikler	12	23
Klor Bazlı Bileşikler	11	3
Antimuan Oksitler	8	7
$Mg(OH)_2$	1	2
Diğerleri*	2	5

* Alev geciktirici olarak kullanılan Çinko Borat ve bazı bor bileşikleri diğerleri kapsamında verilmiştir.

Dünya ve Türkiye'de Rafine-Özel Bor Kimyasalları Üretimi ve Pazarında Eti Maden İş Gen Komisyon Raporu'na (2005) göre, Çinko Boratın yılda dünya çapında üretim kapasitesi 15.600 ton, toplam tüketimi 14.643 ton, ortalama fiyatı 2.500 \$/ton, pazar hacmi ise 37 milyon \$'dır. Çizelge 5.12'de Dünyada bazı Çinko Borat üreticileri ve kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 5.12 Çinko Borat üreten firmalar ve kapasiteleri [38]

Ülke Adı	Üretici Firma	Tesis Yeri	Kapasite (ton/yıl)
Çin	Hainan Zhongxin Chemical	Haiko	1.000
	Shanghai Jinghua Chemical	Wujing.	-
	Wuxi Daxhong Chemical	-	-
	Zhenjiang Sulphuric Acid Plant	Zhenjiang City	1.000
Hindistan	C-Tech	Mumbai	-
Norveç	Waardels	Skalevik	-
A.B.D	Anzon	Laredo	-
	US Borax	Wilmington	12.000

Bunların dışında AllChem Industries, Inc., Product 2000, Charlotte Inc. ve William Joung And Co. gibi firmalarda Çinko Borat üretmektedir.

Yüksek kaliteli bor rezervlerine sahip olan ülkemizde ise uzun yıllardır ithal olarak sağlanan Çinko Boratın üretimi, laboratuvar çapında deneme aşamasında olup, ticari alanda üretimi ancak özel sektör tarafından sınırlı kapasitede yapılmaktadır [98].

BOREN tarafından geliştirilen tarımbor-aşşapbor ve Çinko Borat üretimi ise özel sektör tarafından yapılmaktadır [7].

5.6 Çinko Borat Üretimi

5.6.1 Çinko Borat Üretim Yöntemleri

Konuyla ilgili daha önce yapılmış çalışmalarda Çinko Boratın değişik sentez yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerde çinko kaynağı; çinko oksit, çinko tuzları ya da çinko tuzlarının suda çözünmesiyle elde edilen çinko hidroksittir. Bor kaynağı olarak ise alkali metaller içeren boraks, tinkalkonit gibi borat mineralleri ve/veya borik asit kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerin karakteristik özelliği reaksiyonların sıvı çözeltilerde gerçekleşmesidir. Katı-sıvı reaksiyon yönteminden farklı olarak reaksiyonun katı fazda ilerlediği reolojik faz ile reaksiyon

sürecinin yığın fazda ilerlemesi gibi çeşitli yöntemlerde Çinko Borat sentezinde kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda reaksiyon kinetikleri çalışılmış ve reaksiyonun sıcaklık, zaman, karıştırma hızı ve karıştırıcı tipi gibi parametreleri incelenerek bunların parçacık boyutu dağılımı, kristalliği gibi ürün özellikleri üzerinde etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda Çinko Borat sentezinde reaksiyonlar tek kademede gerçekleştirilebildiği gibi elde edilecek ürünün kalitesini arttırmak ve kristal gelişimini incelemek amacıyla iki kademeli reaksiyonlar da çalışılmıştır.

Son yıllarda, Çinko Boratın yüksek sıcaklıktaki proseslerde etkinliğini koruyabilmesi amacıyla dehidrasyon sıcaklığının arttırılarak ısıl kararlılığının iyileştirilmesi ile polimer matrisinde dağılımı, parçacık boyutu, hidrofobitesi gibi yüzeysel özellikleri ve diğer malzemelerle birlikte kullanıldığında oluşan sinerjik etkisi gibi kullanım alanlarına yönelik ürün geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalara göre yüzey aktif ajan olarak kullanılan polietilen glikol, oleik asit ve fosfat esterleri, kerosen gibi katkı maddelerinin nano ve hidrofobik yapılar oluşturmada etkili olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında katkıların, dehidrasyon sıcaklığını yükselttiği, yüzey aktif maddelerin bozunumuna bağlı olarak tutuşma sıcaklığını düşürüp malzemeyi soğutarak alev geciktirici özellikte önemli bir rol oynadığı belirtilmektedir. Fakat inorganik dolgunun aşırı miktarı da polimerin mekanik özelliklerini zayıflatabilmektedir.

Reaksiyon sonucu genelde beyaz çökelti olarak elde edilen Çinko Boratlar safsızlıklardan arındırma işlemleri sonucunda çeşitli yöntemlerle kurutulup kristal, nano kristal, camsı ve lif halde yapılarda elde edilebilmektedir. Alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan Çinko Boratlar daha çok kristal yapıya sahiptir. Son ürün eldesinde kurutma işlemleri gerçekleşen reaksiyon ve istenen yapısal özellik doğrultusunda farklılıklar göstermektedir. Kurutmada çeşitli sıcaklık ve sürelerde vakum fırını kullanılabilen ya da etanol kullanılarak süperkritik kurutma tekniği uygulanabilmektedir.

5.6.2 Daha Önce Yapılan Çalışmalar

İlk olarak Çinko Boratın sentezi ve kullanım alanları hakkında Myhren ve Nelson [99] tarafından yapılan patent çalışmasında, boraks ve çinko sülfat çözeltileri ile çinko sülfat fazlasını almak için NaOH kullanılarak $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ yapısında Çinko Borat elde edilmiştir.

Bu sentez oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yüksek sıcaklıklarda Çinko Borat hidroliz yoluyla bozunma eğiliminde olduğu belirtilmiştir.

Humphrey [100] tarafından yapılan ve yine patent konusu olan bir başka çalışmada ise $Zn(NH_3)_4 \cdot B_2O_4 \cdot xH_2O$, $2Zn(NH_3)_4 \cdot 3B_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $3Zn(NH_3)_4 \cdot 2B_2O_4 \cdot xH_2O$ bileşimlerinde sentezlenen çinko amonyum borat kompleksleri ısı ile işlemle parçalanarak sırasıyla $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ve $3ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ bileşimlerinde Çinko Boratlara dönüştürülebilirlikleri üzerinde durulmaktadır.

1970'li yıllarda çalışmalar yapmış ve patent almış olan Nies vd. [59] sodyum potasyum tetraborat ve çinko tuzları (çinko klorür, çinko bromür, çinko sülfat, çinko nitrat) kullanıp Çinko Borat $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ ile aşılama da yaparak, 95°C reaksiyon sıcaklığı ve 5.5, 6 ve 24 saat süren reaksiyon sürelerinde düşük hidrasyon değerine sahip Çinko Borat üretim yöntemini geliştirmiştir ve bu çalışmayla patent almıştır.

Patent konusu olan bir başka çalışmada, ZnO ve $B(OH)_3$ kullanılarak kaynama sıcaklığında $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ bileşiği çöktürme yoluyla sentezlenmiş ve Schubert [70] aldığı Amerikan patentinde ZnO:B₂O₃ oranı 4:1 olan Çinko Borat bileşiklerini ve susuz Çinko Boratı, çinko oksit ve çinko sülfat ile borik asit ya da sodyum tetraborat pentahidrat kullanılarak, karışımın kaynama sıcaklığının üstünde 500-700°C sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Bu patentte ayrıca $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 'nun geri soğutucu altında ısıtılması ile en azından beş günlük bir işlem sonucunda $6ZnO \cdot 5B_2O_3 \cdot 3H_2O$ 'ya ve yine geri soğutucu altında ZnO ilavesi ile aşılama yoluyla $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ 'ya dönüştürülebileceği belirtilmektedir. Patent Çinko Borat bileşiklerinin ve özellikle yüksek sıcaklıklarda plastik ve lastik bileşiklerinde kullanılmasında özgün avantajlar sağlayan yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip sulu Çinko Boratların geliştirilmesi hakkındadır. Sonuç olarak, çok yüksek proses sıcaklıklarına uyum sağlayan susuz Çinko Borat bu çalışmada elde edilmiştir.

Schubert, ilk olarak çinko oksit ve borik asitten oluşan $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ yapısının katı halde borat iyonlarının yavaş polimerizasyonu ile $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ yapısına dönüştüğünü saptamıştır. Schubert vd. [68], çinko klorür çözeltisine borik asit çözeltisi ekleyerek, aynı ortamda bir gün süreyle kalan yığından Çinko Borat $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$, tekli kristalleri elde etmiştir. Hidroklorik asit kullanılan bu yöntemde, sulu bir çinko klorür çözeltisi, bir miktar

hidroklorik asit içinde çinko oksitin pH'ı 4 olana kadar çözülmesiyle oluşur ve bu çözelti 95°C'deki borik asit çözeltisine azar azar eklenmiştir. Meydana gelen aşırı pH düşüşü damla damla çinko oksit çözeltisi eklenmesiyle düzeltilmiştir. Aynı ortamda bir gün süreyle kalan karışım yığından Çinko Borat tekli kristalleri elde edilmektedir. Sonuç olarak Schubert vd. Çinko Boratın kimyasal yapısını incelemiş ve boratın alüminat, silikat gibi temelinde oksitin başrol oynadığı diğer oksit malzemelerden daha farklı olduğunu ve son zamanlarda borat minerallerine ilişkin öne sürülen teoriler borat yapılarının anlaşılmasına yardımcı olsada sentetik boratların yapısını tam olarak ifade edemediğini belirtmiştir.

Sawada vd. [101], çalışmalarında Çinko Boratın üretimi ve uygulama alanlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapılı Çinko Borat, borik asit ve çinko oksitin iki kademeli reaksiyonuyla üretilmiştir. İlk basamakta çinko oksit ile borik asitin göreceli düşük 45-65°C sıcaklıklardaki reaksiyonu ince Çinko Borat kristalleri elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiş ve reaksiyon hızını arttırmak amacıyla aşırı olarak Çinko Borat kristalleri kullanılmıştır. Reaksiyon ilerledikçe ince Çinko Borat kristallerinin oluşumuna bağlı olarak reaksiyon karışımının viskozitesi artan katı-sıvı oranıyla artmış ve bir miktar su Çinko Borat yapısına hem hidroksil grupları hem de kristal suyu olarak katılmıştır. İkinci basamakta ise, oluşan Çinko Borat kristallerinin 70-110°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda gelişimi gözlenmektedir. Reaksiyonun bu aşamasında $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ yapısındaki Çinko Borat $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına dönüşmektedir. Bu aşamada düşen viskozite değerleri de $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ oluşumu dolayısıyla reaksiyon karışımındaki suyun arttığını göstermektedir. Sonuç olarak Sawada vd. [101], aldıkları Amerikan patentinde, çok az sodyum bileşenleri içeren kristal yapılı Çinko Boratı incelemiştir. İlk kademede yaklaşık 60°C sıcaklıkta 1.5 saat Çinko Borat kristallerinin oluşumu, ikinci kademede ise sıcaklıkta 4 saat boyunca Çinko Borat kristallerinin gelişimi gözlenmiştir.

Shete vd. [102], çinko oksit ve borik asit kullanılarak katı-sıvı reaksiyonundan Çinko Borat oluşum kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmada, Çinko Borat üretimini etkileyen reaksiyon parametrelerinin ve reaksiyon kinetiğini incelenmiştir. Reaksiyon parametrelerinin etkilerini belirlemek için karıştırma hızı, karıştırıcı tipi, çinko oksitin ortalama parçacık boyutu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, borik asitin başlangıç konsantrasyonu, reaktan oranı parametreleri incelenmiştir. Ayrıca çinko oksit dönüşümü incelenmiş, katı-sıvı reaksiyonuyla

Çinko Borat eldesinde, parçacık süspansiyonu için minimum hızda prosesin kinetik kontrolü sağlanarak, reaksiyon kinetikleri geliştirilmiş ve hız sabiti deneysel dönüşüm süresi verilerine göre hesaplanmıştır. Shete vd. [102], çinko oksit ve Çinko Borat parçacıkları küresel olduğu, çinko oksit parçacıklarının suda çözünmediği, borik asit çözeltisindeki borik asit iyonlarının çinko oksit parçacıklarıyla tabakanın yüzeyinde reaksiyona girdiği varsayımlarını kabul ederek; kinetik model olarak, çinko oksit parçacıklarına borik asitin difüze olduğunu, borat halkalarının zamanla yeniden düzenlenerek borat iyonlarına dönüşümünün gerçekleşmediğini belirtmiştir. Hidrodinamik ve reaksiyon koşullarının kesikli sistemde Çinko Borat üretimine etkileri incelenmiştir. Sonuçta, karıştırma parametrelerinin (karıştırıcı tipi, karıştırma hızı) ve çinko oksit parçacık boyutunun Çinko Borat parçacık boyutunu etkilediği saptanmıştır. Çözünmüş borik asit ile çinko oksit yüzey reaksiyonunun kinetik açıdan kontrol basamağı olduğu, hızlı dönüşüm ve küçük boyutta Çinko Borat kristalleri elde etmek için karıştırıcı hızının ve reaksiyon süresinin artması, çinko oksit parçacık boyutunun ise azalması gerektiği belirtilmiştir.

Chang vd. [103], Çinko Borat, ZnB_4O_7 , nano tüpleri ilk olarak, argon gazında Ag katalizör varlığında çinko nano parçacıkları ve borat içeren tozun karıştırılıp basitçe sinterlenmesiyle sentezlemiştir. Bu çalışmada ZnB_4O_7 nano tüpleri, kavisli tabaka benzeri yapılardan katı faz reaksiyon mekanizması temelinde elde edilmiştir. Sentezlenen polikristal yapıları ZnB_4O_7 nano tüpleri birkaç on nanometre çapında ve birkaç mikrometre uzunluğundadır.

Shi vd. [104], yaptıkları çalışmalarda reolojik faz reaksiyon metodu uygulamışlardır. Geleneksel sıvı çözelti reaksiyonunda hammaddelerin suda reaksiyonu gerçekleştirmek için çözülmesi veya ısıtma ve diğer katı-hal başlangıç malzemeleri ile oluşturulmuş sulu bulamaç içinde reaksiyona girmesi gerektiğinden, bu yöntemlerle, reaksiyon sürecinin ve hammadde oranının ciddi bir kontrol gerektirdiğini ve hammaddelerin dönüşümlerinin tamamlanmasının garanti edilemeyeceğini, sıvı çözelti reaksiyonu yöntemlerinde ana çözeltinin yeniden kullanılabilmesi mümkün olsa da hammaddelerin dönüşümleri tamamlanmaya kadar bir geri döngüsünün söz konusu olmadığını ve bu nedenle bu yöntemlerin az ya da çok çevre kirliliğine yol açtığını, dahası bu yöntemlerin son ürün elde etmede çözme, çalkalama, filtreleme, yıkama ve kurutma gibi çok adımlı prosesleri gerektirdiğini öne sürmüşlerdir.

Sıvı çözeltili reaksiyonları ile üretimden farklı olarak Shi vd. [105], çalışmalarında $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ Çinko Boratı sentezlemek için reolojik faz reaksiyon yöntemini uygulamıştır. Hammaddeleri tamamen kullanabilmek ve çevre kirliliğini önlemek amacıyla, stokiometrik oranda çinko oksit ve borik asitin çok az (bir-iki damla) su varlığında manuel olarak karıştırılmasıyla eş dağılımlı reolojik faz reaksiyonunu kapalı bir kaptaki $95^\circ C$ 'de 8 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, daha az proses aşamasıyla çevre kirliliğine sebep olmadan gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun meydana geldiği proseste artan hammadde olmadığından teorik değerin % 100'üne yakın verim elde edilmiştir.

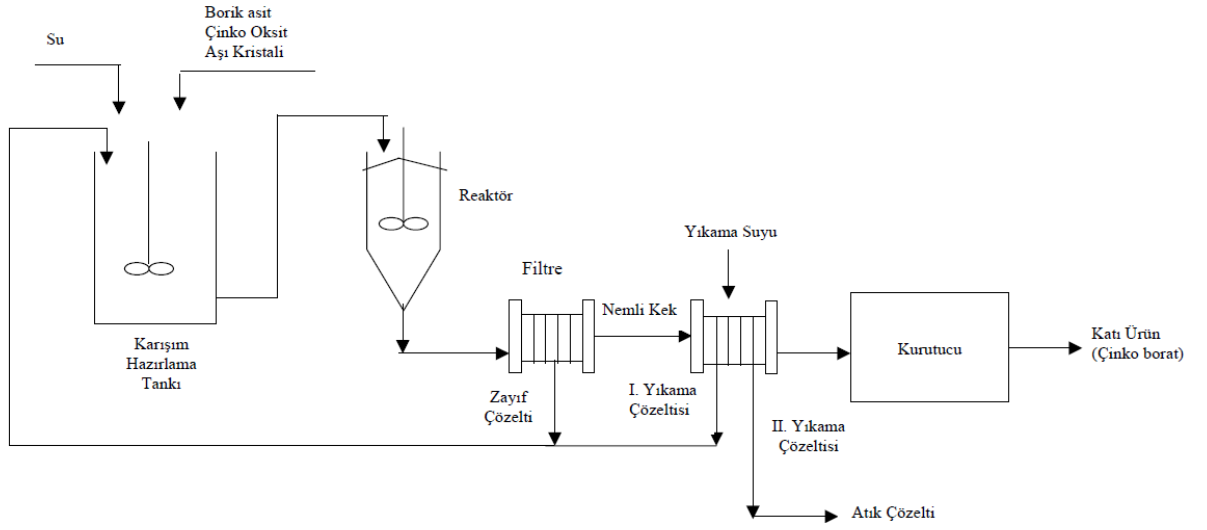
Shi vd. [105], [106] nano ve mikro düzeyde çubuk, çizgi, tabaka, küre gibi farklı şekillerde $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ Çinko Borat yapısını yüzey aktif madde destekli kolay bir hidrotermal yöntemle üretmişlerdir. Başlangıç pH değerini, hidrotermal sıcaklık, zaman ve hammaddelerin konsantrasyonunu içeren hidrotermal reaksiyon parametrelerinin $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ nano/mikro yapıları oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı nano/mikro $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ kristal yapıları üzerinde polietilen glikolün (PEG 300) yüzey aktif madde olarak önemli bir etkisi vardır. Bu çalışmada yapının oluşum mekanizması da kısaca ele alınmıştır. Ayrıca bu çalışmada $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ nano kristallerinin mantar ve bakteri önleyici özellikleri üzerinde de durulmaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada, $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ nano kristallerinin *F. oxysporium*, *R. solani*, *G. zaeae*, *D. gregaria* ve *C.gossypii* mantarlarına karşı etkin, *B. cinereapers* mantar türüne karşı ise etkisiz olduğu, bu etkinliğin yapı şekillerine de bağlı olduğu belirtilmiştir. Tabaka halindeki nano kristaller çizgi ve çubuk haline göre mantar aktivitelerine karşı daha etkindir. Elde edilen ürünler *E. coli* bakterilerinin gelişimine karşı etki gösterememiştir.

Ting vd. [107], [108], yeni ağ benzeri $ZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ ($y=0.3-0.4$, $z=1.0-1.4$) yapısındaki Çinko Boratı amorf faz halde düzenli homojen çökeltme yöntemi ile sentezlemiştir. Çinko oksitin amonyakla çinko nitrat olarak çöktürülerek borik asit çözeltisine ilave edilmesiyle sentezlemiştir. $45^\circ C$ sıcaklıkta, farklı reaksiyon sürelerinde (2, 3, 4 saat), sürekli karıştırma ile gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen beyaz çökelti, sentrifüj ile ayrılıp distile su ile yıkanarak vakum fırınında kurutulmuştur. Elde edilen Çinko Boratın, PP (polipropilen) ve HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen) içinde alev geciktirici performansı ticari Çinko Borat ZB2335 ile karşılaştırılmış ve daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

Ting vd. [107], ince nano tabaka benzeri $2ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ Çinko Borat yapısını; düşük sıcaklıkta, amonyak, çinko nitrat ve boraks hammaddeleri kullanarak düzenli homojen çökelme yöntemiyle üretmiştir. Bu çalışmada elde edilen Çinko Boratın, PP için etkin bir alev geciktirici olduğu, malzemede Çinko Borat içeriği ağırlıkça yaklaşık % 12 olduğu ve PP'nin küllenme (karbon atık) oranının % 75'e yükseldiği gözlenmiştir.

5.6.3 Çinko Borat Üretim Prosesi

Dünya çapında çeşitli firmalar tarafından Çinko Boratın binlerce tonunun üretimi, 35 yılı aşkın bir süredir çinko oksit ve borik asitin reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. İlk olarak Çinko Boratın sentezi ve kullanım alanları hakkında 1970 yılında çalışmalar yapmış olan Nies vd. [59] dışında günümüze kadar yapılan çalışmaların birçoğunda sentez yöntemi ve sürecinde bazı değişiklikler incelenmiş olup, günümüzde ticari Çinko Borat üretiminde hammadde olarak genelde çinko oksit ve borik asit kullanılmaktadır. Yaygın olan üretim yönteminde; yaklaşık 95°C sıcak borik asit çözeltisine toz halde çinko oksit ve aşu kristali olarak kullanılan ticari Çinko Borat eklenmekte ve oluşan karışım reaksiyon süresince karıştırılmaktadır. Çinko oksidin reaksiyon süresince tamamen tüketilmesi için borik asit fazlasının kullanılması ve reaksiyon süresinin kısaltılması ile ürün kalitesinin artması için de sisteme aşu olarak ticari Çinko Borat eklenmesi tercih edilmektedir. Reaksiyon sonucu elde edilen katı Çinko Borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırımına tabi tutularak ayrılmakta, katı Çinko Borat kekinde bulunan zayıf borik asit çözeltisi ise sıcak suyla yıkanarak uzaklaştırılmaktadır. Sonuçta açığa çıkan zayıf borik asit çözeltisi sisteme geri beslenmekte ve elde edilen yıkanmış Çinko Borat keki kurutucuda kurutulurken ürün elde edilmektedir [102], [109], [110]. Şekil 5.9'da Çinko Borat üretimi akım şeması görülmektedir.



Şekil 5.9 Çinko Borat üretimi akım [38]

HİDROFOBİK ÇİNKO BORAT

Hidrofobisite, moleküllerin suda çözünmemesi ve suyu bünyesine almaması durumunu gösteren fiziksel bir özelliktir. Hidrofobik moleküller genelde apolar olup, nötr ve apolar molekül ve/veya çözücüler ile etkileşimleri termodinamik olarak daha karardır. Su içerisinde hidrofilik yapıların aksine hidrojen bağları oluşturmayarak, iyon kümeleri halinde bir araya gelmektedirler. Su, hidrofobik yüzeyler üzerinde yüksek temas açısı sergilemekte ve böylece temas açısı arttıkça yüzeyin ıslanabilirliği de azalmaktadır. Hidrofobik yüzeyler, ıslanmayan yüzeylerdir. Bu yüzeylerde, su devamlı bir film oluşturmayıp damlalar halinde kalarak su geçirmezlik ve su itici özellikler sergilenmektedir.

Hidrofobik malzemeler günümüzde dış ve iç yüzeylerde cam ve aynaların temiz ve ıslanmadan kalmasını sağlama amaçlı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında hidrofobik özellik kazandırılan metallerle üretilen kara, deniz ve hava araçlarının metal aksamların su tutmaması sonucu paslanma, donma ve buzlanması önlenmekte, sürtünmesi de azalarak malzeme ömrü uzamaktadır. Hidrofobik özellik gösteren malzemeler, dış mekanlarda su geçirmezliği, sızıntı ve akıntıları önleyerek enerji kaybını azaltmaktadır. Bunun yanında topluma açık yerlerde hidrofobik özellik kazandırılan metallerden imal edilmiş ya da hidrofobik boya, kaplama ile çeşitlendirilmiş kapı kolu ve armatürler su tutmayacağından çok daha hijyenik olacaktır. Ayrıca kalp pilleri, stentler gibi tıbbi malzemenin hidrofobik olmasıyla bu yüzeylerde parmak izi dahi kalmadığı belirtilmiştir [111]. Tıkanmış kanmış damarlara uygulanan ve genelde çeşitli metallerden üretilen stent yüzeylerinin hidrofobik olması, kan akışının düzgün bir biçimde sağlanabilmesini kolaylaştırarak stent performansını arttırmaktadır.

Hidroforbik inko Borat retiminde farklı yüzey aktif ajanlar kullanılarak inko Boratın hidrofilik özelliği hidrofobik hale getirilebilmektedir. Malzeme morfolojisi malzeme özelliklerinin birçoğunu etkilemektedir. Polimerlerin mikro çatlaklar bulunan yüzeylerine inko Borat eklenmesi sonucu homojen ve pürüzsüz yüzeyler elde edildiği, bu yüzeylerde polimer yığınlarının oluşmadığı ve polimer katkı ara yüzeyinin kesin hatlarla belli olmayıp polimer içindeki boşlukların yok olduğu gözlenmiş ve iyileşen bu adhezyon özelliklerinin inko Boratın hidrofobikliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir [72]. Hidrofobik zellik, inko Borat moleküllerinin kümeleşmesini önleyerek polimer matrisinde dağılımını kolaylaştırmakta, yağlama katkısı olarak kullanımını sağlamakta ve hidrofobik ürün oluşturmada kullanılan yağ fazı ya da diğer maddelerin bozunumuna bağlı olarak artan dehidrasyon sıcaklığı ile inko Boratın alev geciktirici özelliğini iyileştirmektedir. Ayrıca hidrofobik inko Boratın polimer, ahşap malzemelerde katkı olarak kullanımı bu ürünlerin su maruziyetine karşı koruma sağlamaktadır.

Alkanlar, yağlar, silikonlar, florokarbonlu kimyasallar, kaygan malzemeler hidrofobik özellik göstermektedir. Hidrofobisite ölümünde, içerdiği kuvvetlere bağlı olarak malzemelerin hidrofobik özellikleri, katı malzeme ile su arasındaki suyun kohezyon geriliminin adezyon gerilimine oranı olarak belirlenmekte ve katı yüzeyin serbest enerjisiyle ilişkilendirilmektedir [112].

Hidrofobisite lm analizleri, relatif temas açısı, aktif oran ve çeşitli kromatografi yöntemleriyle yapılmaktadır. Temas açısı ölüm yöntemi, akışkan ile katı ara yüzeyindeki karşılaşma açısıdır ve yüzey üzerinde damla oluşturarak statik halde temas açısı ölümüne dayanan ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aktif oran yüzdürme testi ile belirlenmekte ve yüzdürme testinde bulunan aktif oran, su eklenip karıştırılan numune için yüzen ürün ağırlığının toplam numune ağırlığına oranıdır. Kromatografik yöntemde ise zıt yönde hareket eden sıvı faz kromatografisi, genelde biyolojik zeltelerin hidrofobisitesini ölçmek amacıyla kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalara göre yüzey aktif ajan olarak kullanılan polietilen glikol, oleik asit, fosfat esterleri ve kerosen gibi katkı maddelerinin inko Borat retiminde hidrofobik yapılar oluşumunda etkili olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, modifiye ajan olarak kullanılan polietilen glikol, kerosen ve oleik asit kimyasalları, dağıtıcı faz olarak kullanılan izopropil alkol, etanol ve metanol kimyasal çözücüleri Çinko Borat üretiminde hidrofobisiteyi arttırıcı yönde etkili olduğu gözlenmiş, modifiye ajanlar ile çözücülerin verim ve hidrofobisiteye etkileri incelenmiştir.

6.1 Hidrofobik Çinko Borat Üretimi

Tian vd. [113], [114] tarafından yapılan çalışmalar, sıcak sudaki ($\geq 60^{\circ}\text{C}$) borat tuzları ve çinko tuzlarının reaksiyonlarını içermektedir. Çinko Boratın önemli nitelikleri oldukça düşük suda çözünürlük ve oldukça yüksek dehidrasyon sıcaklığıdır. Son bahsedilen özellik birçok polimer sisteminde işlenmeye uygundur. Fakat Çinko Borat parçacıklarının, endüstrideki kullanımlarında polimer matrislerde dağıtılmasında bir takım güçlüklerle karşılaşmaktadır. Elde edilen verilerde hidrofobik özellikli ve nano yapılı Çinko Borat hazırlama çalışmaları çok azdır.

Bu nedenle Tian vd. [113], [114] tarafından yapılan $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ Çinko Borat sentezi ile ilgili çalışmada hidrofobik Çinko Borat nano trombositleri tek adımda çöktürme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezde boraks sulu çözeltisi ile çinko sülfat sulu çözeltisine ısıtılmış saf etanol ve oleik asitten belli bir miktar eklenip karıştırılmıştır. Eklenen oleik asit Çinko Borata tekli hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır. Ekleme işlemlerinin tamamlanmasından sonra ısıtılan karışım son olarak süzölmüş, istenmeyen reaktantların ve yan ürünlerin uzaklaştırılması için saf etanol ve saf su ile yıkanmıştır. Son ürün olan beyaz Çinko Borat tozlarının elde etmek için kurutma işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada, katalizör ve karmaşık teknikler gerektirmeyen aktif Çinko Borat nano trombositlerin tek adım sentezi ve yapısı incelenmiştir. Hidrofobik özellikli Çinko Boratın yüzeysel özelliklerinin geliştirilmesiyle nano yapılı hidrofobik Çinko Borat eldesi, Çinko Boratın uygulama alanlarının gelişmesine yol açmıştır.

Shi vd. [115], kompozit malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılan $4\text{ZnO}. \text{B}_2\text{O}_3. \text{H}_2\text{O}$ bileşiği tozunun mikroyaoısının uygulama alanında önemli olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada ilk olarak yüzey aktif madde PEG 300 (polietilen glikol 300) kullanılarak, hidrotermal yöntemle tek boyutlu dikdörtgen çubuk nano yapılar incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen ürünlerde, 70 nm kalınlığında, 150-800 nm genişliğinde dikdörtgen nano çubukların oluşumunda PEG

300 önemli rol oynamıştır. pH değeri ve sentetik sıcaklık ürün kompoziti oluşumunda etkili, sıcaklık ve zaman da ürünlerin biçimleri üzerinde etkilidir.

Shi vd. [106], farklı yapılardaki iki boyutlu ve üç boyutlu $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nano/mikroyapıları, yüzey aktif madde polietilen glikol-300 (PEG-300) varlığında hidrotermal teknikle sentezlenmiştir. Katmanlı tabaka benzeri nano parçacıklar ile nano ve mikro çubukların mikrosfer düzendeki yapıları reaksiyon koşullarının değişmesiyle üretilmiştir. Mikrosfer düzen sırasıyla, farklı çap ile farklı boyut ve modda çubuk benzeri parçacıklardan oluşmaktadır. Elde edilen ürün yapıları yüzey aktif maddeye, hidrotermal sıcaklık ve zamana bağlıdır. Su içeren bileşikler yavaş ağırlık kaybı sergilemektedir. Bu durum $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yüzeyine absorbe olan suyun salınımı ve yüzey aktif maddenin bozunumuna bağlıdır. Sonuç olarak, bu endotermik proses, tutuşma sürecini sıcaklığını düşürüp malzemeyi soğutarak alev geciktirici özellikte önemli bir rol oynamaktadır.

Zheng vd. [72], Çinko Borat, $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, nanoliflerini sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) ve çinko nitratın ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltisi ile modifiye edici olarak fosfat esterinin tek adımda çöktürme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Prensip olarak kristal gelişimi ve şeklini etkileyen aşırı doygunluk, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve ara yüzey enerjisi, kristal yapısını içeren içsel ve dışsal faktörler mevcuttur. Elde edilmiş deneysel veriler temelinde, $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin şekil ve boyutunu etkileyen en az üç etken bulunmaktadır. Bunlardan ilki, hidrofobik Çinko Borat nano liflerinin sentezlenmesinde önemli bir rol oynayan, yüzey aktif madde olarak kullanılan fosfat esteridir. Fosfat esteri ile metal iyonları artan reaksiyon sıcaklığıyla kuvvetli bir elektron değerlikli bağ oluşturarak hidrofobik özellik kazandırılmış ürün oluşumuna neden olmaktadır. Diğer iki etken ise reaksiyon sıcaklığı ve pH değeridir. Sıcaklık değeri reaksiyonun kinetik enerjisini arttırarak gerçekleşmesini sağlamakta ve çözeltideki yüzey aktif maddenin yığın oluşturma düzeyini etkileyerek lif benzeri yapılar oluşturmaktadır. Yine deneysel bulgular ışığında, son ürün oluşumunda başlangıç pH değerinin etkili olduğu saptanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen monoklinik yapıli hidrofobik Çinko Borat nanoliflerinin polietilenin termal kararlılığı üzerine etkisinin artırıcı yönde olduğu belirlenmiştir.

Li vd. [75] birçok polimer sisteminde proses özelliğine elverişli yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip olan Çinko Boratın ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) parçacıkları polimer matrissinde zor dağılım gösterdiğinden bu probleme çözüm olarak hidrofobik Çinko Borat nano tabakalarını oleik asit varlığında borik asit (H_3BO_3) ve çinko oksitin (ZnO) katı-sıvı reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Bu yöntem çevreye duyarlıdır. Morfolojik ve mikroskobik analizlerle bu bileşiğin eş gözeneklerin bulunduğu nano tabaka yapısında olduğu saptanmıştır. Dahası elde edilen ürün Çinko Boratın, özellikle oleik asitle sentezlendiğinde polietilenin alev geciktirici özelliği üzerinde etkiye sahiptir. Bu çalışmada yapılan termal analizler, deney serilerinden elde edilen hidrofobik ve hidrofilik yapıdaki Çinko Borat ürünleri için yapılmış, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hidrofobik $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ nano tabakalarının oranı % 2'ye ulaştığında bozunmaya başlangıç sıcaklığı en yüksek değere ulaşmıştır. İnorganik dolgunun aşırı miktarı polimerin mekanik özelliklerini zayıflatabilmektedir. Bu çalışmada, ağırlıkça yalnızca % 2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ nano tabakalarının PE içine eklenmesiyle en iyi alev geciktirme performansı elde edilmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

7.1.1 Kimyasallar

Bu çalışmada, referans borik asit, çinko oksit ve referans Çinko Borat Çinko Borat sentezinde hammadde olarak, boraks dekahidrat ve sülfirik asit ise borik asit üretiminde kullanılmıştır. Propilen glikol, kerosen ve oleik asit modifiye ajan, izopropil alkol, etanol ve metanol çözücü olarak kullanılmıştır. Diğer kimyasallar ise analitik incelemede sarfedilmiştir.

- ✓ Amonyum Hidroksit (Riedel-de Haen, % 26)
- ✓ Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Eti Maden İşletmeleri, Bandırma)
- ✓ Çinko Oksit (ZnO) (Çolakoğlu Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti, % 96-97 teknik kalite)
- ✓ EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- ✓ Erichrome Black T İndikatörü
- ✓ Etanol (Merck, % 96)
- ✓ Fenolftalein çözeltisi, (Merck, % 1)
- ✓ Hidroklorik Asit (Merck, % 37)

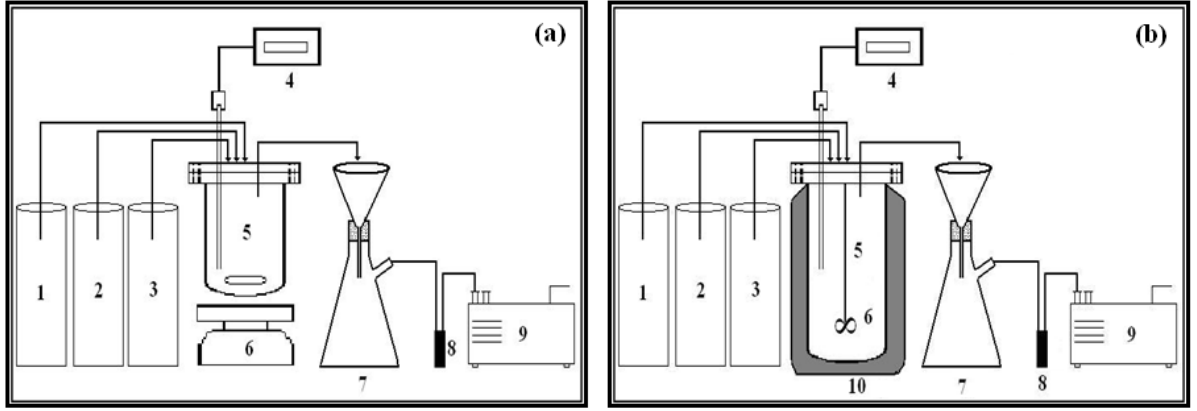
- ✓ İzopropil Alkol (İPA, Teknik)
- ✓ Kerosen (Fluka)
- ✓ Mannitol $C_6H_8(OH)_6$ (Fluka, Nötr)
- ✓ Metanol (Merck, % 99.5)
- ✓ Metil Oranj çözeltisi (Merck, % 1)
- ✓ Oleik Asit (OA, Alfa Aesar, % 90)
- ✓ Propilen Glikol (PG, Teknik)
- ✓ Referans Borik Asit (H_3BO_3) (Eti Maden İşletmeleri, % 99.90)
- ✓ Referans Çinko Borat ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) (Eti Maden İşletmeleri, Bandırma)
- ✓ Sodyum hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.1 N)
- ✓ Sülfürik Asit (Merck, % 98)

7.1.2 Cihazlar

- ✓ Cam reaktör (Kontrol Paneli: Parr 4843, Reaktör: Parr 5100)
- ✓ Potansiyometrik Titrasyon cihazı (Marka: Metrohm, Model: 794 Basic Titrino)
- ✓ FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) cihazı (Marka: Perkin-Elmer, Model: Spectrum One)
- ✓ XRD (X-Işını Kırınımı) cihazı (Marka: Philips Panalytical, Model:X'Pert Pro)
- ✓ TG/DTA (Diferansiyel Termal Gravimetrik Analiz) cihazı (Marka: Perkin Elmer, Model: Pyris Diamond)
- ✓ Optik Temas Açısı Ölçümü cihazı (Optical Contact Angle / Surface Tension Meter) (Marka: Cam 200)

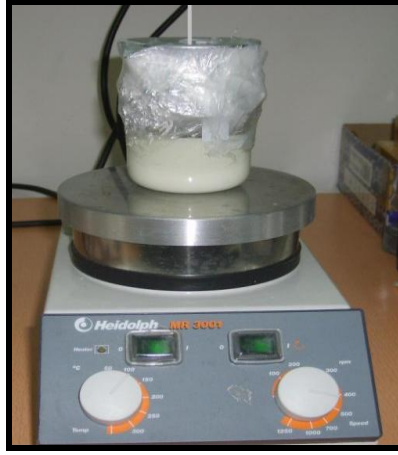
7.2 Çinko Borat Sentezi

Deneyler için başlangıçta, referans sulu borik asidin ya da bor kaynağı hammaddeden sentezlenen sulu borik asidin, belirlenen miktarda saf su içine eklenip 15 dakika karıştırma işlemi ile tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Sulu borik asit çözeltisi kesiksiz işleme çinko kaynağı ve aşu olarak kullanılan Çinko Borat ile belirlenen sıcaklık ve sürede, ağzı kapalı, iyi izole edilmiş bir beher içerisinde ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyona girmiştir. Deney boyunca sıcaklık ölçümü için dijital sıcaklık sensörü kullanılmıştır (Şekil 7.1a). Optimum koşullarda yapılan deneyler, 1.5 l iç hacimli, ceketli reaktörde tekrarlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 7.1b). Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 7.1'de verilmiştir.

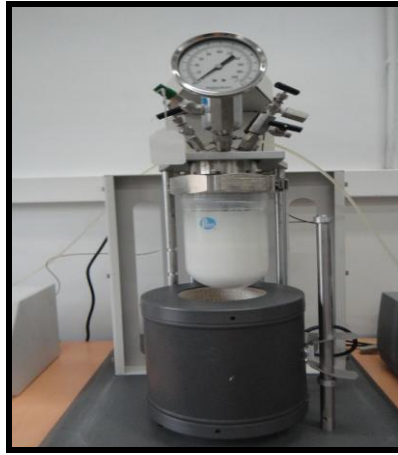


Şekil 7.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi a) Manyetik karıştırılmalı sistem, b) Mekanik karıştırılmalı sistem

Deney düzeneği şemasında, her iki sistem için 1 borik asiti, 2 çinko oksiti, 3 aşu, 4 dijital sıcaklık sensörünü, 7 katı-sıvı faz ayırma aparatını, 8 tuzacı, 9 vakum pompasını vermektedir. Manyetik karıştırılmalı sistem için 5 cam beheri, 6 manyetik karıştırıcıyı, mekanik karıştırılmalı sistem için ise 5 cam reaktörü, 6 mekanik karıştırıcıyı, 10 ısıtma ceketini simgelemektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği manyetik ve mekanik karıştırılmalı sistemlerin fotoğrafları Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.2 Manyetik karıştırıcı sistem



Şekil 7.3 Mekanik karıştırıcı sistem

Hidrofobikliği sağlamak amacıyla modifiye ajan olarak kerosen, propilen glikol (PG) ve oleik asit (OA) kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Modifiye ajanlar farklı çözücülerde çözülerek reaksiyon başlangıcında reaksiyon ortamına eklenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan karışım, süzildükten sonra katı beyaz çökelti ile berrak sıvıdan oluşan iki faz meydana gelmiştir. Oluşan katı faz etüvde 105°C sıcaklıkta kurutularak kuru, toz halde Çinko Borat ürünü elde edilmiştir.

7.3 Analizler

Bu çalışmada, sentezlenen ürünlerin analizleri, çeşitli analitik yöntemler ile karakterizasyon için cihazlar kullanılarak aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

7.3.1 Analitik Yöntemler

7.3.1.1 ZnO Tayini

Sentezlenen Çinko Borat numunelerinden yaklaşık 0.3 g alınarak, bir miktar HCl üzerine eklenmiş ve 100 ml'lik balon jodede üzeri saf su ile tamamlanmıştır. İyice çözüldüğünden emin olunduktan sonra, bu çözültiden 10 ml alınarak, 0.5 ml amonyak çözeltisi üzerine eklenmiştir. Bu işlemden sonra pH değerinin 9.5 civarı olduğu kontrol edilerek bir miktar Eriochrome Black T indikatörü ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 0.1 N'lik EDTA çözeltisi ile renk maviye dönünceye kadar titrasyon yapılarak harcanan miktar kaydedilmiştir. ZnO miktarının hesaplanması için (7.1) nolu denklem kullanılmıştır:

$$M = 0.1 * S * 81.39 \quad (7.1)$$

Burada; M numunedeki ZnO miktarı (g), S sarfiyattır (ml).

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanmıştır.

- * EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- * Erichrome Black T İndikatörü
- * Amonyum Hidroksit (Riedel-de Haen, % 26)

7.3.1.2 B₂O₃ Tayini

Sentezlenen Çinko Borat numunelerinden yaklaşık 1 g numune behere alınarak üzerine çözmek için HCl asit eklenmiş ve saf su ile 100 ml'e tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözültiden 1ml alınmış, saf su ile tekrar seyreltilmiştir ve 1 ml EDTA ilave edildikten sonra metil oranj indikatörü eklenmiştir. Bu çözelti 0.1 N'lik NaOH çözeltisi ile renk sarıya dönünceye kadar titre edilerek, sarı renkli çözültiye mannitol ve fenolfitaleyn eklemesi yapıldıktan sonra renk mora dönünceye kadar titrasyona devam edilmiştir. Bütün işlemlerden sonra % B₂O₃ tayini (7.2) nolu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$\% B_2O_3 = 56.36 * \text{Numuneden Sarfiyat} / \text{Borik Asit Sarfiyatı} \quad (7.2)$$

Burada; N kullanılan numune miktarı (g), S_B borik asit sarfiyatıdır (ml).

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanmıştır.

- * EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- * Fenolftalein çözeltisi, (Merck, % 1)
- * Hidroklorik Asit (Merck, % 37)
- * Mannitol $C_6H_8(OH)_6$ (Fluka, Nötr)
- * Sodyum hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.1N)
- * Metil Oranj (Merck)

7.3.2 Potansiyometrik Titrasyon

Bu analizde platin elektrot kullanılarak NaOH ile çözeltinin potansiyeli ölçülerek nicel analiz yapılmaktadır (Şekil 7.3). Potansiyometrik titrasyonda titrant eklenmesinden sonra ölçülen gerilim değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek Potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulmaktadır. S şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır.



Şekil 7.4 Potansiyometrik titrasyon cihazı

7.3.3 Fourier Dönüümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi

Kimyasal bağları karakterize etmek için Perkin Elmer Spektroskopisi Spectrum One marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Analizden önce kristal yüzey her bir analiz için temizlenmiş ve referans değeri her bir analiz için doğrulanmıştır. Analizi yapılacak her bir katı malzeme, ATR Genel kristal yüzeyindeki küçük kristal alan üzerine yerleştirilmiştir. Kristal yüzey üzerine baskı uygulanması yöntemiyle kuvvet uygulandıktan sonra FT-IR spektroskopisi oluşturulmuştur. Analizi yapılan her bir numune için FT-IR spektroskopisi, 4000-650 cm^{-1} bantları arasında oluşturulmuştur (Şekil 7.4).



Şekil 7.5 FT-IR cihazı

7.3.4 X-ışını Kırınım (XRD) Spektrometresi

XRD yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Toz halinde olan gerek hammadde gerekse ürünler direkt olarak XRD cihazında analiz edilirken mineral halinde olan hammadde öncelikle agarda parçacık boyutu aynı olacak şekilde toz haline getirilerek XRD analizi için hazırlanmıştır.

Hammadde ve ürünlerin özellikleri 0-70° aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. X-ışınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD difraktometre cihazıyla belirlenmiştir (Şekil 7.5).



Şekil 7.6 XRD cihazı

7.3.5 Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı

TG yönteminde analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasından ileri gelmektedir.

DTA ise referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) ölçülmesi tekniğine dayanmaktadır. Ölçülen sıcaklık farkı (ΔT), zamanın veya (ısıtma lineer ise) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenmektedir [116].

Numunelerin termal analizleri Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazında yapılmıştır. Analiz, 100 ml/dk sabit akış hızındaki N_2 atmosferi altında 20-850°C sıcaklık aralığında 5°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

DTA-TG cihazı, erime noktaları belli olan İndiyum ($T_{erime} = 156.6^\circ C$) ve Kalay ($T_{erime} = 231.9$) malzemeleri ile aynı koşullar altında kalibrasyon yapılmıştır (Şekil 7.6).



Şekil 7.7 TG/DTA cihazı

7.3.6 Temas Açısı Ölçümü Cihazı

Toz numune öncelikli olarak hidrolik preste 10 ton basınç uygulaması ile pellet haline getirilmiştir (Şekil 7.7).



Şekil 7.8 Hidrolik pres

Daha sonra pellet halindeki bu ürünün, su damlatma yöntemi (Sesile Drop Method) ile hidrofobisitesi ölçülmektedir. Ardından, damla profili fotoğraflanmakta, üçlü faz temas noktasındaki durağan damlanın tanjantı alınarak temas açısı hesaplanmaktadır. Temas açısı gonyometrik mikroskop veya video kamera ile ölçülmektedir (Şekil 7.8).



Şekil 7.9 Optik temas açısı ölçüm cihazı

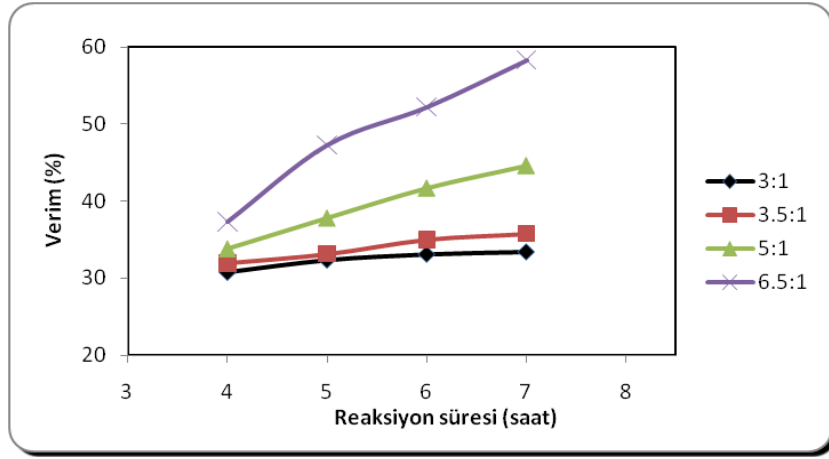
SONUÇLAR VE TARTIŞMA**8.1 Hidrofilik Çinko Borat Sentezinden Elde Edilen Sonuçlar**

Öncelikle Çinko Borat üretiminde reaksiyon parametrelerinin verim üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla her bir parametre ayrı ayrı ele alınmıştır. Her bir deneyde en yüksek verimin elde edildiği nokta, optimum nokta olarak belirlenmiş ve belirlenen bu nokta sabit tutularak diğer parametrelerin verim üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda reaksiyonlar, manyetik karıştırma ve mekanik karıştırma sistemlerinde gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

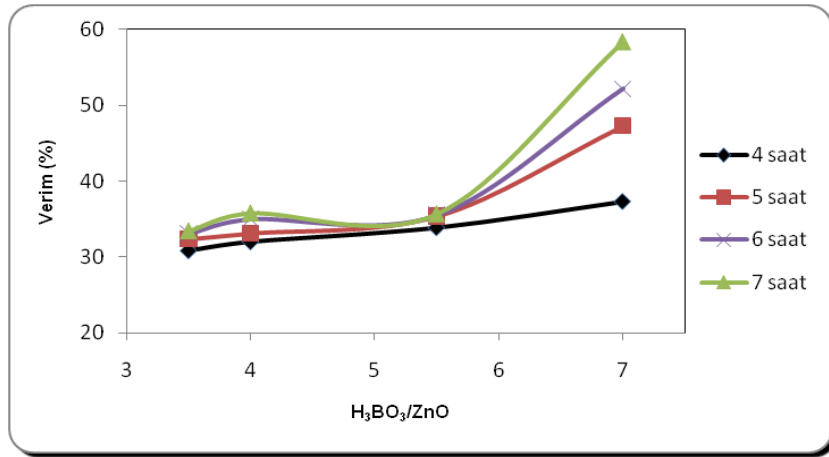
8.1.1 Hidrofilik Çinko Borat Sentezinde Ön Deneme Sonuçları

Yapılan denemelerde, farklı H_3BO_3/ZnO oranları için aşısız, 100 ml'lik sulu ortam ve aynı 500 rpm, 95°C reaksiyon koşullarında, reaksiyon süresinin (4-7 saat) verim üzerine etkisi incelenmiştir. Her bir H_3BO_3/ZnO oranı taramasında 6 saatlik reaksiyon süresine kadar verimin artış gösterdiği, 6 saatten sonra verimde önemli ölçüde değişiklik görülmediği belirlenmiştir. Bu sebeple, optimum reaksiyon süresi 6 saat olarak alınmıştır (Şekil 8.1).

Reaksiyon esnasında buharlaşma ile borik asit çözeltisinde kayıp olabileceği düşünülerek H_3BO_3/ZnO oranı stokiometrik orandan daha yüksek değerlere çıkarılarak elde edilen sonuçların verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.2).



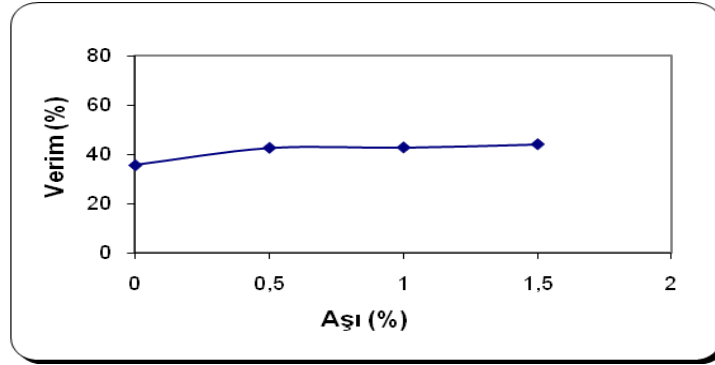
Şekil 8.1 Farklı reaktan oranlarında reaksiyon süresinin verime etkisi (100 ml su, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)



Şekil 8.2 Farklı reaksiyon sürelerinde reaktan oranının verime etkisi (100 ml su, % 0 aşı, 500 rpm, 95°C)

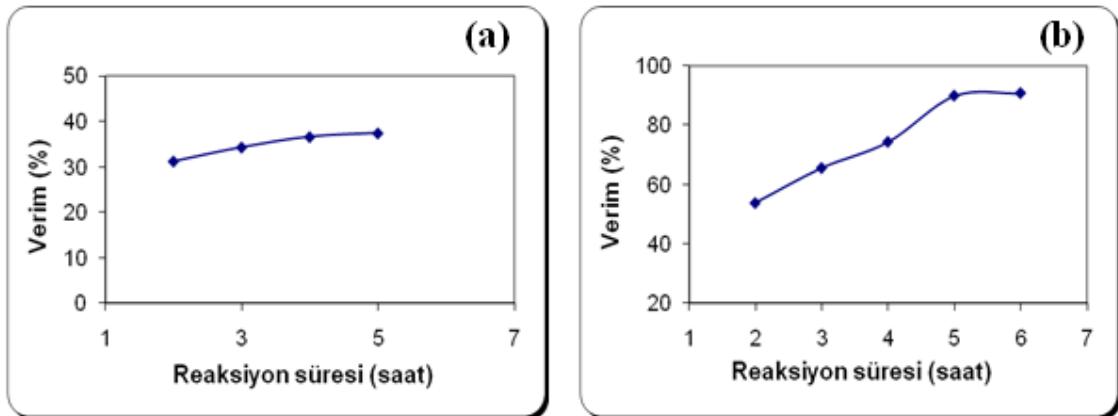
Verim değerlerinin düşük olması ve reaksiyon süresinin yüksek olmasından kaynaklı olarak verimi arttırmak, reaksiyon süresini ve ürün kalitesini iyileştirmek yönünde yapılan çalışmalar sonucunda referans Çinko Boratın aşısı olarak kullanılması yoluna gidilmiştir. Kristal halde ürün elde edilebilmesi için, reaksiyon sürecinde bazı aktif merkezlerin bulunması kristallenmenin başlaması için önem arz etmektedir. Aşısı olarak kullanılan referans Çinko Borat, bu aktif merkezlerin oluşmasını sağlayarak kristal çekirdeklerinin oluşumu ve gelişimini desteklemektedir. Böylece aşısı kullanımı reaksiyon sürecinde katalizör etkisi göstererek reaksiyon süresini kısaltmakta ve verimi artırıcı yönde etki etmektedir. Bu sebeple, belirlenen

reaksiyon süresi ve reaktan oranında, reaksiyon ortamına aşî olarak referans Çinko Borat eklenerek eklenen aşî oranının verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.3).



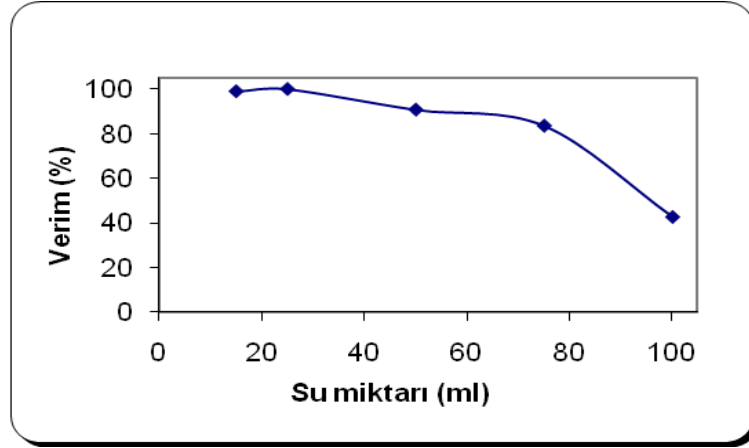
Şekil 8.3 Aşî oranının verime etkisi (6 saat, 5:1, 100 ml su, 500 rpm, 95°C)

Aşî oranı, reaksiyon başlangıcında kullanılan borik asit kütlesi temel alınarak belirlenmiştir. Aşî kullanımına bağı olarak verim değeri artış göstermiş, fakat verim değeri aşî oranının artmasıyla önemli ölçüde değışmediğı gözlenmiştir. Sonuç olarak aşî oranı değıl, aşî varlığı sentezde verim açısından önemlidir. Bu sebeple, deneylerde kullanılacak optimum aşî miktarı, borik asit üzerinden % 0.5 (ağ/ağ) olarak belirlenmiştir. Değışik reaktan oranlarında (H_3BO_3/ZnO : 3:1, 5:1) ve aynı reaksiyon koşullarında, farklı reaksiyon süreleri için su miktarı azaltılarak deneyler tekrarlanmış ve su oranının azaltılmasının verimi arttırıcı yönde etki gösterdiği saptanmıştır (Şekil 8.4).



Şekil 8.4 Reaksiyon süresinin verime etkisi: a) H_3BO_3/ZnO :3:1, b) H_3BO_3/ZnO :5:1 (50 ml su, % 0.5 aşî, 500 rpm, 95°C)

Kristalizasyon mekanizmasının tam olarak gerçekleşebilmesi için aşırı doygunluğun oluşması, kristal çekirdekçiklerinin oluşması ve meydana gelen çekirdekçiklerin büyümesi gerekmektedir. Kristalizasyon işlemlerinde itici güç, aşırı doygunluktur.



Şekil 8.5 Su miktarının verime etkisi (6 saat, 5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)

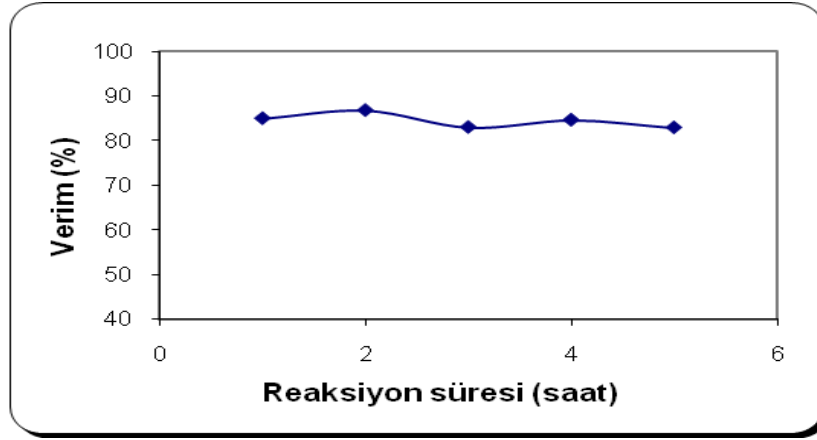
Doygunluğu sağlamak amacıyla, verim artışını sağlayabilmek için su miktarı kademe kademe azaltılarak (100-15 ml) belirlenen reaksiyon süresi, reaktan oranı ve aşı oranında su miktarını verim üzerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan su miktarı azalmasıyla, başka bir deyişle doygunluğun artmasıyla verim değerlerinde artış görülmüştür (Şekil 8.5).

Kullanılan su miktarının azaltılmasıyla doygunluğun, verim ve ürün kristallliği üzerine etkisi incelenmiş ve belirlenen 25 ml su miktarı kullanılarak hazırlanan doygun borik asit çözeltisi, deneylerde başlangıç çözeltisi olarak kullanılmıştır.

8.1.2 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar

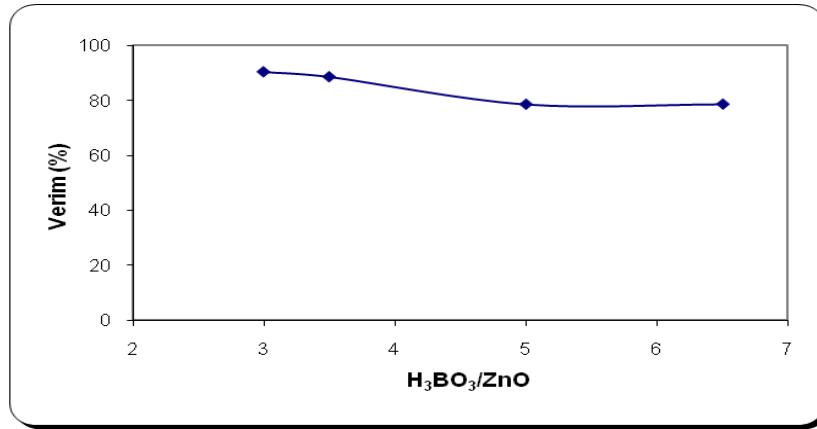
Çinko Borat ($xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$) sentezinde, borat kaynağı olarak referans borik asit, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılmıştır. Reaksiyon başlangıcında ilk olarak belli sıcaklıkta doygun borik asit çözeltisine, belirlenen miktarda çinko oksit eklenmiş, ardından verimi arttırıcı, reaksiyon süresini kısaltıcı etkisi göz önünde bulundurularak aşı olarak referans Çinko Borat eklenmiştir. Her bir reaksiyon parametresinin verim üzerine etkisi, diğer parametrelerin sabit tutulduğu koşullarda incelenmiştir.

Belirlenen su miktarı için doygun çözeltilerde stokiometrik reaktan oranında farklı reaksiyon sürelerinin verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.6).



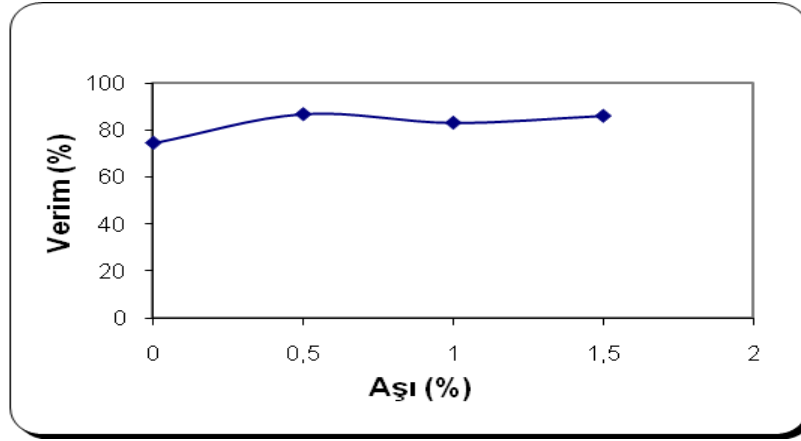
Şekil 8.6 Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)

Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda 2 saat optimum süre olarak belirlenmiş, belirlenen sürede farklı reaktan oranlarının (3:1-6.5:1) verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.7).



Şekil 8.7 Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)

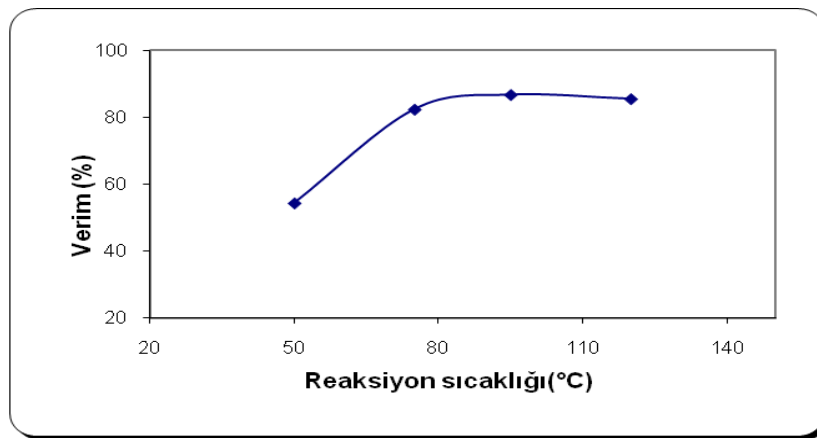
Verimi arttırmak, reaksiyon süresini kısaltmak ve ürün kalitesini iyileştirmek amacıyla, belirlenen reaksiyon süresi ve reaktan oranında reaksiyon ortamına aşı olarak referans Çinko Borat eklenerek eklenen aşı oranının verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.8).



Şekil 8.8 Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, 500 rpm, 95°C)

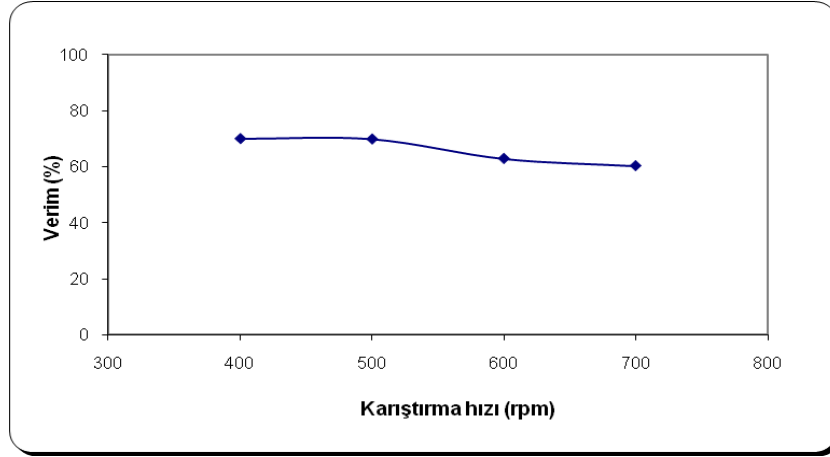
Reaksiyon başlangıcında kullanılan borik asit kütlesi temel alınarak belirlenen aşı oranlarından % 0.5 (ağ/ağ) oranından sonra verim değerinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiş ve bu nokta optimum aşı oranı olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının verime etkisinin gözlenmesi ve optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla reaksiyonlar, 50-120°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. 75°C sıcaklığa kadar verimin hızla arttığı gözlenmiş, bu noktadan sonra verim artışı yaklaşık % 5 olmuştur. Bu durum reaksiyon sıcaklığının artışıyla, kinetik enerjisi artan moleküllerin çarpışma olasılıklarının artması, belirlenen reaksiyon süresinde reaktanların dönüşüm sürecinin kısılması ve buna bağlı olarak reaksiyon hızının artmasıyla açıklanabilmektedir. 95°C sıcaklıktan sonra önemli derecede verim artışının gözlenmemesi nedeniyle, optimum reaksiyon sıcaklığı, 95°C olarak belirlenmiştir (Şekil 8.9).



Şekil 8.9 Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm)

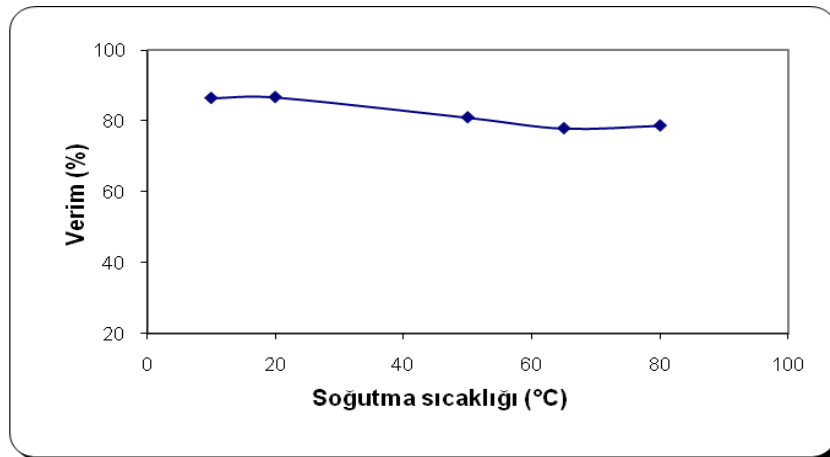
Karıştırma hızının verim üzerine etkisini saptamak ve optimum karıştırma hızını belirlemek için belirlenen reaksiyon parametreleri sabit tutularak, reaksiyonlar 400-700 rpm karıştırma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.10).



Şekil 8.10 Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 95°C)

Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerde, 500 rpm'den sonra manyetik karıştırma hızlarında verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sonlandıktan sonra elde edilen nemli ürün, filtrasyon öncesi soğutma sıcaklığının verime etkisini gözlemek amacıyla 80°C'den 10°C'ye soğutulmuştur (Şekil 8.11).



Şekil 8.11 Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)

10°C ve 20°C sıcaklıklarda en yüksek verim değerleri elde edilmiş ve bu iki sıcaklıkta

soğutmada verimler arası belirgin bir fark görülmezken 20°C'den sonra verimde azalma olduğu belirlenmiştir. Aşırı borik asitin, süzme esnasında üründen ayrılabilmesi için borik asitin sıcaklığa bağlı olarak suda çözünürlüğü göz önünde bulundurularak soğutma sıcaklığı, 50°C olarak belirlenmiştir (Şekil 8.11).

8.1.3 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar

Bu aşamada Çinko Borat ($x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) sentezinde, borat kaynağı olarak boraks, çinko kaynağı olarak da çinko oksit kullanılmıştır. İki kademedен oluşan bu reaksiyonların ilk kademesinde boraks dekahidrattan borik asit elde edilmiş, ikinci kademe de ise elde edilen borik asit Çinko Borat sentezinde reaktan olarak kullanılmıştır.

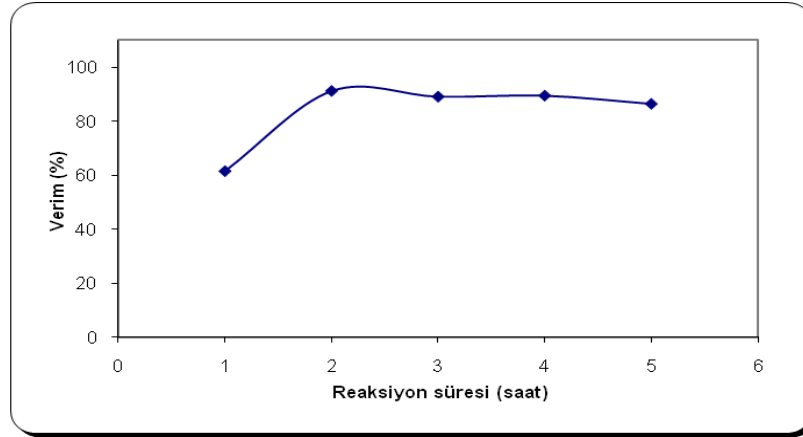
İlk kademedeki borik asit; boraks dekahidrat çözeltisine belli sıcaklıkta ve stokimetric oranda sülfirik asit eklenip, berraklaşan çözeltinin çeşitli kristalizasyon aşamalarını tamamlamasıyla elde edilmiştir.

Borakstan üretilen borik asitin kullanıldığı Çinko Borat sentezinin ilk aşamasında, yaklaşık 10-50 g arasında bor kaynağı hammaddeden (boraks dekahidrat) alınarak, belirlenen miktarda su ilavesi ile 95°C sıcaklıkta, ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, stokiometric oranda sülfirik asit ilavesi ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Berraklaşan çözeltinin çeşitli kristalizasyon aşamalarını tamamlamasıyla oluşan reaksiyon sonundaki çözeltiden süzme ve yıkama sonucu borik asit elde edilmiştir.

İkinci kademe de, reaksiyon başlangıcında ilk olarak belli sıcaklıkta, birinci kademe de borakstan elde edilen borik asitin doymuş çözeltisine belirlenen miktarda çinko oksit eklenmiş, ardından verimi arttırıcı, reaksiyon süresini kısaltıcı etkisi göz önünde bulundurularak aş (referans Çinko Borat) eklenmiştir.

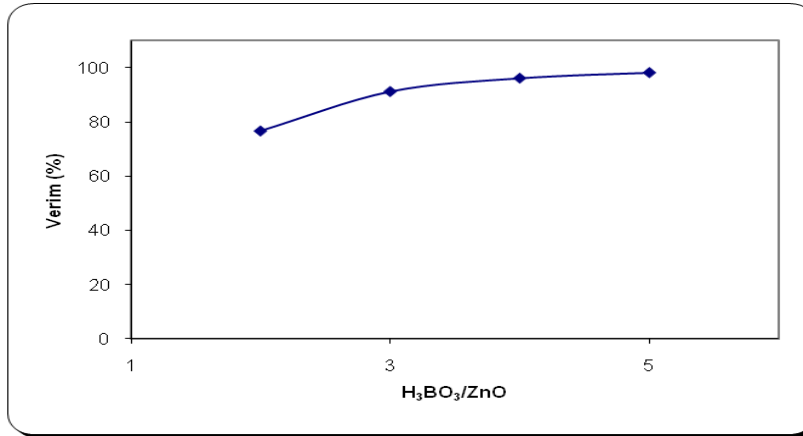
Her bir reaksiyon parametresinin verim üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutularak incelenen parametre belli aralıkta değiştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri olarak reaksiyon süresi, reaktan oranı, aş oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve soğutma sıcaklığının verim üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum reaksiyon süresinin

belirlenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutularak farklı reaksiyon sürelerinde (1-5 saat) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.12).



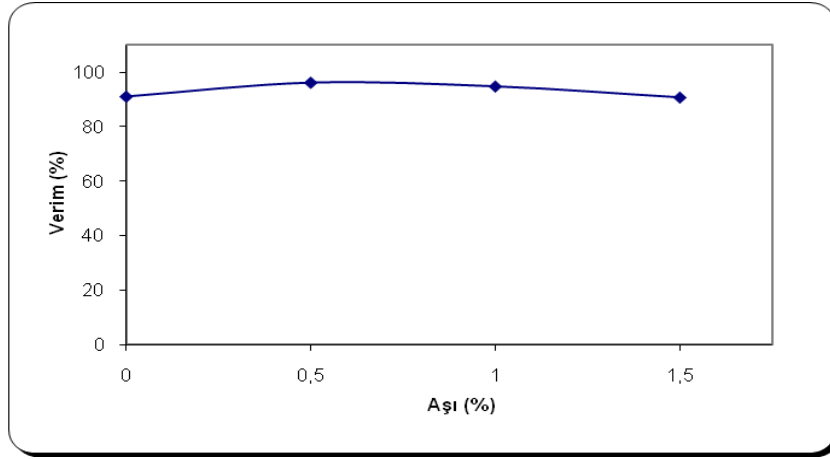
Şekil 8.12 Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)

Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda 1 saatten 2 saate geçişte belirgin bir verim artışı görülmüş, reaksiyon süresinin artmasıyla verim değerinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Bu nedenle 2 saat, optimum reaksiyon süresi olarak alınmış, belirlenen sürede diğer parametreler sabit tutulmak koşuluyla farklı reaktan oranlarında (2:1-5:1) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.13).



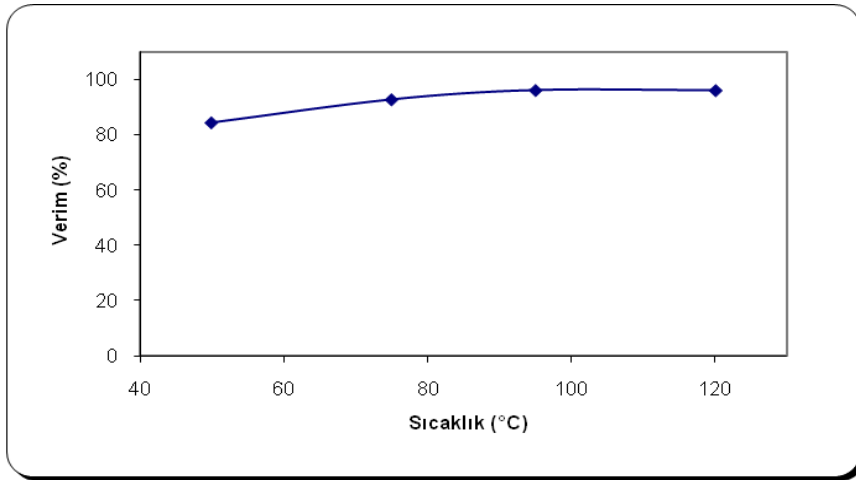
Şekil 8.13 Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)

Belirlenen reaktan oranı ve reaksiyon süresinde diğer parametreler sabit olmak üzere boraktan elde edilen borik asit temelinde belirlenen farklı aş oranlarında (% 0-2 ağ/ağ), aş oranının verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.14).



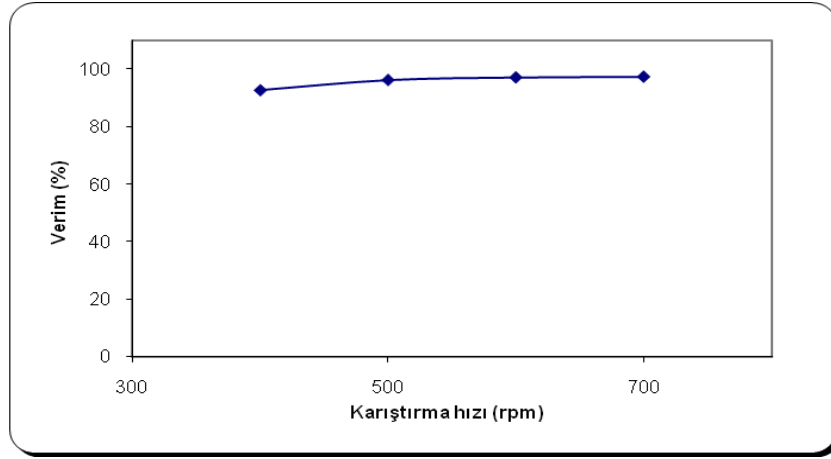
Şekil 8.14 Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, 500 rpm, 95°C)

Aşı oranının % 0.5 (ağ/ağ) olduğu noktadan sonra verim artışı olmaması nedeniyle optimum nokta olarak belirlenmiştir. Belirlenen reaksiyon süresi, reaktan oranı ve aşı oranı ile diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak 50-120°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen reaksiyonlar için verim değerlerinin incelenmesiyle optimum reaksiyon sıcaklığı saptanmıştır (Şekil 8.15).



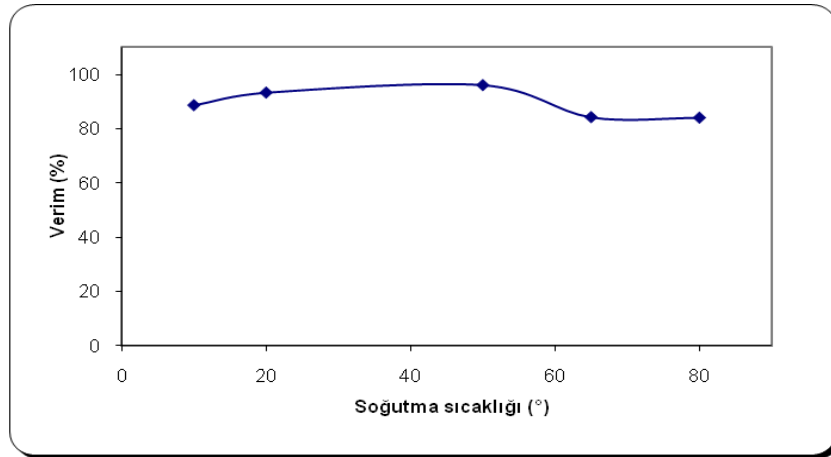
Şekil 8.15 Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm)

50°C sıcaklıktan 75°C sıcaklığa geçişte önemli verim artışı görülürken bu değerden sonra önemli ölçüde değişikliğin görülmemiş ve 95°C optimum reaksiyon sıcaklığı olarak alınmıştır. Belirlenen reaksiyon sıcaklığında diğer parametrelerin sabit tutulmasıyla farklı karıştırma hızlarında (400-700 rpm) reaksiyonlar gerçekleştirilmiş, 500 rpm optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir (Şekil 8.16).



Şekil 8.16 Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 95°C)

Reaksiyon sonunda elde edilen nemli ürün filtrasyon öncesi 80-10°C sıcaklık aralığında soğutma sıcaklığının verime etkisini gözlemek amacıyla soğutulmuştur. En yüksek verim değerlerinin elde edildiği 50°C, soğutma sıcaklığı olarak alınmıştır (Şekil 8.17).



Şekil 8.17 Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)

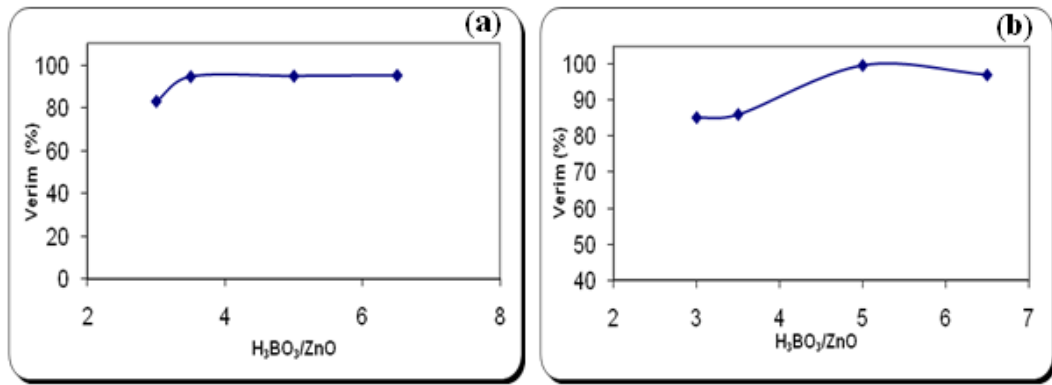
8.2 Hidrofobik Çinko Borat Sentezinden Elde Edilen Sonuçlar

8.2.1 Hidrofobik Çinko Borat Sentezinde Ön Deneme Sonuçları

Çinko borat ($x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) sentezinde borat kaynağı olarak borik asit ve boraks, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılmıştır. Hidrofobikliğin sağlanması amacıyla modifiye ajan ile modifiye ajani dağıtıcı özelliğe sahip uygun bir çözücü karışımı reaksiyona eklenmiş,

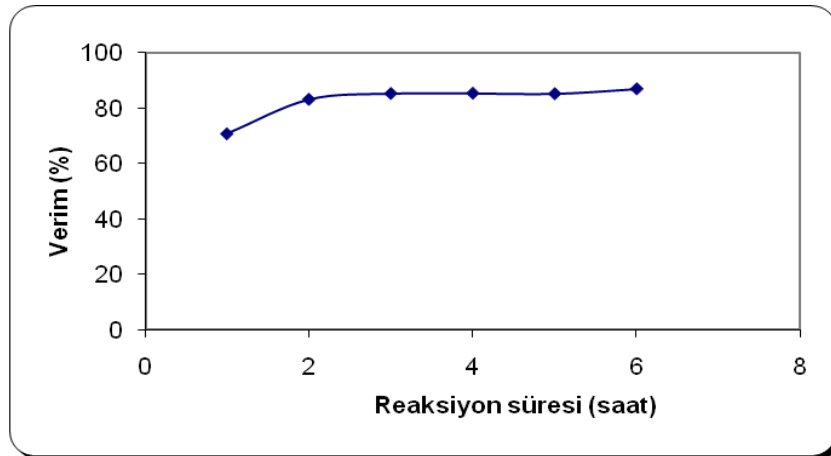
kullanılan farklı bor mineralleri için çeşitli modifiye ajan ve çözücülerin elde edilen Çinko Borat ürününün verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen en yüksek verim değerlerinin elde edildiği koşullar, optimum reaksiyon koşulları olarak ele alınmış, bu optimum koşullarda manyetik karıştırma ve mekanik karıştırma sistemlerinde reaksiyonlar gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Yapılan denemelerde, farklı reaksiyon sürelerinde (2, 3 saat), farklı reaktan oranlarının verim üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, optimum reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir (Şekil 8.18).

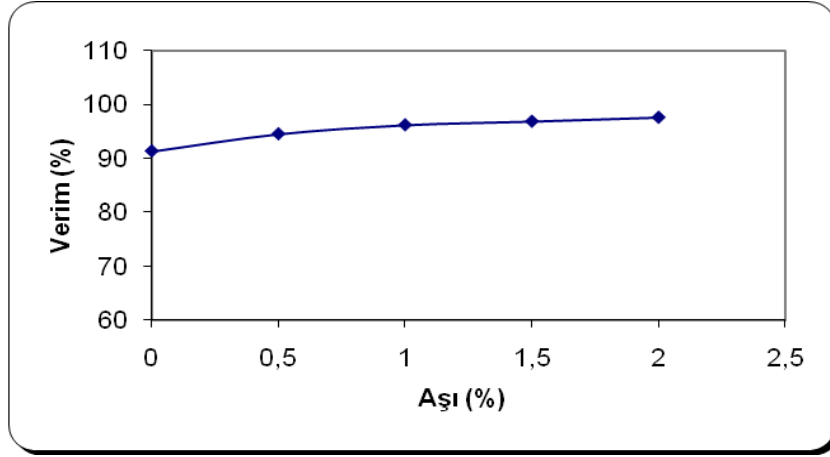


Şekil 8.18 Farklı reaksiyon sürelerinde reaktan oranının verime etkisi, a) 2 saat, b) 3 saat (% 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 1 ml kerosen, 2 ml etanol)

Belirlenen reaksiyon süresinde reaktan oranı (H₃BO₃/ZnO: 3.5:1), borik asit kütlesi temelinde aşı oranı % 0.5 (ağ/ağ) optimum noktalar olarak saptanmıştır (Şekil 8.19, 8.20).

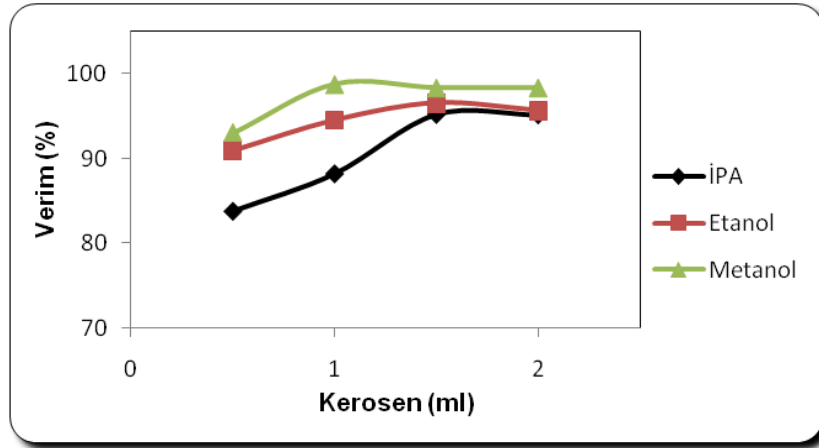


Şekil 8.19 Reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi (3.5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 1 ml kerosen, 2 ml etanol)



Şekil 8.20 Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3.5:1, 500 rpm, 95°C, 1 ml kerosen, 2 ml etanol)

Sentezlenen Çinko Borat ürününün hidrofobisite değerinin artırılması amacıyla modifiye ajan olarak eklenen keroseni reaksiyon ortamına dağıtmak amacıyla kullanılan çözümlerden uygun olanın saptanması için farklı kerosen miktarları farklı çözücülerle karıştırılmış, bu karışımlar aynı koşullardaki reaksiyonlara eklenmiştir. Sonuç olarak farklı kerosen miktarlarının verim üzerine etkisi etanol, metanol ve izopropil alkol kullanılarak incelenmiştir (Şekil 8.21).



Şekil 8.21 Farklı çözücülerin verime etkisi (2 saat, 3.5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml çözücü)

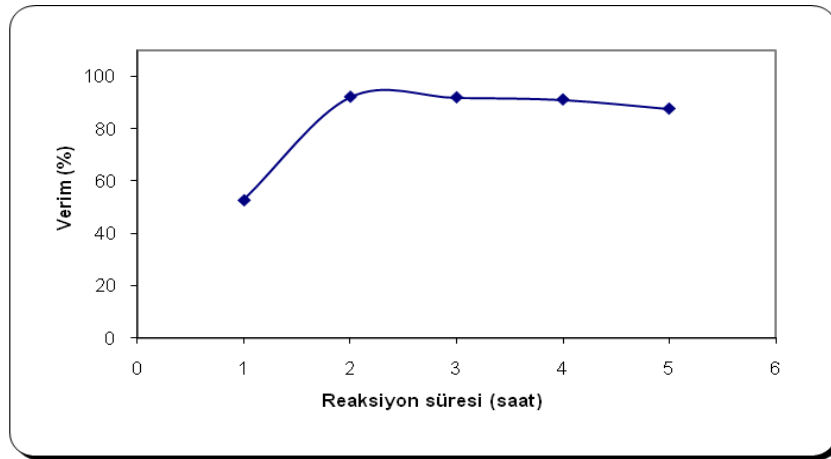
8.2.2 Referans Borik Asit Kullanılan Çinko Borat Sentezinde Parametrelerin İncelenmesi

Borat kaynağı olarak borik asit, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılan Çinko Borat sentezlerinde reaksiyon başlangıcında ilk olarak 95°C sıcaklıkta doygun borik asit çözeltisine

belirlenen miktarda çinko oksit eklenmiş, ardından verimi arttırıcı, reaksiyon süresini kısaltıcı etkisi göz önünde bulundurularak aş (referans Çinko Borat) eklenmiştir. Son olarak da hidrofilik Çinko Borat sentezinden farklı olarak, hidrofobikliğin sağlanması amacıyla modifiye ajan ile modifiye ajanı dağıtıcı özelliğe sahip uygun bir çözücü karışımı reaksiyona eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Çeşitli modifiye ajanlar (propilen glikol, kerosen, oleik asit) ile çözücülerin (etanol, metanol, izopropil alkol) elde edilen Çinko Borat ürünü üzerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Reaksiyon parametreleri olarak reaksiyon süresi, reaktan oranı, aş oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve soğutma sıcaklığı incelenerek her bir reaksiyon parametresi için optimum nokta belirlenmiştir. Her bir reaksiyon parametresinin verim üzerine etkisinin incelenmesi sonucu belirlenen parametre sabit tutularak diğer reaksiyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

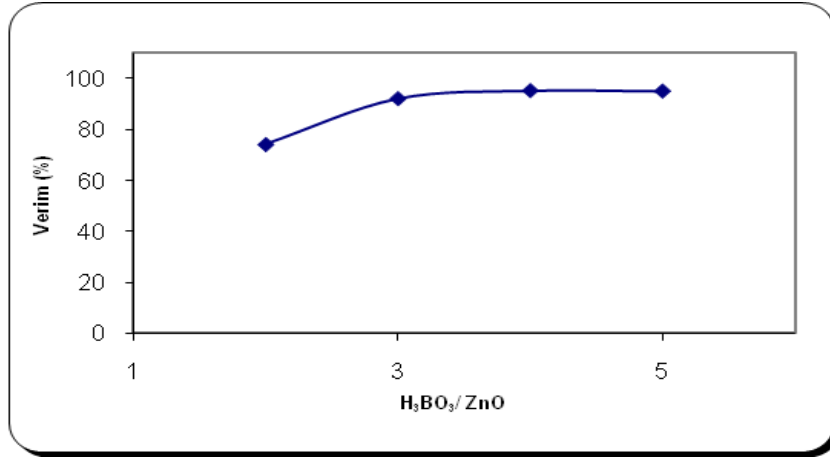
Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla deneylerde diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak reaksiyon süreleri değiştirilmiştir. 1-5 saat süren reaksiyonlarda, reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi Şekil 8.22'de verilmiştir.



Şekil 8.22 Reaksiyon süresinin verime etkisi (3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

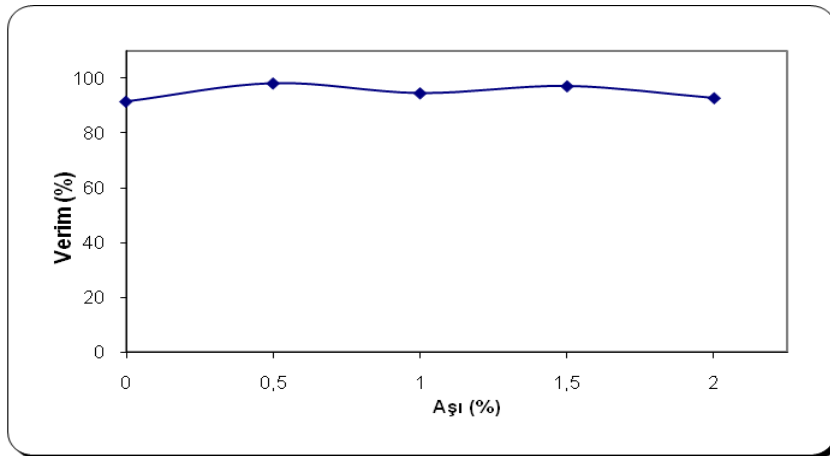
Reaksiyon sürecinde 1 saatten 2 saate geçişte verim değerinde keskin bir artış görülmüş, 2 saatten sonra verim değerinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiş ve optimum reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Reaktan oranının etkisinin incelenmesi için reaksiyonlar

diğer parametreler sabit tutularak, belirlenen reaksiyon süresinde, farklı reaktan oranlarında (H_3BO_3/ZnO : 2:1- 5:1) gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.23).



Şekil 8.23 Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

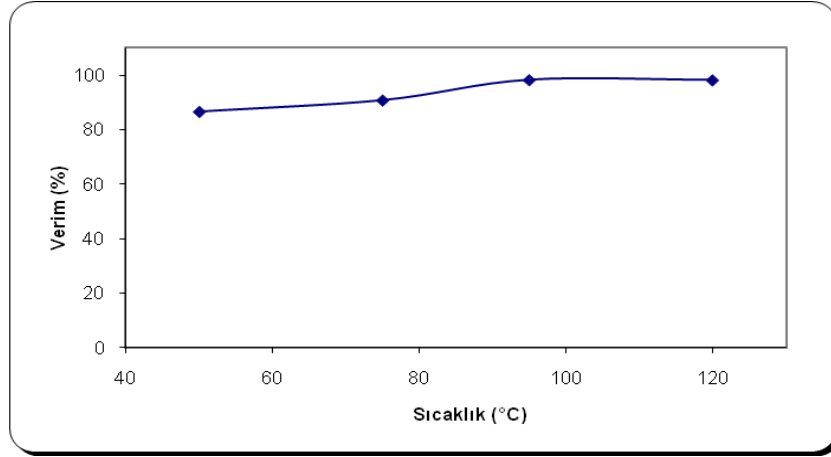
Belirlenen reaksiyon süresi ve reaktan oranında aşı varlığının ve aşı oranının ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Aşı oranları (% 0-2), kullanılan borik asit kütlesi temelinde ağırlıkça belirlenmiştir (Şekil 8.24).



Şekil 8.24 Aşı oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

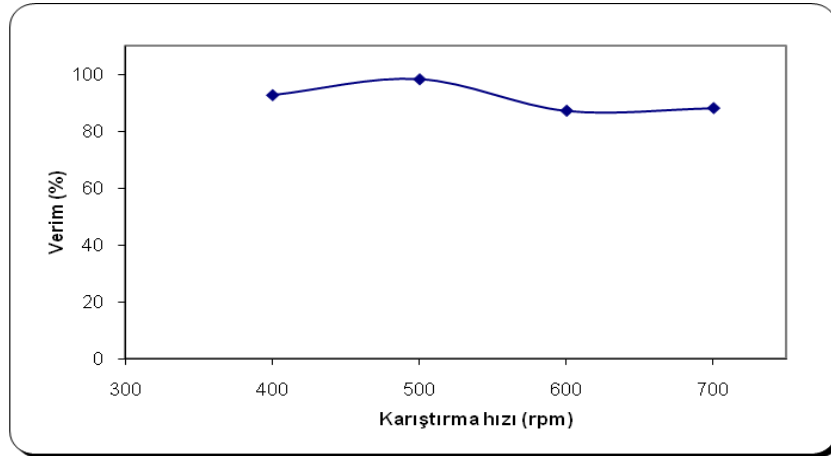
Aşı kullanımına bağlı olarak verim değeri artmış, kullanılan aşı oranının değışmesiyle verimin önemli ölçüde değışmediği gözlenmiş ve optimum aşı oranı % 0.5 olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının verime etkisini gözlemek amacıyla reaksiyonlar 50-120°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, en yüksek verimin 95°C sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 8.25).



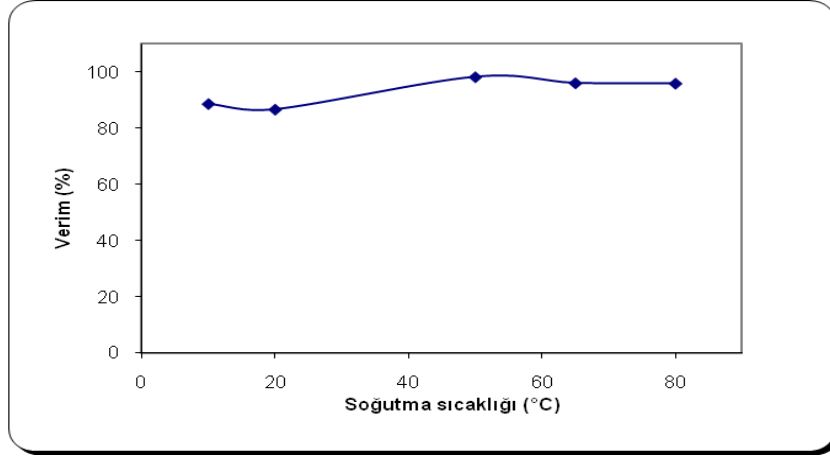
Şekil 8.25 Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)

Optimum karıştırma hızı değerinin belirlenmesi için ise farklı karıştırma hızlarında (400-700 rpm) gerçekleştirilen deneyler sonucunda 500 rpm optimum karıştırma hızı olarak saptanmıştır (Şekil 8.26).



Şekil 8.26 Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

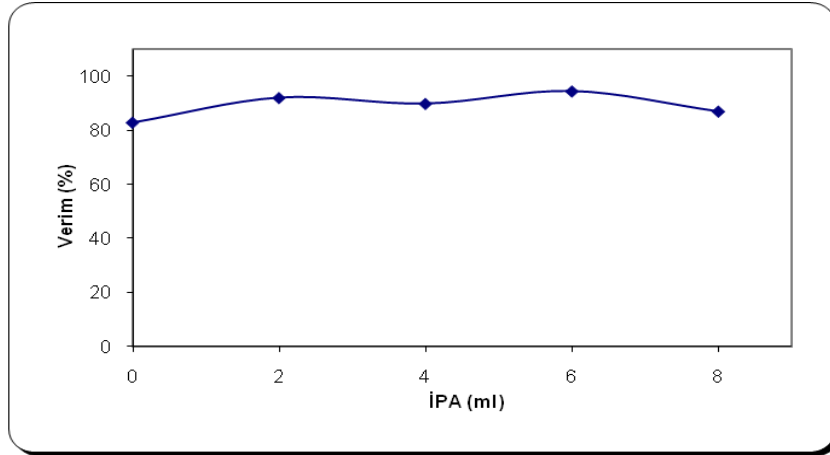
Reaksiyon sonrası elde edilen nemli Çinko Boratın filtrasyon öncesi soğutma sıcaklığının optimum değeri, ürünleri 80°C'den 10°C'ye farklı sıcaklıklarda filtre ederek belirlenmiş, 50°C filtrasyon öncesi soğutma sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Şekil 8.27).



Şekil 8.27 Soğutma sıcaklığının verime etkisi
(2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)

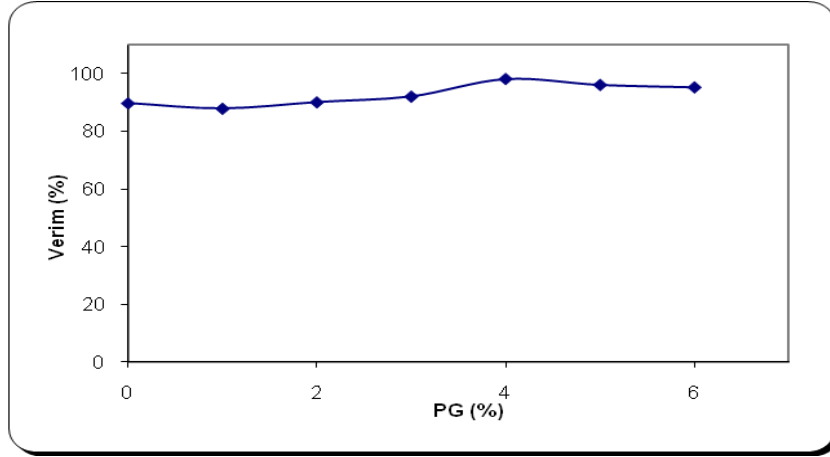
8.2.2.1 Propilen Glikol (PG) Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar

Referans borik asit kullanılarak yapılan deneylerde, belirlenen reaksiyon parametreleri sabit tutularak, farklı oranlarda PG modifiye ajanı ve farklı çözücü kullanımının ürün verimi ve hidrofobisitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Burada çözücü, modifiye ajanın reaksiyon ortamında dağılımını sağlamak üzere kullanılmaktadır. Şekil 8.28'de çözücü olarak farklı miktarlarda (0-8 ml) İPA kullanımının etkisi görülmektedir.



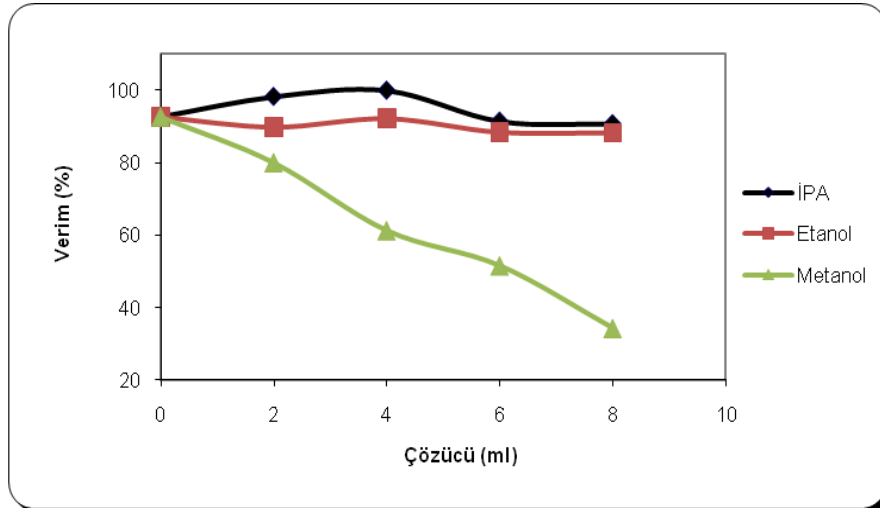
Şekil 8.28 İPA miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG)

Çözücü olarak kullanılan İPA miktarının saptanmasıyla, PG'nin toplam ağırlık üzerinden belirlenen oranlarının (% 0-6) verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.29). PG oranı ağırlıkça % 4'ten daha fazla kullanıldığı durumda, verimin önemli ölçüde değişmediği görülmüştür.



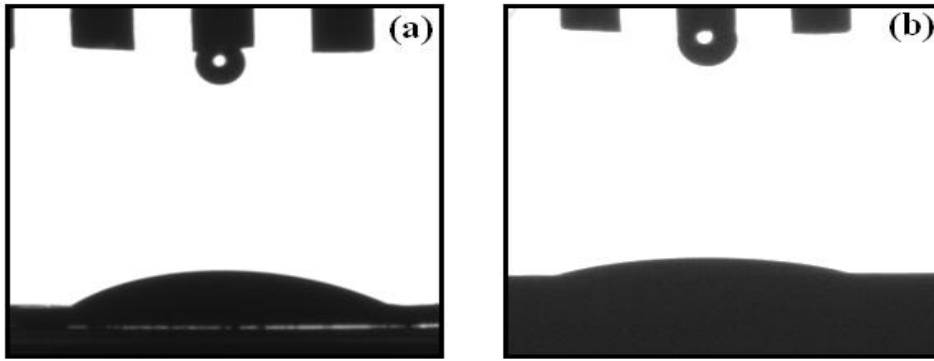
Şekil 8.29 PG oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

Verim açısından en yüksek değerin saptandığı % 4 değeri, PG için optimum modifiye ajan oranı olarak belirlenmiş, belirlenen bu oranda farklı miktarlardaki (0-8 ml) İPA, etanol ve metanol çözücülerinin etkileri verim açısından incelenmiştir (Şekil 8.30). PG için en uyumlu çözücünün İPA olduğu görülmüştür.



Şekil 8.30 Farklı çözücüler için PG varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG)

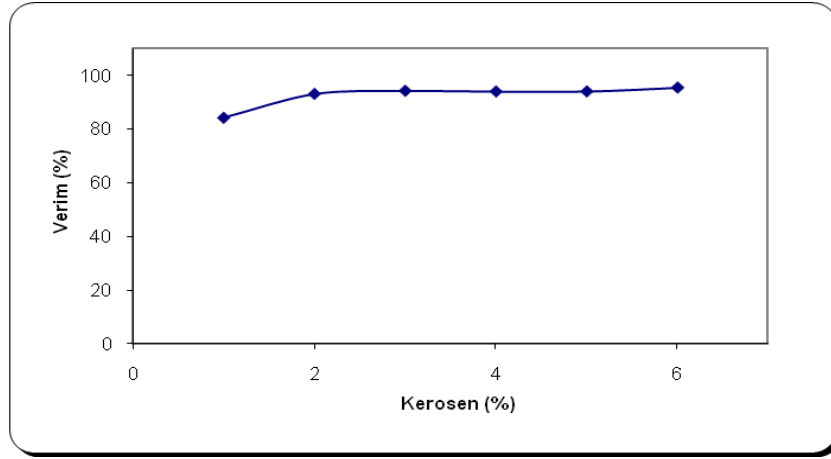
Belirlenen optimum koşullarda, modifiye ajan olarak PG kullanıldığı durumda, optimum PG oranı % 4, optimum çözücü ise 2 ml İPA olarak belirlenmiş, bu noktada hem mekanik hem de manyetik karıştırmalı sistemlerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Referans borik asit kullanılarak yapılan bu deneylerde belirlenen PG oranı ve çözücü miktarı ile üretilen Çinko Boratın manyetik karıştırmalı ve mekanik karıştırmalı sistemlerde verim değerleri sırasıyla % 98.26 ve 99.98'dir. Modifiye ajan ve çözücülerin hidrofobisite üzerine etkilerini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemlerden elde edilen temas açısı değerleri sırasıyla, 25.90° ve 15.28°'dir (Şekil 8.31). Mekanik karıştırmalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyon için daha yüksek verimin elde edildiği görülmüştür.



Şekil 8.31 Optimum koşullar için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)

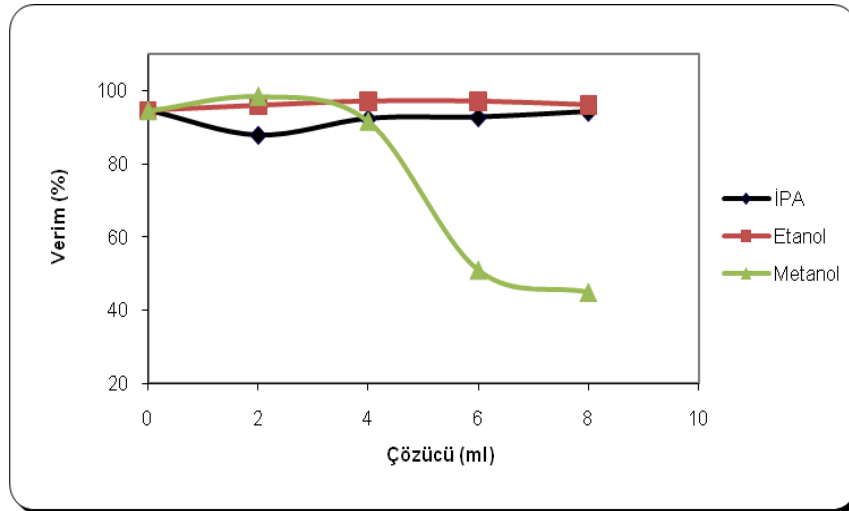
8.2.2.2 Kerosen Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar

Modifiye ajan olarak kullanılan kerosenin verim ve hidrofobisite üzerine etkisini gözlemek amacıyla, çeşitli çözücüler ve bunların farklı miktarları ile farklı kerosen oranları incelenmiştir. Çözücü olarak kullanılan İPA varlığında toplam ağırlık üzerinden belirlenen kerosen oranlarının (0-6 ml) verim üzerine etkisi Şekil 8.32'de görülmektedir.



Şekil 8.32 Kerosen oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

% 2 kerosen oranı, optimum modifiye ajan oranı olarak belirlenmiş, bu oran sabit tutularak İPA, etanol ve metanol çözücülerinin farklı miktarlarının verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.33).



Şekil 8.33 Farklı çözücüler için kerosen varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen)

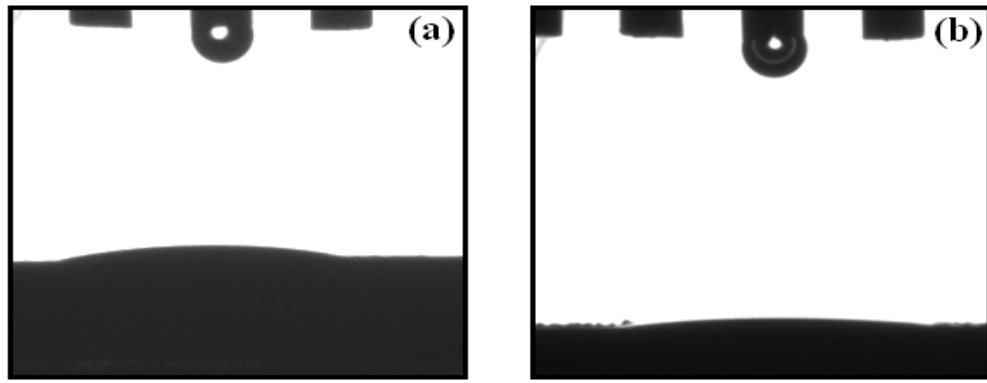
Farklı çözücüler için, çözücü miktarlarının verime etkisi değerlendirildiğinde, etanolün, belirlenen reaksiyon şartları için en uygun çözücü olduğu sonucuna varılmıştır.

Mekanik ve manyetik karıştırmalı sistemlerde optimum koşullarda referans borik asit kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar için modifiye ajan olarak kerosen kullanımının,

manyetik karıştırmalı ve mekanik karıştırmalı sistemlerde üretilen Çinko Borat verim değerleri sırasıyla % 93.20 ve 99.93'dir.

Modifiye ajan ve çözücülerin hidrofobisite üzerine etkilerini incelemek amacıyla, temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen temas açısı değerleri sırasıyla, 14.57° ve 2.86°'dir (Şekil 8.34).

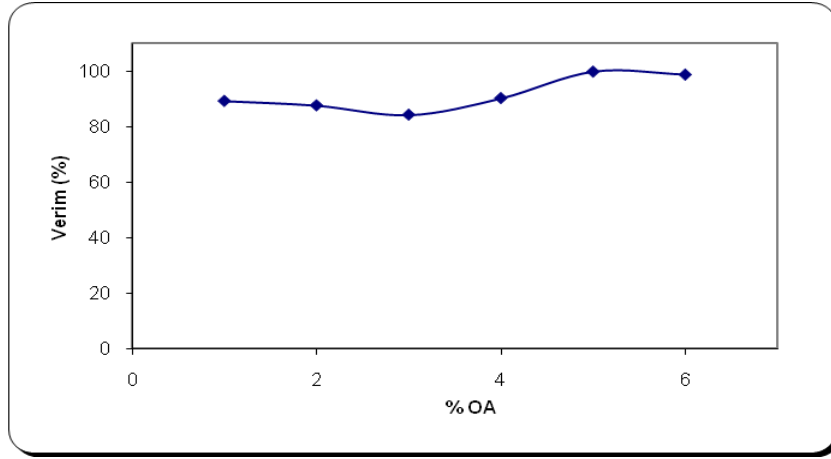
Mekanik karıştırmalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyon için manyetik karıştırmalı sisteme göre daha yüksek verim değerinin elde edildiği görülmüştür.



Şekil 8.34 Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon koşulları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)

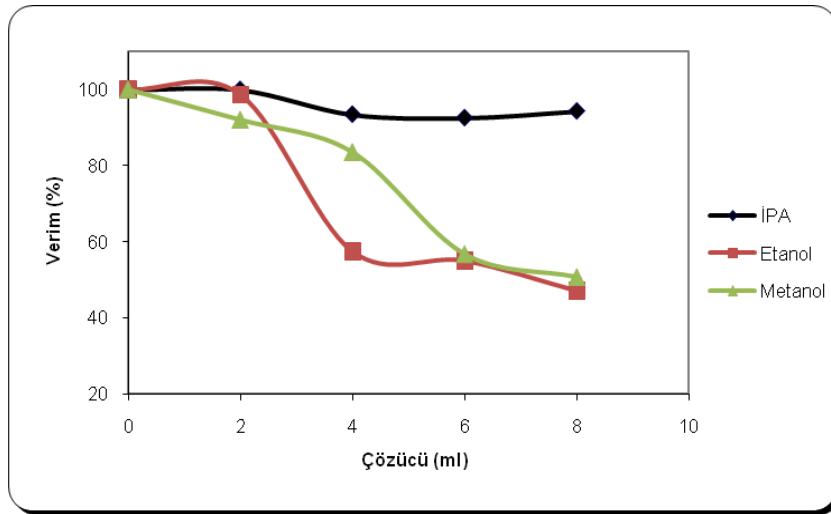
8.2.2.3 Oleik Asit (OA) Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar

Toplam ağırlık üzerinden hesaplanan oleik asitin varlığı ve çeşitli oranlarının sentezlenen Çinko Borat verimi ve hidrofobisitesi üzerine etkileri incelenmiştir (Şekil 8.35).



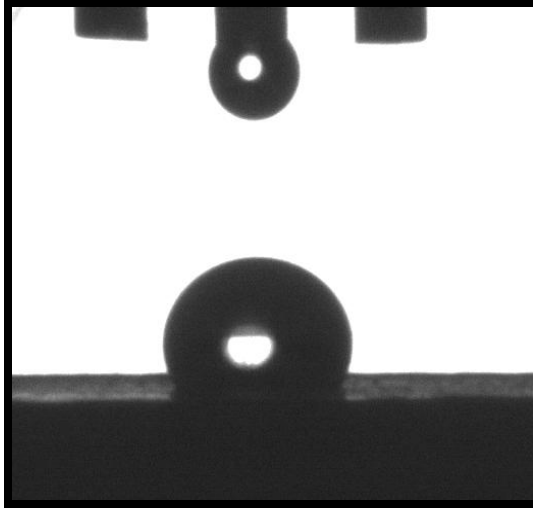
Şekil 8.35 OA oranının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşısı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

Verim açısından değerlendirildiğinde, oleik asit için optimum nokta olarak belirlenen % 5 oranı sabit tutularak bu oranda, farklı miktarlarda İPA, etanol ve metanol çözücülerinin verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.36). Sonuç olarak, OA ile en uyumlu çözücünün İPA olduğu görülmüştür.



Şekil 8.36 Farklı çözücüler için OA varlığında çözücü miktarının verime etkisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşısı, 500 rpm, 95°C, % 5 OA)

Belirlenen optimum koşullarda, referans borik asit kullanıldığı durumda, % 5 OA ve 2 ml İPA kullanılarak manyetik karıştırılmalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu (Verim: % 99.98) elde edilen Çinko Boratın hidrofobitesini incelemek amacıyla yapılan temas açısı ölçümleri sonucu elde edilen değer 112.31°dir (Şekil 8.37).



Şekil 8.37 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için ürün hidrofobisitesi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA)

8.2.3 Boraks Kullanılan Çinko Borat Sentezinde Parametrelerin İncelenmesi

Borat kaynağı olarak boraks, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılan ve iki kademedен oluşan bu reaksiyonların ilk kademesinde boraks dekahidrattan borik asit elde edilmiş, ikinci kademedede ise elde edilen borik asit Çinko Borat sentezinde reaktan olarak kullanılmıştır.

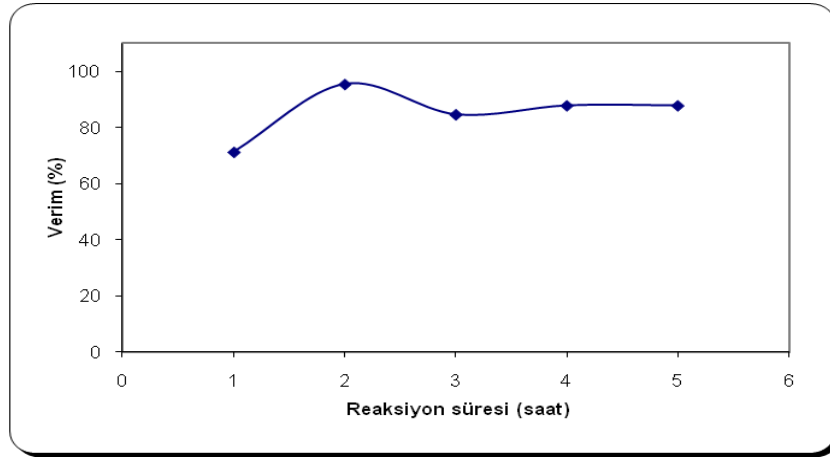
İlk kademedeki borik asit; boraks dekahidrat sulu çözeltisine belli sıcaklıkta ve belirlenen miktarda sülfürik asit eklenip, berraklaşan çözeltinin çeşitli kristalizasyon aşamalarının tamamlanmasıyla elde edilmiştir.

İkinci kademedede, ilk olarak 95°C sıcaklıkta birinci kademedede borakstan elde edilen borik asitin doymuş çözeltisine, belirlenen miktarda çinko oksit ile verimi arttırıcı, reaksiyon süresini kısaltıcı etkisi göz önünde bulundurularak aş (referans Çinko Borat) eklenmiştir. Sonra hidrofobikliğin sağlanması amacıyla, modifiye ajan ile modifiye ajanı dağıtıcı özelliğe sahip uygun bir çözücü reaksiyona eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çeşitli modifiye ajanlar (propilen glikol, kerosen, oleik asit) ile çözücülerin (etanol, metanol, izopropil alkol) elde edilen Çinko Borat ürün verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Reaksiyon sürecinde her bir reaksiyon parametresinin incelenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutularak incelenen parametre belli aralıkta değiştirilmiş, böylece

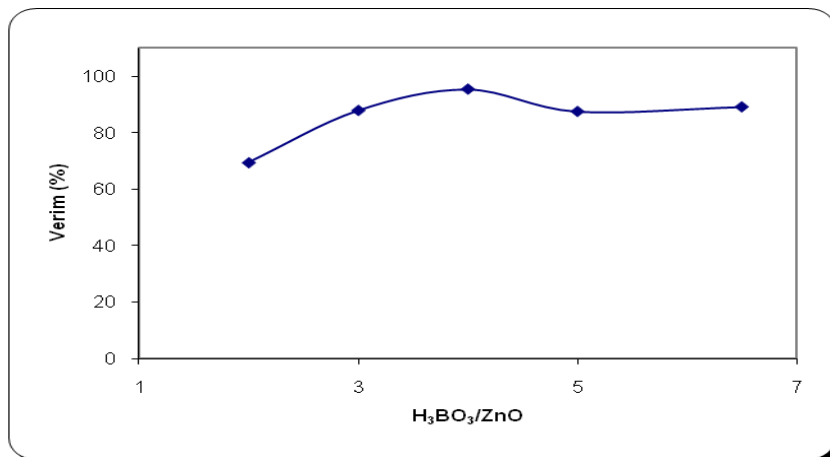
reaksiyon süresi, reaktan oranı, aşı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı gibi reaksiyon parametrelerinin verim üzerine etkisi incelenmiştir.

Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi için, deneylerde diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak, deneyler farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 1-5 saat süren reaksiyonlarda, reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.38).



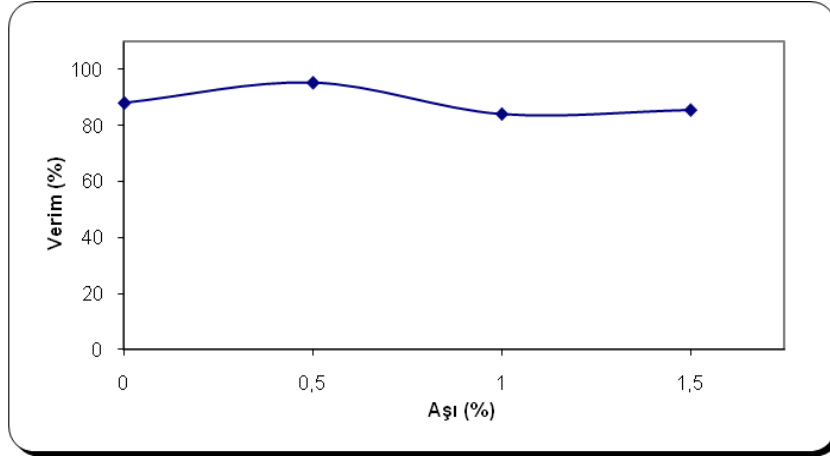
Şekil 8.38 Reaksiyon süresinin verime etkisi (4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

Verim açısından 2 saat, optimum n reaksiyon süresi olarak belirlenmiş, belirlenen sürede reaktan oranının verim üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak farklı reaktan oranlarının (H_3BO_3/ZnO : 2:1-6.5:1) verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.39).



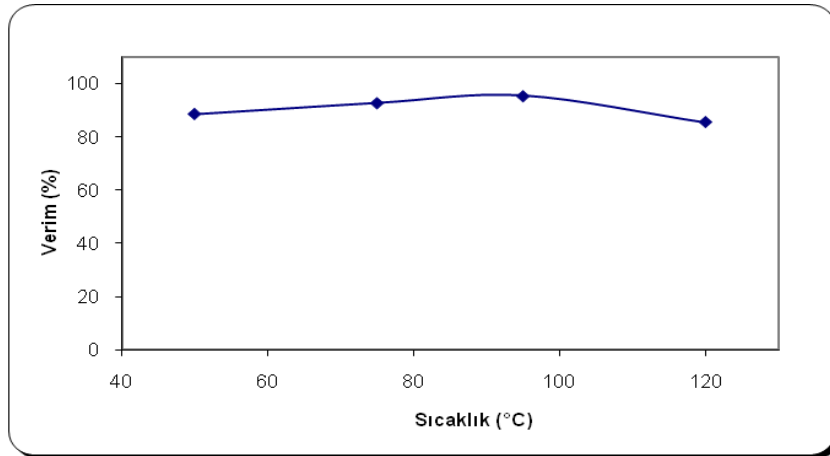
Şekil 8.39 Reaktan oranının verime etkisi (2 saat, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

Belirlenen reaksiyon süresi ve reaktan oranında aşu varlığının ve oranının etkisi, borakstan üretilen borik asit temelinde ağırlıkça belirlenen farklı aşu oranları için (% 0-2) incelenmiştir (Şekil 8.40).



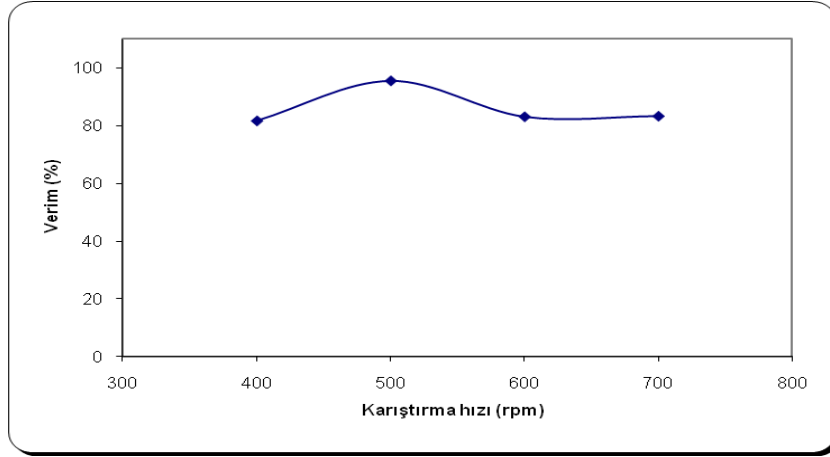
Şekil 8.40 Aşu oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

Aşu kullanımına bağı olarak artan verim değerleri için optimum aşu oranı, % 0.5 olarak belirlenmiştir. Belirlenen reaksiyon süresi, reaktan oranı ve aşu oranı ile diğer reaksiyon parametreleride sabit tutularak reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi incelenmiş, 95°C sıcaklık optimum reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Şekil 8.41).



Şekil 8.41 Reaksiyon sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşu, 500 rpm, % 3 PG, 2 ml İPA)

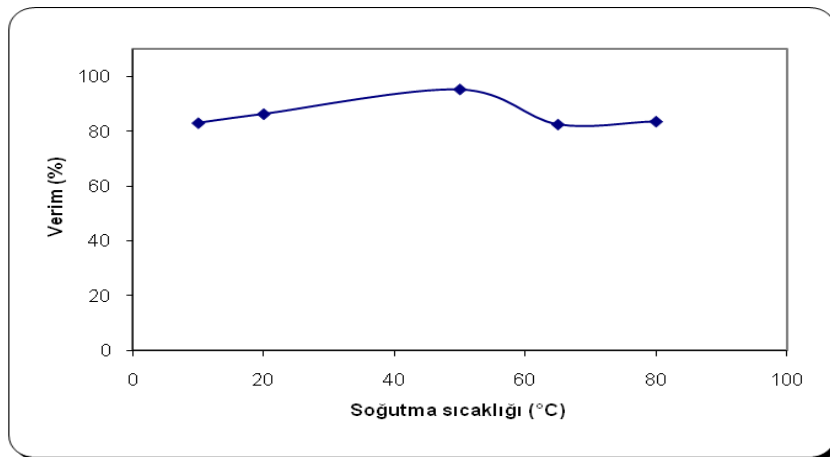
Karıştırma hızının verim üzerine etkisini saptamak ve optimum karıştırma hızını belirlemek için, belirlenen reaksiyon parametreleri sabit tutularak, reaksiyonlar 400-700 rpm karıştırma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.42).



Şekil 8.42 Karıştırma hızının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 500 rpm karıştırma hızından sonra verimde artış görülmemiş ve bu değer optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir (Şekil 8.42).

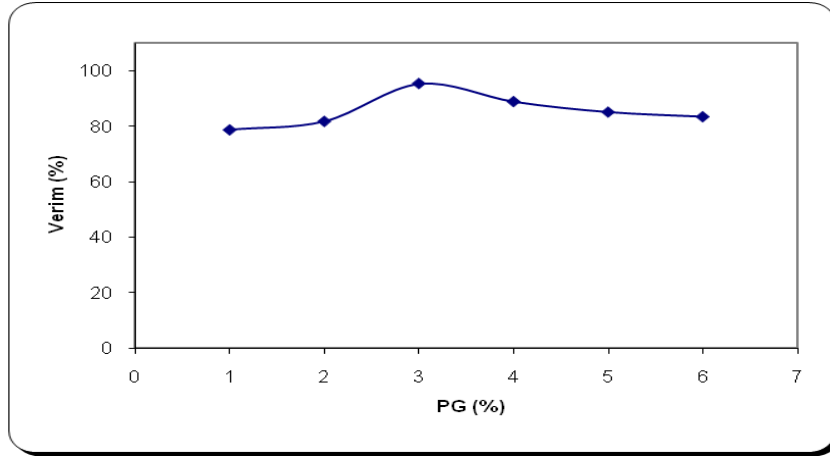
Reaksiyon sonunda süzme esnasında, soğutma sıcaklığının verime etkisini gözlemek amacıyla elde edilen nemli ürün, filtrasyon öncesi 80°C'den 10°C'ye soğutulmuştur. En yüksek verimin gözlemlendiği 50°C'lik soğutma sıcaklığı, optimum nokta olarak belirlenmiştir (Şekil 8.43).



Şekil 8.43 Soğutma sıcaklığının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

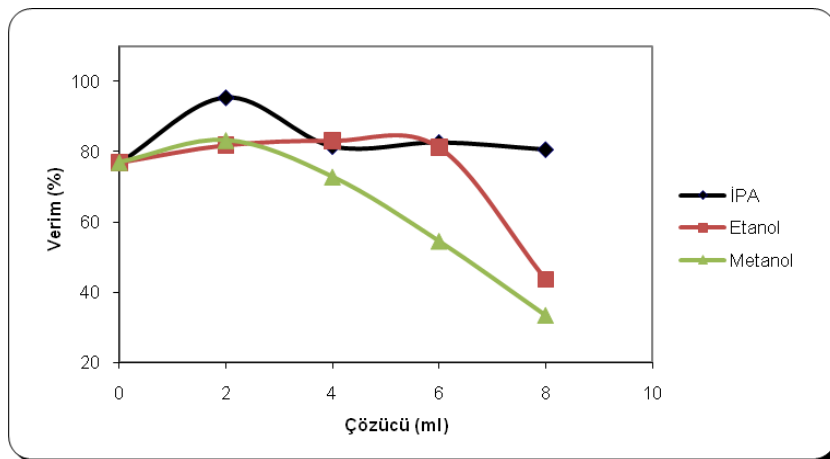
8.2.3.1 Propilen Glikol (PG) Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar

Borakstan üretilen borik asit kullanılarak yapılan Çinko Borat sentezlerinde, modifiye ajan olarak PG kullanımının ürün verimi ve hidrofobisitesi üzerine etkileri, farklı PG oranları ve çözücüler için çözücü miktarları incelenerek belirlenmiştir. Çeşitli oranlarda propilen glikolün, modifiye ajan olarak kullanılmasıyla, propilen glikol varlığı ve farklı oranlarda kullanımının, sentezlenen Çinko Borat verimi üzerine etkileri incelenmiştir (Şekil 8.44).



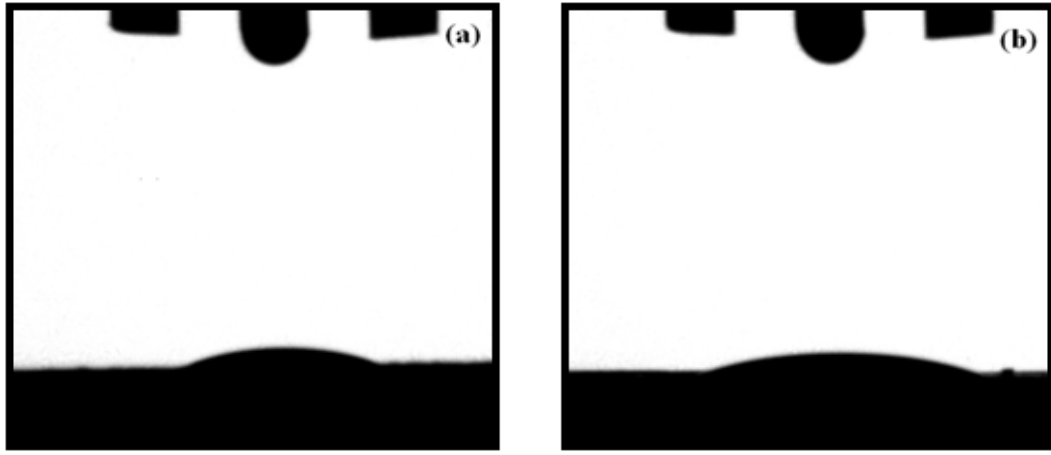
Şekil 8.44 PG oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

Propilen glikolün verim açısından optimum nokta olarak saptanan % 3 oranı sabit tutularak bu oranda, farklı miktarlarda İPA, etanol ve metanol çözücülerinin verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.45). Bu modifiye ajan için en uygun çözücünün İPA olduğu görülmüştür.



Şekil 8.45 Çözücü miktarının PG varlığında verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG)

Belirlenen optimum koşullarda, modifiye ajan olarak PG kullanıldığı durumda optimum nokta % 3 PG oranı ile 2 ml İPA olarak belirlenmiş, bu noktada hem mekanik hem de manyetik karıştırmalı sistemlerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Borakstan üretilen borik asit kullanılarak yapılan bu deneylerde belirlenen PG oranı ve çözücü miktarı ile üretilen Çinko Boratın manyetik karıştırmalı ve mekanik karıştırmalı sistemlerde verim değerleri sırasıyla % 95.44 ve 99.98'dir. Modifiye ajan ve çözücülerin hidrofobisite üzerine etkilerini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemlerden elde edilen temas açısı değerleri sırasıyla, 21.64° ve 12.52°'dir (Şekil 8.46). Mekanik karıştırmalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyon için daha yüksek değer elde edildiği görülmüştür.

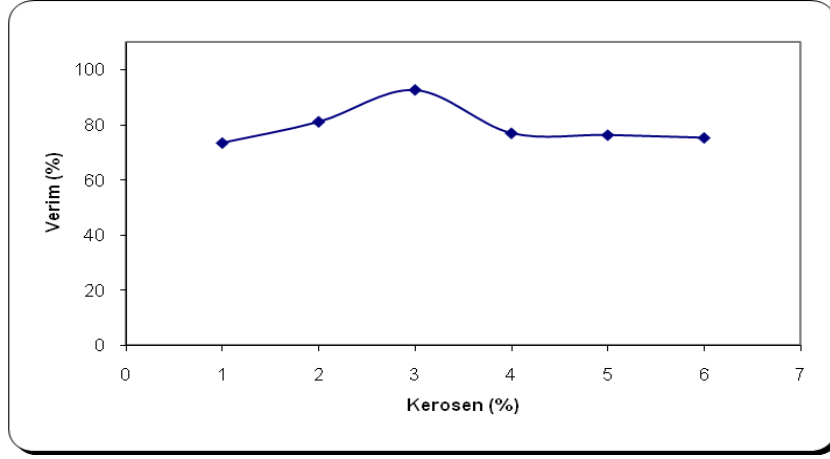


Şekil 8.46 Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon şartları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)

8.2.3.2 Kerosen Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar

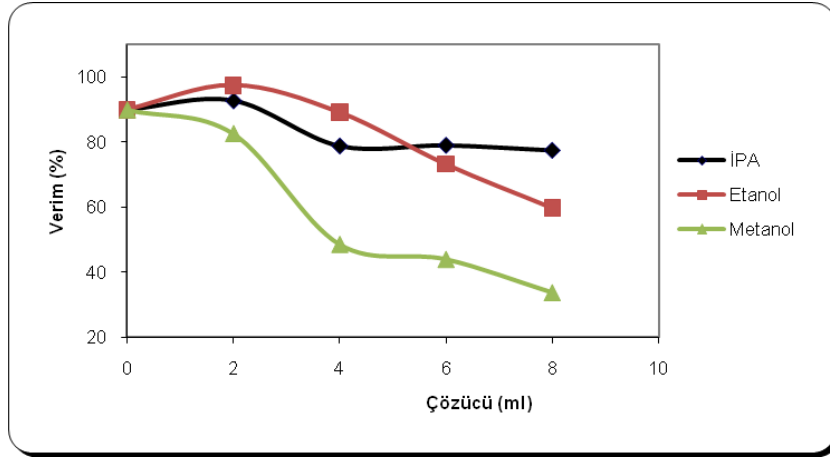
Borakstan üretilen borik asit kullanılan Çinko Borat sentezlerinde temas açısını arttırmak amacıyla modifiye ajan olarak farklı kerosen oranları ve çeşitli çözücüler için farklı çözücü miktarları kullanılmıştır.

Toplam kütle üzerinden belirlenen kerosenin varlığı ve farklı kerosen oranlarının sentezlenen Çinko Borat verimi üzerine etkisi, sabit çözücü çeşidi ve miktarı ile incelenmiştir (Şekil 8.47).



Şekil 8.47 Kerosen oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

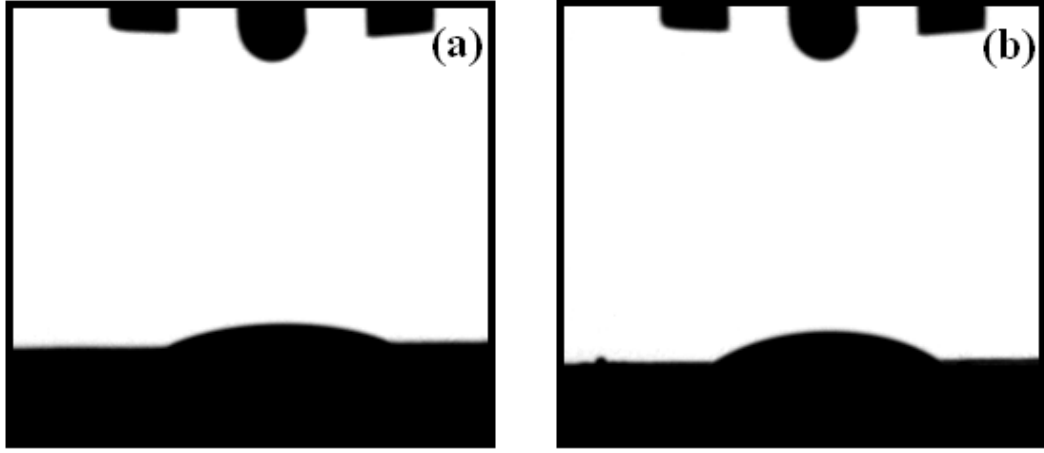
Belirlenen koşullarda % 3 kerosen oranı en yüksek verimi sağlamış ve bu oran sabit tutularak çeşitli İPA, etanol ve metanol miktarlarının verim üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.48). Çözücü etanolün en yüksek verimi sağladığı görülmüştür.



Şekil 8.48 Çözücü miktarının kerosen verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, %3 kerosen, 2 ml İPA)

Manyetik karıştırılmalı sistemde belirlenen reaksiyon koşullarında, kerosen için optimum modifiye ajan oranı % 3, optimum çözücü miktarı ise 2 ml etanoldür. Belirlenen bu noktalarda, reaksiyonlar mekanik karıştırılmalı sistemde de gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırılmalı ve mekanik karıştırılmalı sistemlerde üretilen Çinko Borat verim değerleri sırasıyla % 92.77 ve 99.86'dır. Modifiye ajan ve çözücülerin hidrofobisite üzerine etkilerini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu noktalarda elde edilen temas açısı değerleri

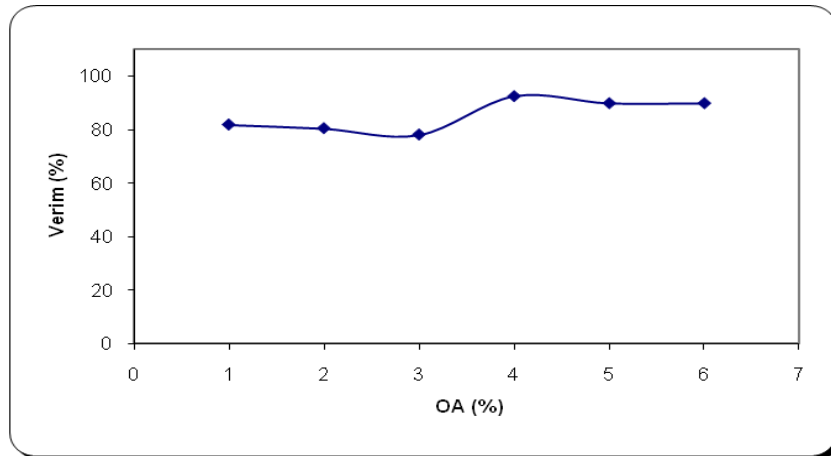
sırasıyla, 24.88° ve 23.21°'dir (Şekil 8.49). Yüksek verim değeri ve temas açısı eldesi için mekanik karıştırmalı sistemin daha uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 8.49 Farklı karıştırma sistemlerinde optimum reaksiyon şartları için ürün hidrofobisitesi: a) manyetik karıştırma, b) mekanik karıştırma (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 4 ml etanol)

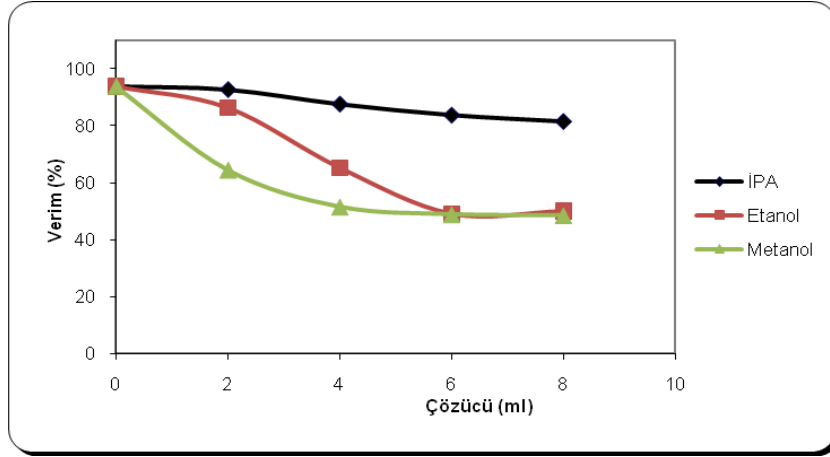
8.2.3.3 Oleik Asit (OA) Kullanımı İle Elde Edilen Sonuçlar

Borakstan üretilen borik asit ile sentezlenen Çinko Boratlarda temas açısını arttırmak amaçlı kullanılan modifiye ajanlardan biri de oleik asittir. Oleik asitin farklı oranları, farklı çözücüler ve bunların miktarlarının Çinko Borat verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Belirlenen koşullarda aynı çözücü türü ve miktarı ile farklı oleik asit oranlarının verim üzerine etkisi Şekil 8.50'de verilmiştir.



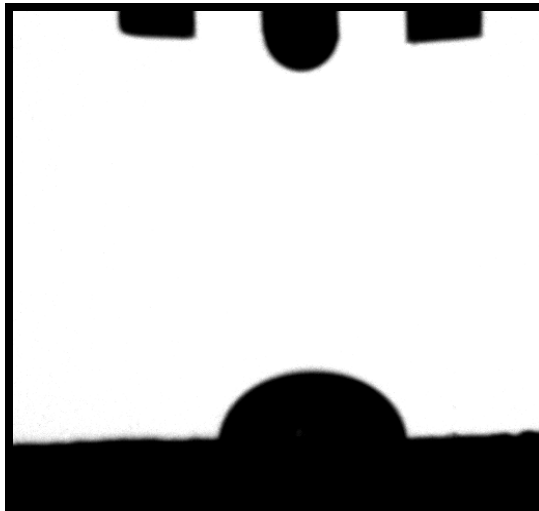
Şekil 8.50 OA oranının verime etkisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, 2 ml İPA)

% 4 oleik asit oranı, en yüksek verimi sağlayan nokta olduğu için bu nokta sabit tutularak farklı çözücü miktarlarının verim üzerine etkisi incelenmiştir. Belirlenen koşullarda İPA çözücüsünün, en uygun çözücü olduğu saptanmıştır (Şekil 8.51).



Şekil 8.51 Çözücü miktarının OA varlığında verime etkisi
(2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA)

Belirlenen optimum koşullarda, % 4 OA ve 2 ml İPA kullanılarak manyetik karıştırmalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyonlar (Verim: % 92.64) sonucu elde edilen Çinko Boratın hidrofobitesini incelemek amacıyla yapılan temas açısı ölçümleri sonucu elde edilen değer 81.42°'dir (Şekil 8.52).



Şekil 8.52 Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için ürün hidrofobitesi
(2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 4 OA, 2 ml İPA)

8.3 Analiz Sonuçları

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve elde edilen ürünler için analitik incelemeler, FT-IR, XRD, TG/DTA analizleri ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Hammadde ve ürünlerin fonksiyonel grup özellikleri Perkin tomI Spectrum One marka FT-IR Spektroskopisinde incelenmiştir. 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 8 cm^{-1} çözünürlük değeri ile dört tekrar yapılarak FT-IR spektrumları oluşturulmuştur.

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri X-ışınlarının 45kV ve 40mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-ışını difraktometre cihazıyla incelenmiştir. 10-60° difraksiyon açısı aralığında 0.02° adım sayısı ve 1°/dk'lık hızla tarama programı oluşturulmuştur.

Hammadde ve ürünlerin termal analizleri Perkin tomI marka Diamond TG/DTA Thermogravimetric / Differential Thermal Analyser cihazı kullanılarak, N_2 ortamında ve 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

8.3.1 Hammaddelerin Karakterizasyonu

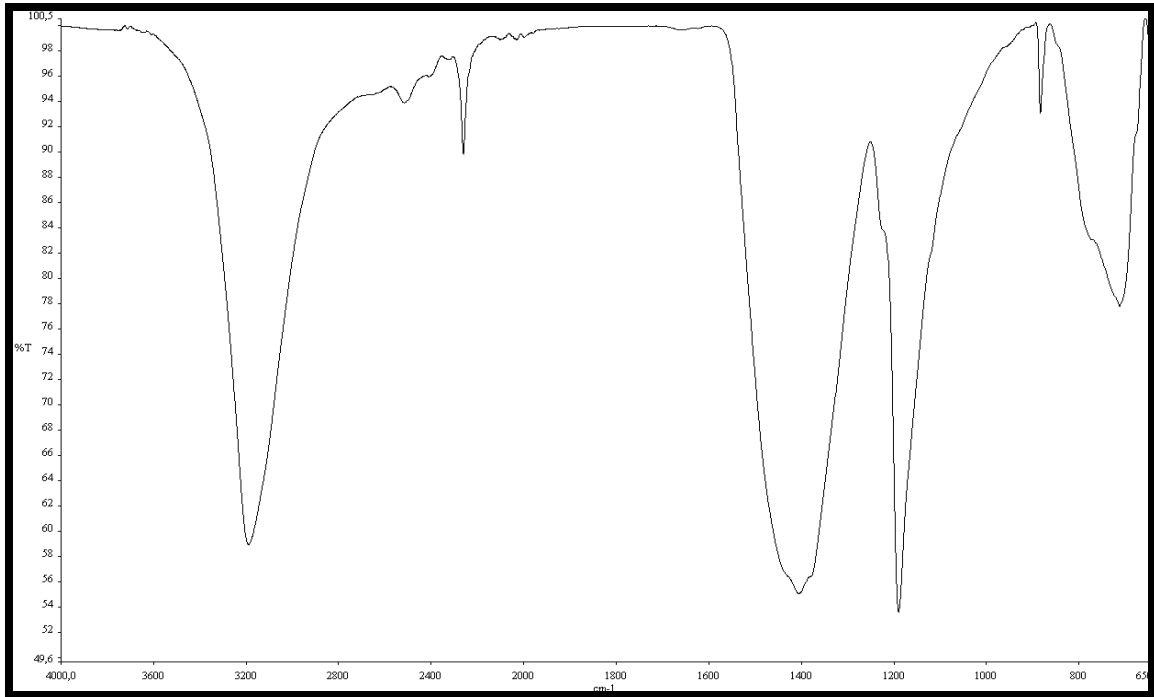
Hammaddelerin karakterizasyonu, ürün kalitesi ve özellikleri, reaksiyona giren reaktanların saflığına bağlı olduğundan oldukça önemlidir. Hammaddenin saflığı bilinirse, son üründe reaksiyona girmemiş hammadde olup olmadığı saptanabilmektedir. Borik asit, boraks, çinko oksit ve referans Çinko Boratın karakterizasyonu, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) Şekil 8.53-8.57'de, X-ışını kırınımı (XRD) Şekil 8.58-8.62'de ve termal analiz yöntemleri (TG/DTA) Şekil 8.63-8.65'de verilmiştir.

Borik asit gibi B-O bağı içeren bileşikler, 1380–1310 cm^{-1} dalga boyu aralığında güçlü B-O gerilme titreşimine sahiptir. Ayrıca borik asit, OH grupları da içerdiğinden 3300–3200 cm^{-1} bölgesinde geniş O-H gerilme titreşimine sahiptir. 3200–600 cm^{-1} aralığındaki bandlar borik asitin (H_3BO_3) karakteristik pikleridir. Borik asit FT-IR spektrumunun karakteristik pikleri Çizelge 8.1'de verilmiştir.

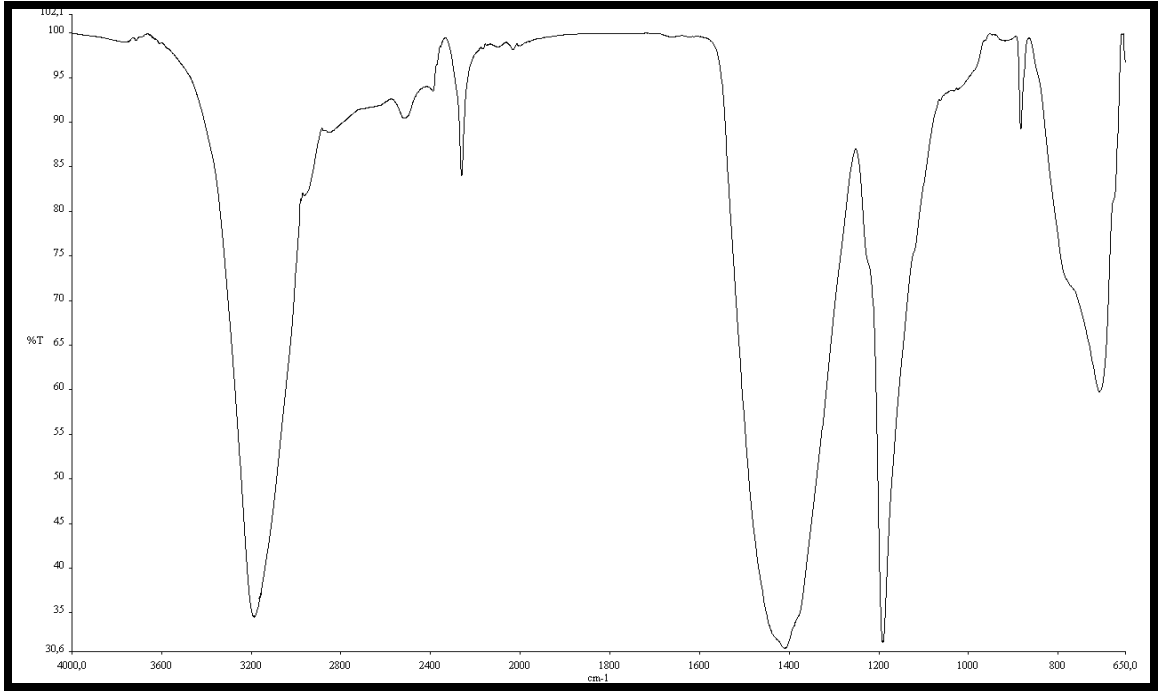
Çizelge 8.1 Borik asitin FT-IR spektrumunda karakteristik pikleri [117]

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Absorbsiyon Bant Bölgeleri
3230	O-H gerilimi
1465	B ₃ -O asimetrik gerilimi
1195	B-O-H düzlem içi eğilimi
887	B ₃ -O simetrik gerilimi
819	B-O-H düzlem dışı eğilimi
651	B-O tomlarının bozunum titreşimi
547	B-O-B titreşimi

3188 cm⁻¹'de görülen pik OH uzama bandı ve serbest su bandını göstermektedir. 2516 ve 2259 cm⁻¹'de görülen pikler; hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilimini, 1405 cm⁻¹ asimetrik BO₃ gerilimini, 1190 cm⁻¹ düzlem içi B-O-H eğilimini, 882 cm⁻¹ simetrik BO₄ gerilimini, 712 cm⁻¹ ise düzlem dışı BO₃ gerilimini göstermektedir (Şekil 8.53). Referans borik asit ile borakstan üretilen borik asitin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, 2 spektrumun birbiriyle uyumlu olduğu ve borik asitin başarıyla sentezlendiği görülmüştür (Şekil 8.54).

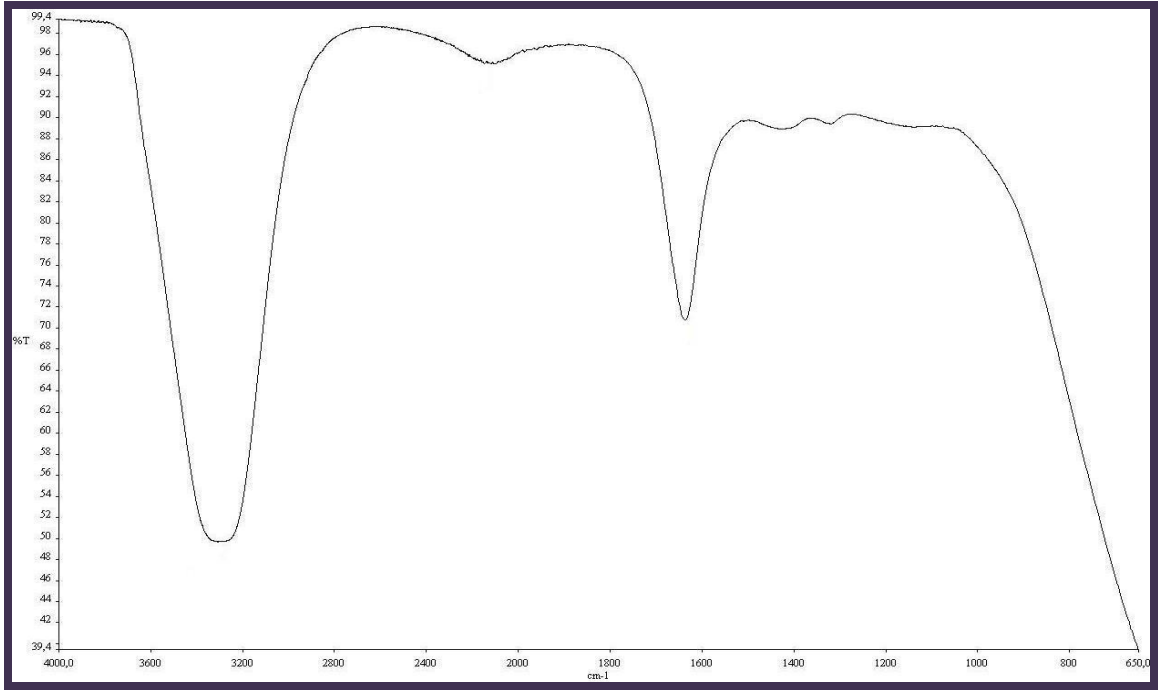


Şekil 8.53 Referans borik asitin FT-IR spektrumu

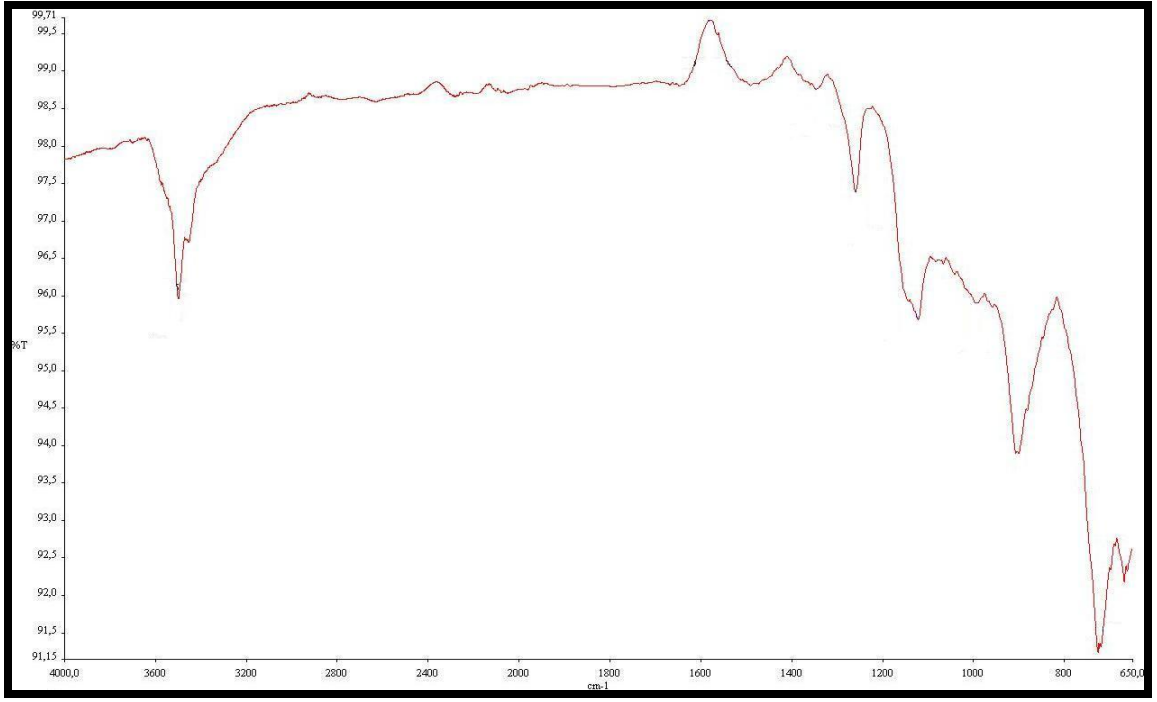


Şekil 8.54 Boraks dekahidrattan üretilen borik asitin FT-IR spektrumu

Hammaddelerden boraksın FT-IR spektrumu Şekil 8.55'te verilmiştir. 3308 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik, O-H gerilim titreşimini, 2146 cm^{-1} , hidrojen bağından kaynaklanan hidroksil grubunu, 1635 cm^{-1} ise serbest su bandını ifade etmektedir.

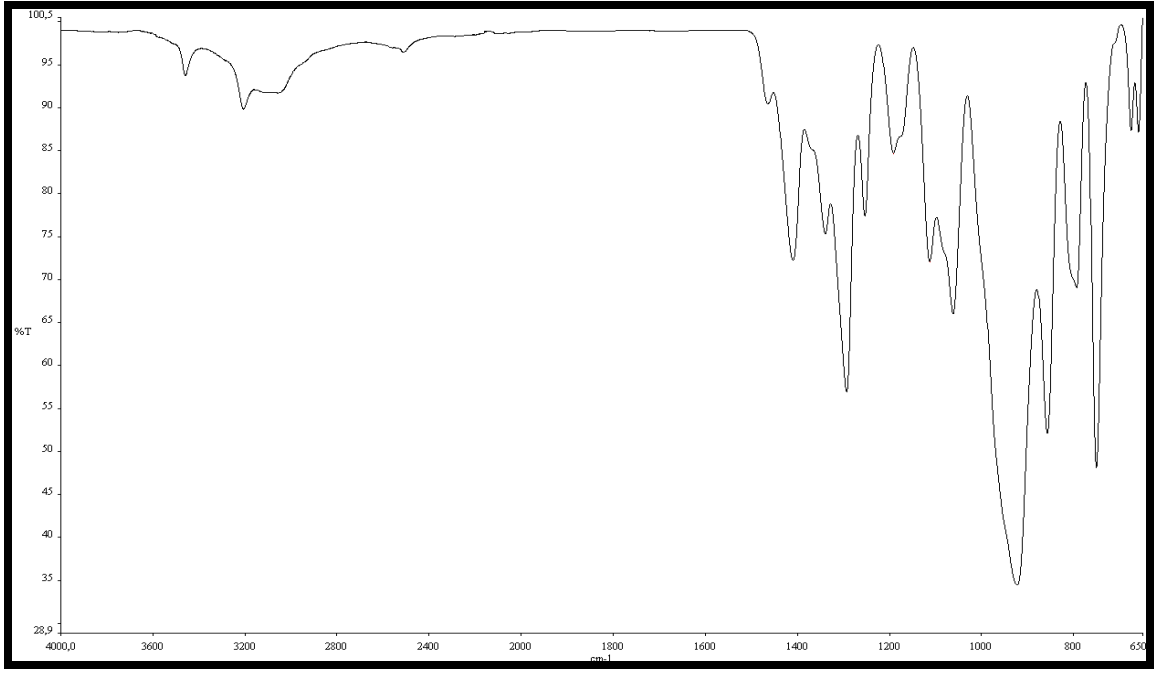


Şekil 8.55 Boraks dekahidratın FT-IR spektrumu



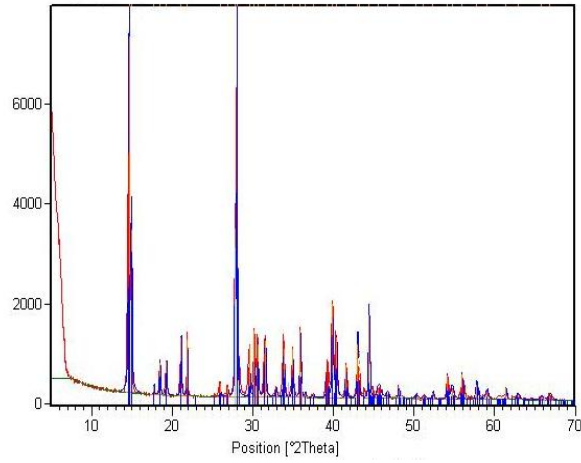
Şekil 8.56 Çinko oksitin FT-IR spektrumu

Daha önce yapılan çalışmalarda belirtildiğine göre 900 ve 1300 cm^{-1} arasında görülen pikler Çinko Borata ait karakteristik piklerdir. Ayrıca $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ yapısını belirten ana pik, 3227 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlenmektedir. 3458 ve 3206 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler hidroksil gruplarını, 2509 cm^{-1} hidrojen kaynaklı O-H gerilimini ifade etmektedir. Genel olarak 1400–650 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen pikler, karakteristik bor-oksijen bağlarını belirtmektedir. 1463, 1409, 1338, 1293 ve 922 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler asimetrik ve simetrik üç yüzlü BO_3 gerilme titreşimlerini, 1191, 1112, 1061 ve 857 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen pikler ise asimetrik ve simetrik dört yüzlü BO_4 gerilme titreşimini göstermektedir (Şekil 8.57).

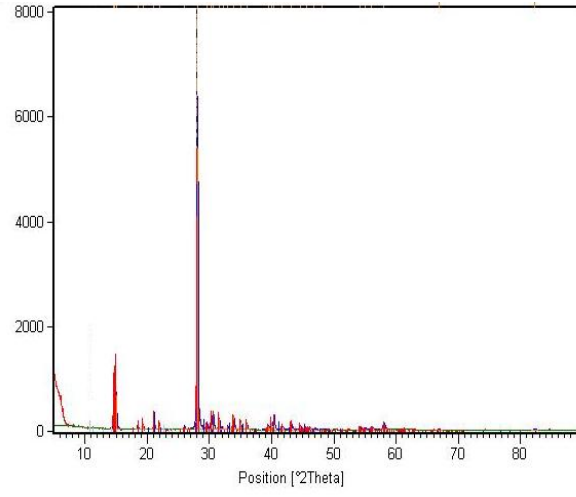


Şekil 8.57 Referans Çinko Boratın FT-IR spektrumu

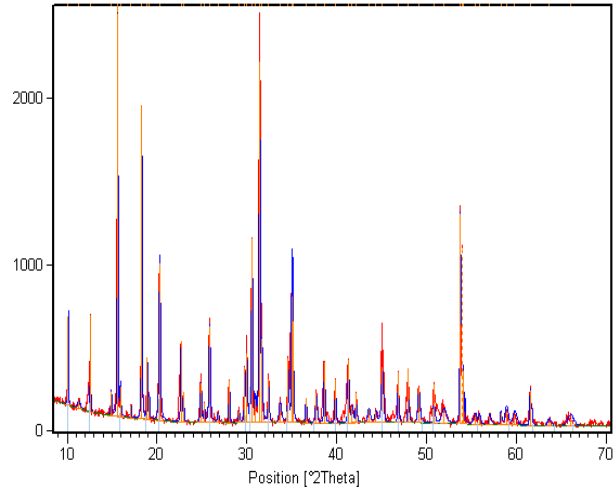
Hammadde olarak kullanılan referans borik asit, borakstan üretilen borik asit, boraks, çinko oksit ve referans borik asitin XRD analiz sonuçları Şekil 8.58-8.62’de verilmiştir.



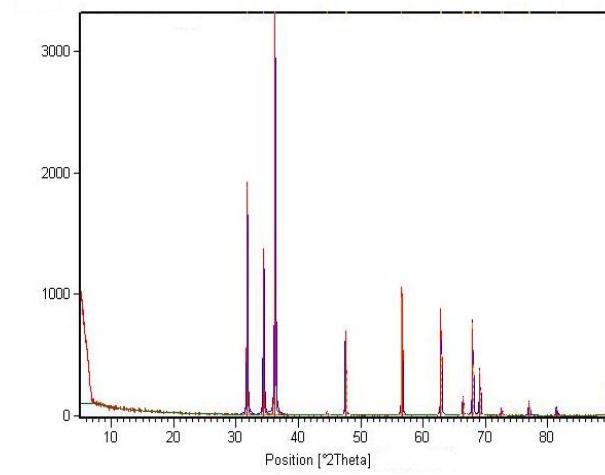
Şekil 8.58 Borik asitin XRD diyagramı



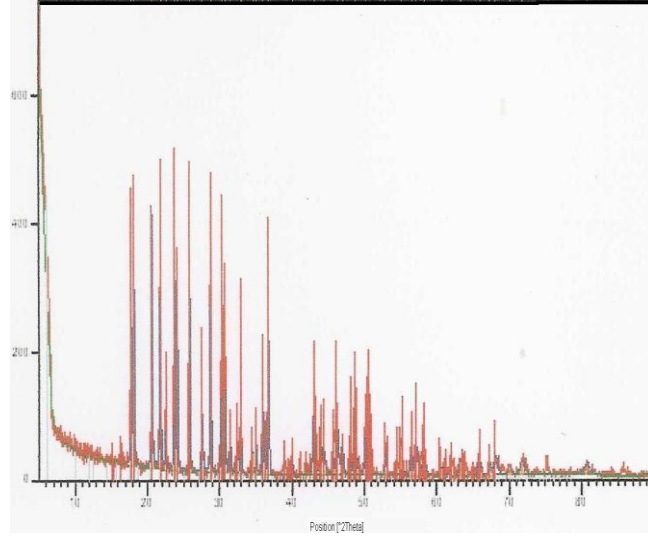
Şekil 8.59 Boraks dekahidrottan üretilen borik asitin XRD diyagramı



Şekil 8.60 Boraks dekahidratın XRD diyagramı

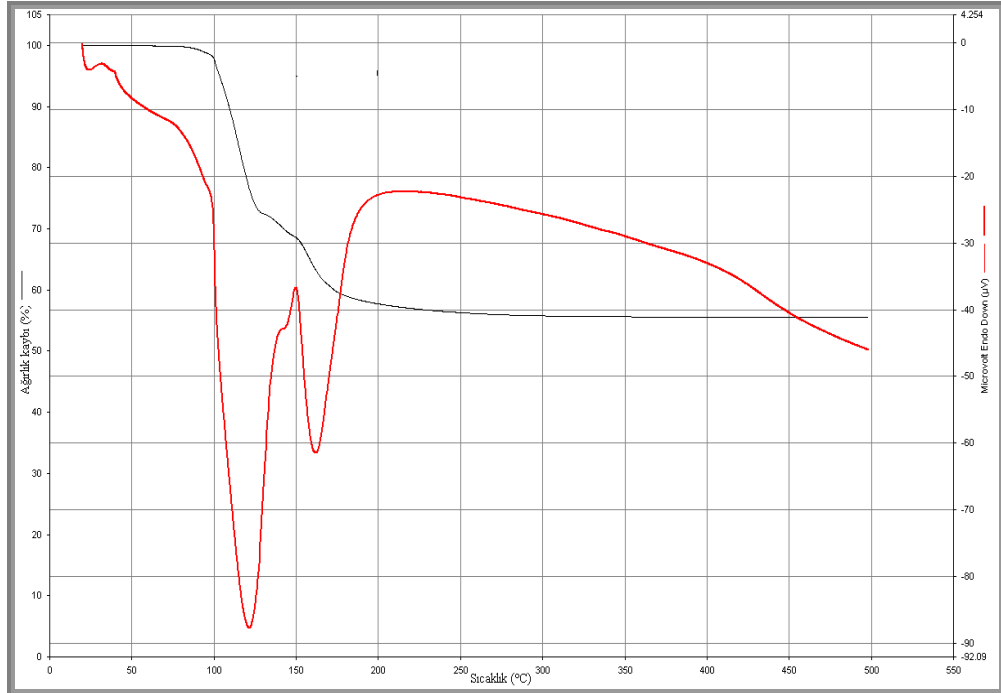


Şekil 8.61 Çinko oksitin XRD diyagramı

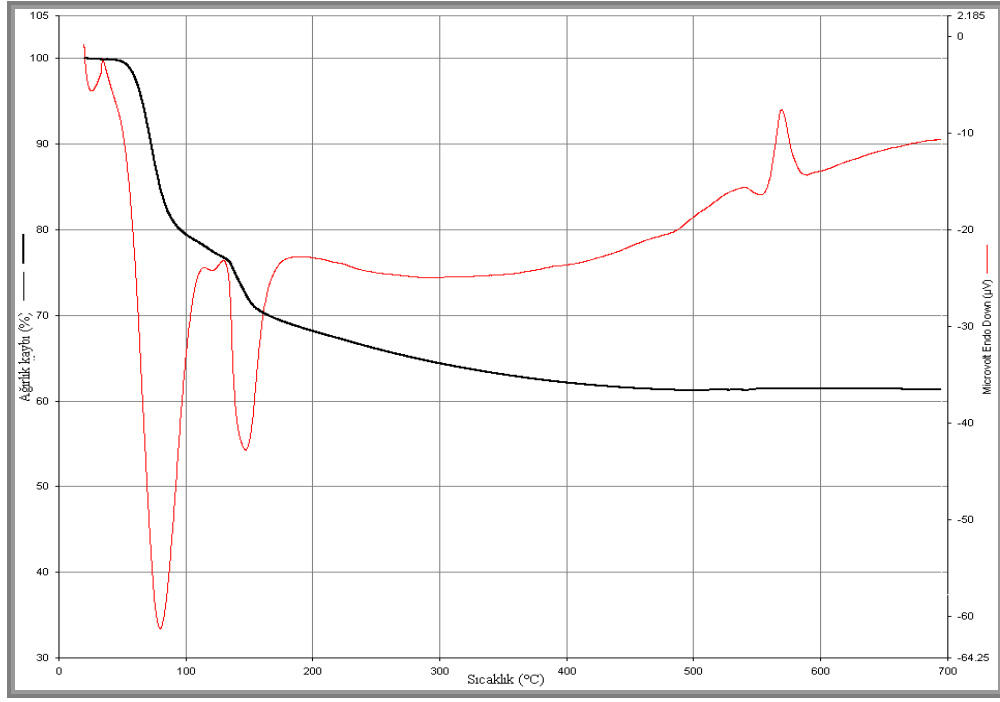


Şekil 8.62 Referans Çinko Boratın XRD diyagramı

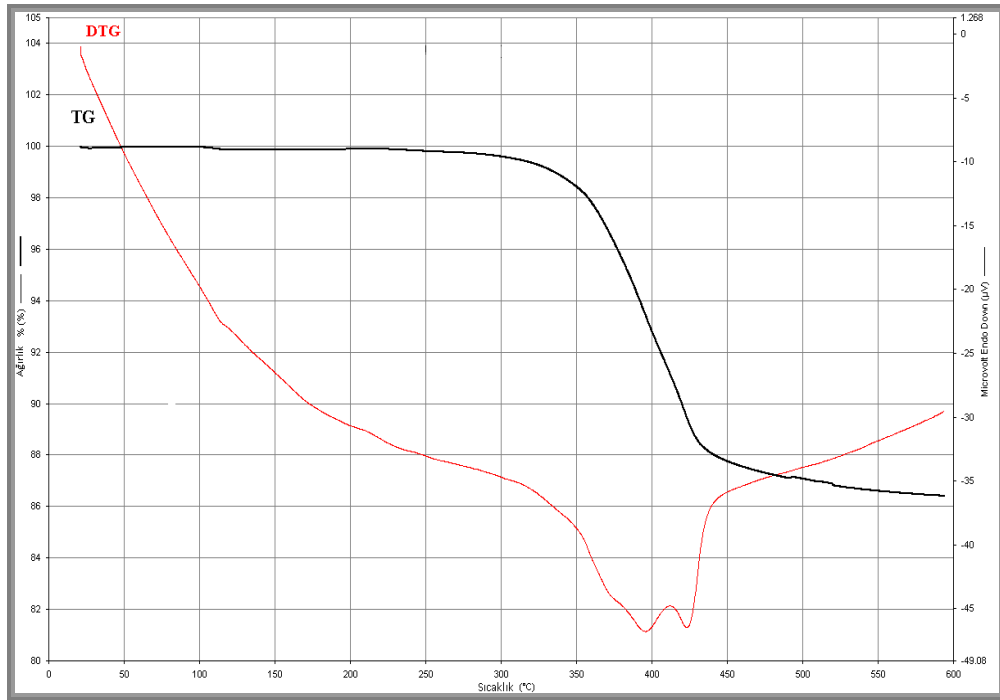
Reaksiyonda kullanılan hammaddelerin termal analizleri incelenmiş, elde edilen ürünlerin büyük çoğunluğunun, hammaddelerin ısıl direncini artırıcı yönde etki ettiği gözlenmiştir (Şekil 8.63-8.65).



Şekil 8.63 Borik asitin TG/DTA eğrisi



Şekil 8.64 Boraks dekahidratın TG/DTA eğrisi



Şekil 8.65 Referans Çinko Boratın TG/DTA eğrisi

Referans borik asit ile borakstan üretilen borik asite ait analiz sonuçları incelendiğinde elde edilen sonuçların uyumlu olduğu ve hammadde olarak kullanılmak üzere gerçekleştirilen borik asit sentezinin başarıyla sonuçlandığı görülmüştür.

8.3.2 Analitik İncelemeler

Reaksiyon başlangıcında B_2O_3 kaynağı olarak, referans borik asit ile borakstan üretilen borik asitin kullanıldığı deneyler, manyetik ve mekanik karıştırılmalı sistemlerde, optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Optimum proses parametreleri için deney koşulları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Ayrıca, belirlenen optimum noktalarda sentezlenen Çinko Borat ürünlerinde, analitik incelemeler sonucu kimyasal bileşim saptanarak formülasyon hesaplamaları yapılmıştır (Çizelge 8.3).

Çizelge 8.2 Optimum proses parametreleri için deney koşulları

Deney No	Deney Koşulları										
	Reaksiyon süresi (saat)	H ₃ BO ₃ /ZnO	Aşı oranı (%)	Karıştırma hızı (rpm)	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Modifiye ajan oranı (%)	Modifiye ajan türü	Çözücü miktarı (ml)	Çözücü türü	B ₂ O ₃ kaynağı (borik asit)	Karıştırma sistemi
1	2	3:1	0.5	500	95	-	-	-	-	Referans	Manyetik
2	2	3:1	0.5	500	95	-	-	-	-	Referans	Mekanik
3	2	3:1	0.5	500	95	4	PG	2	İPA	Referans	Manyetik
4	2	3:1	0.5	500	95	4	PG	2	İPA	Referans	Mekanik
5	2	3:1	0.5	500	95	2	Kerosen	4	Etanol	Referans	Manyetik
6	2	3:1	0.5	500	95	2	Kerosen	4	Etanol	Referans	Mekanik
7	2	3:1	0.5	500	95	5	OA	2	İPA	Referans	Manyetik
8	2	4:1	0.5	500	95	-	-	-	-	Borakstan üretilen	Manyetik
9	2	4:1	0.5	500	95	-	-	-	-	Borakstan üretilen	Mekanik
10	2	4:1	0.5	500	95	2	PG	2	İPA	Borakstan üretilen	Mekanik
11	2	4:1	0.5	500	95	3	PG	2	İPA	Borakstan üretilen	Manyetik
12	2	4:1	0.5	500	95	3	Kerosen	2	Etanol	Borakstan üretilen	Mekanik
13	2	4:1	0.5	500	95	3	Kerosen	2	Etanol	Borakstan üretilen	Manyetik
14	2	4:1	0.5	500	95	4	OA	2	İPA	Borakstan üretilen	Manyetik

Çizelge 8.3 Optimum deney koşullarında üretilen Çinko Boratların kimyasal bileşimleri ve formülleri

No	ZnO (%)	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	Formül
Referans Çinko Borat	39.21	47.46	13.33	2.1ZnO . 3B ₂ O ₃ . 3.2H ₂ O
1	40,39	46,40	13,21	2.2ZnO.3B ₂ O ₃ .3.3H ₂ O
2	41,87	36,62	21,51	2.9ZnO.3B ₂ O ₃ .6.8H ₂ O
3	37,63	40,99	21,38	2.4ZnO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O
4	40,47	48,36	11,17	2.2ZnO.3B ₂ O ₃ .2.7H ₂ O
5	29,58	44,66	25,76	1.7ZnO.3B ₂ O ₃ .6.7H ₂ O
6	40,45	45,70	13,85	2.3ZnO.3B ₂ O ₃ .3.5H ₂ O
7	34,74	37,83	27,43	2.4ZnO.3B ₂ O ₃ .8.4 H ₂ O
8	29,49	46,51	24,00	1.6ZnO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O
9	33,71	39,14	27,15	2.2ZnO.3B ₂ O ₃ .8H ₂ O
10	41,44	48,15	10,41	2.2ZnO.3B ₂ O ₃ .2.5H ₂ O
11	30,46	55,55	13,99	1.4ZnO.3B ₂ O ₃ .2.9H ₂ O
12	37,88	41,39	20,73	2.4ZnO.3B ₂ O ₃ .5.8H ₂ O
13	39,11	51,73	9,16	1.9ZnO.3B ₂ O ₃ .2H ₂ O
14	37,16	49,85	12,99	1.9ZnO.3B ₂ O ₃ .3H ₂ O

8.3.3 FT-IR Analizleri

Referans borik asit ile elde edilen hidrofilik Çinko Boratın yapısında farklı reaksiyon süreleri, reaktan oranları, aşu oranları ve su miktarı gibi parametrelerin yapıda herhangi bir değişikliğe sebep olup olmadığını görmek amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve buna yönelik gerçekleştirilen ön denemelerin analizleri Ek A'da yer almaktadır. Sonuç olarak, reaksiyon parametreleri değişiminin Çinko Borat yapısını değiştirmedeği gözlenmiştir. Çinko borat bileşikler genelinde, O-H gerilme titreşimlerine ve B-O bağı içerdiğinden asimetrik ve simetrik BO₃ ile BO₄ formlarında güçlü B-O gerilme titreşimlerine sahiptir. Çizelge 8.4'te hidrat poliborat anyonların titreşim bantları görülmektedir.

Çizelge 8.4 Hidrat poliborat anyonların titreşim bantları [118]

Bant Aralığı (cm ⁻¹)	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3600–3300	O-H gerilimi
2900–2200	O-H gerilimi (H bağı kaynaklı)
1700–1600	H-O-H eğilimi
1450–1300	B ₃ -O asimetrik gerilimi
1300–1150	B-O-H düzlem içi eğilimi
1150–1000	B ₄ -O asimetrik gerilimi
960–890	B ₃ -O simetrik gerilimi
890–740	B ₄ -O simetrik gerilimi
750–620	B ₃ -O düzlem dışı eğilimi

8.3.3.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektroskopisi

Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemde, verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 2 saat, H₃BO₃/ZnO:3:1, aşu oranı: % 0.5, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 95°C) üretilen Çinko Boratın FT-IR analizleri Şekil 8.66, 8.67'de incelenmiştir.

Manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratta 3459 ve 2508 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler serbest su bandını belirtmektedir. $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik ise 3206 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1409 ve 1339 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, asimetrik BO_3 gerilimini, 1294, 1253 ve 1191 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler düzlem içi B-O-H eğilimini, 1112 ve 1062 cm^{-1} asimetrik BO_4 gerilimini, 928 cm^{-1} 'deki pik, simetrik BO_3 gerilimini, 858, 805 ve 752 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler simetrik BO_4 gerilimini, 675 ve 659 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, düzlem dışı BO_3 gerilimini belirtmektedir (Şekil 8.66).

Mekanik karıştırmalı sistemde gözlenen pikler, aynı koşullarda manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Borat bantlarıyla, ihmal edilebilir düzeyde kaymalar dışında örtüşmektedir (Şekil 8.67).

Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemde, çözücü olarak izopropil alkol kullanılıp, propilen glikol ile modifiye edilen ve verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi:2 saat, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$:3:1, aşu oranı: % 0.5, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 95°C, modifiye ajan oranı: % 4 PG, çözücü miktarı: 2 ml İPA) üretilen Çinko Boratın FT-IR analizleri Şekil 8.68, 8.69'da incelenmiştir.

Manyetik karıştırmalı sistemde üretilen Çinko Boratta, $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik, 2981 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1642 cm^{-1} dalga boyunda üründeki kristal suya ait eğilim titreşimidir. 1351, 1220, 931, 753, 718 ve 676 cm^{-1} 'deki pikler, üçyüzlü BO_3 titreşimlerini, 1117, 1065, 978 ve 886 cm^{-1} deki pikler ise dörtyüzlü BO_4 titreşimlerini belirtmektedir (Şekil 8.68).

Manyetik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Boratta gözlenen kristal su piki (1642 cm^{-1}), mekanik karıştırmalı sistemde gözlenmemiştir. Ayrıca mekanik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Borata ait piklerde manyetik karıştırmalı sisteme göre genel olarak dalga boyu değerlerinin azaldığı ve pik sayısının arttığı gözlenmektedir. 3455 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik, serbest su bandını ifade etmektedir. $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik 3205 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 8.69).

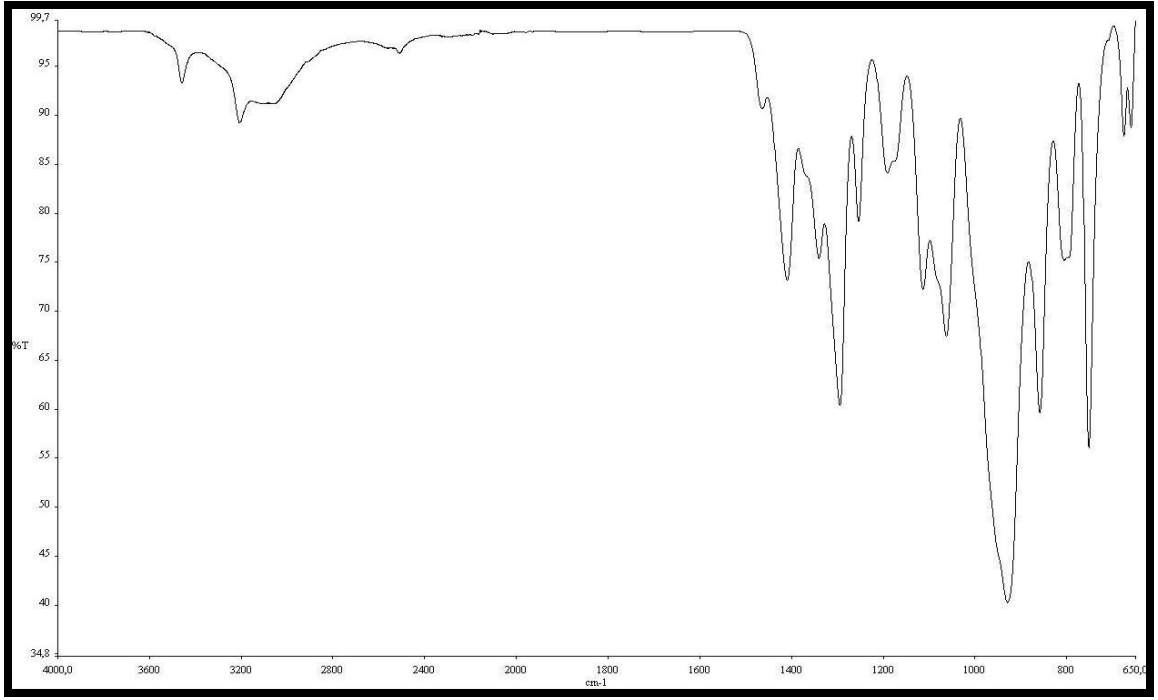
Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemde, çözücü olarak etanol, modifiye ajan olarak kerosen kullanılan ve verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi:2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aşı oranı: % 0.5, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: $95^\circ C$, modifiye ajan oranı: % 2 kerosen, çözücü miktarı: 4 ml etanol) üretilen Çinko Borat için FT-IR analiz sonuçları Şekil 8.70, 8.71’de verilmiştir.

Manyetik karıştırmalı sistemde üretilen Çinko Boratta görülen 3460 cm^{-1} dalga boyundaki pik, O-H gerilimini, 2299 cm^{-1} ’de gözlenen band ise hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilimini göstermektedir. $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik, 3208 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 1411 ve 1340 cm^{-1} ’deki pikler, asimetrik üçyüzlü BO_3 titreşimlerini, 1295 , 1253 ve 1192 cm^{-1} ’deki pikler, düzlem içi B-O-H gerilimlerini, 1114 , 1064 cm^{-1} ’deki pikler, asimetrik dörtyüzlü BO_4 titreşimlerini, 956 cm^{-1} ’deki simetrik BO_3 gerilimini, 859 , 806 ve 752 cm^{-1} ’deki simetrik BO_4 gerilimini, 674 ve 659 cm^{-1} ’deki pikler ise düzlem dışı üçyüzlü BO_3 eğilimini belirtmektedir (Şekil 8.70).

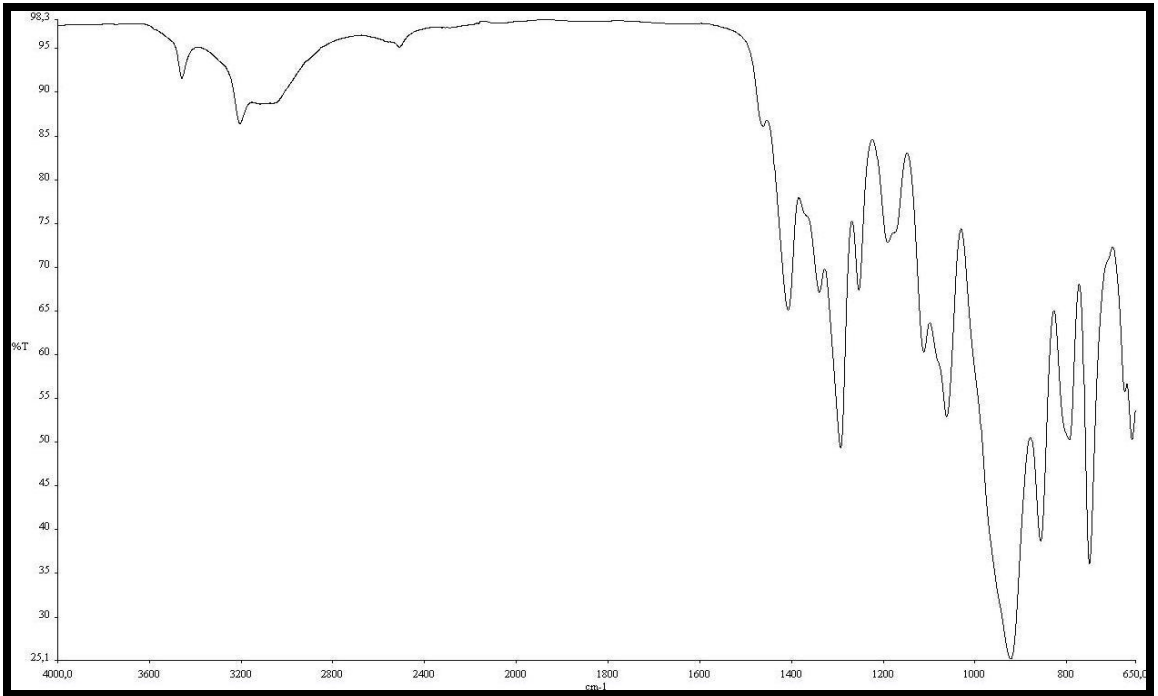
Mekanik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Boratta gözlenen pikler, manyetik karıştırmalı sistemden elde edilen piklerle, serbest su bandlarında gözlenen ihmal edilebilir düzeyde kaymalar haricinde örtüşmektedir (Şekil 8.71).

Manyetik karıştırmalı sistemde, çözücü olarak izopropil alkol, modifiye ajan olarak oleik asit kullanılıp, verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi:2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aşı oranı: % 0.5 aşı, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: $95^\circ C$, modifiye ajan oranı: % 5 OA, çözücü miktarı: 2 ml İPA) üretilen Çinko Borat için FT-IR analiz sonucu Şekil 8.72’de verilmiştir.

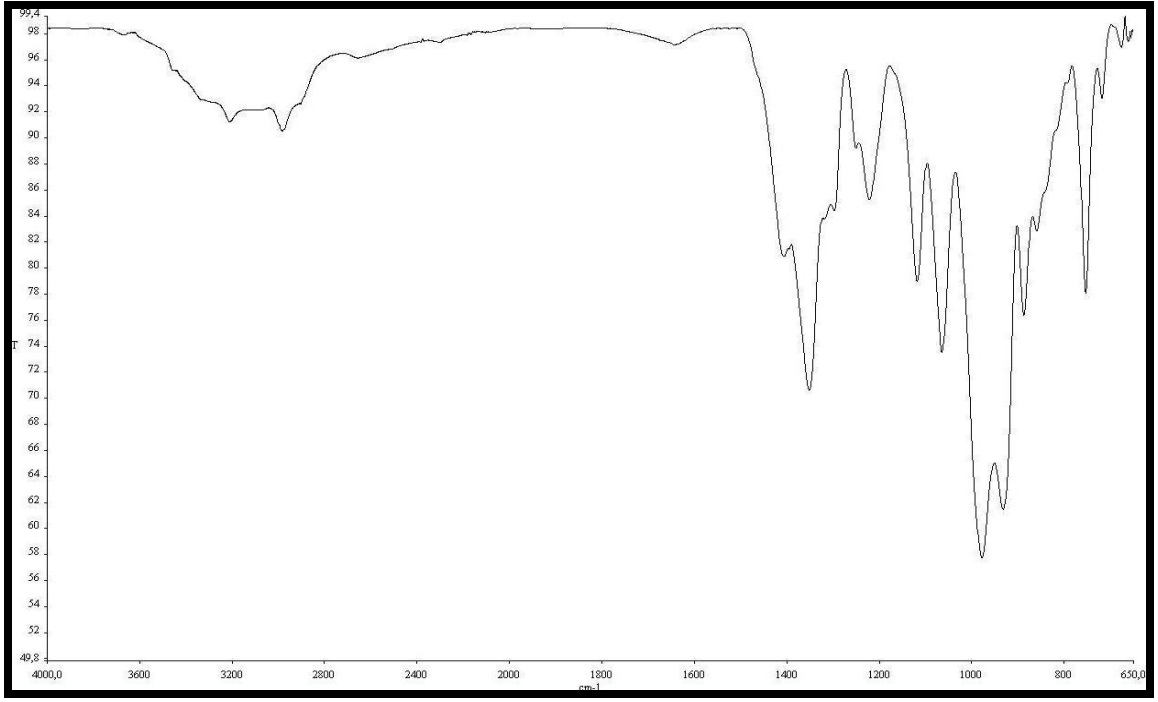
$ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik, elde edilen Çinko Boratta 2981 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 1408 cm^{-1} ’deki pik asimetrik üçyüzlü BO_3 titreşimini, 1294 ve 1252 cm^{-1} ’deki pikler düzlem içi B-O-H gerilimlerini, 1065 cm^{-1} ’deki pik asimetrik dörtyüzlü BO_4 titreşimini, 925 cm^{-1} ’deki simetrik BO_3 gerilimini, 858 , 806 ve 751 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler, simetrik BO_4 gerilimlerini belirtmektedir (Şekil 8.72).



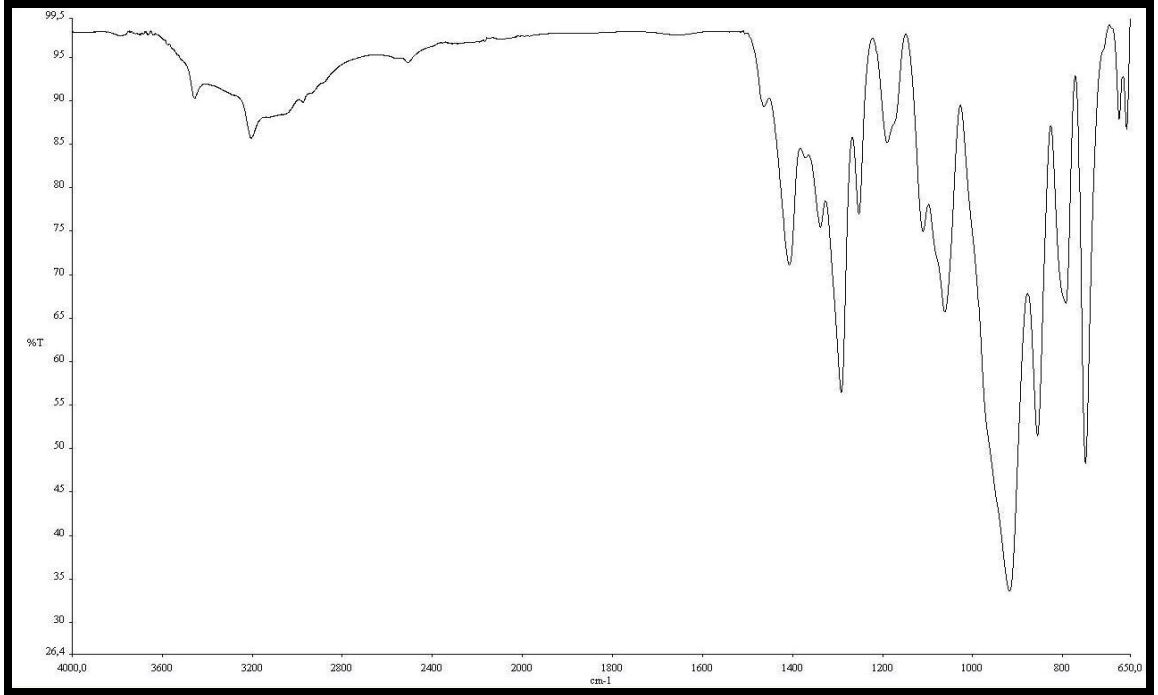
Şekil 8.66 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



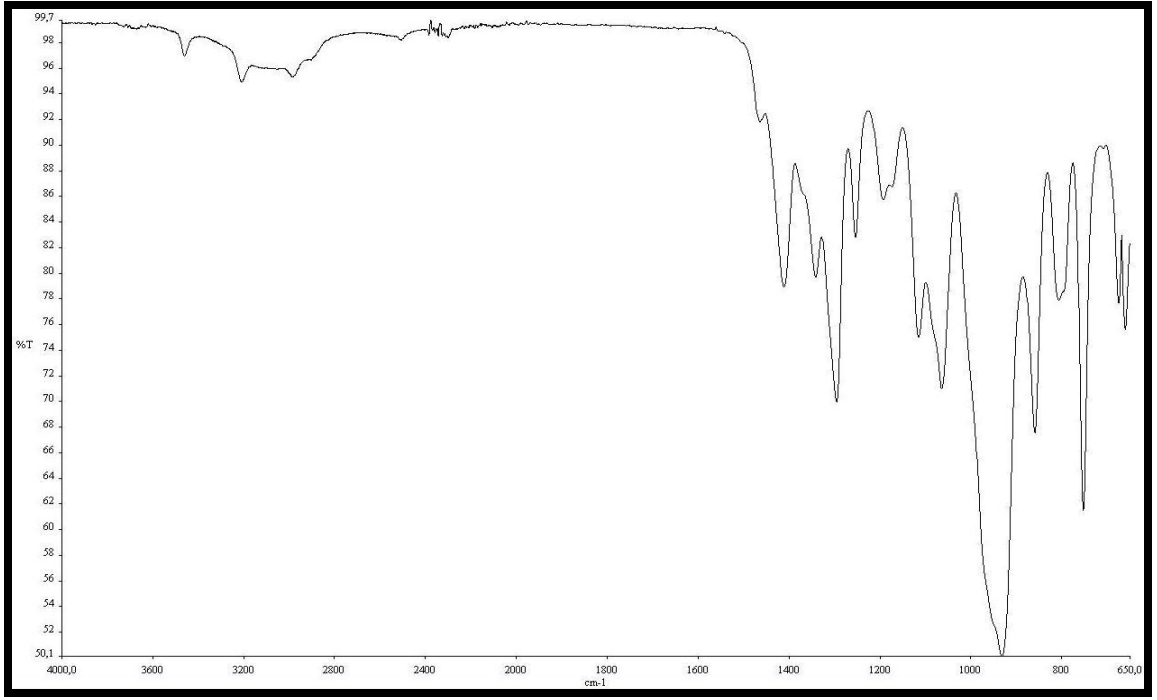
Şekil 8.67 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



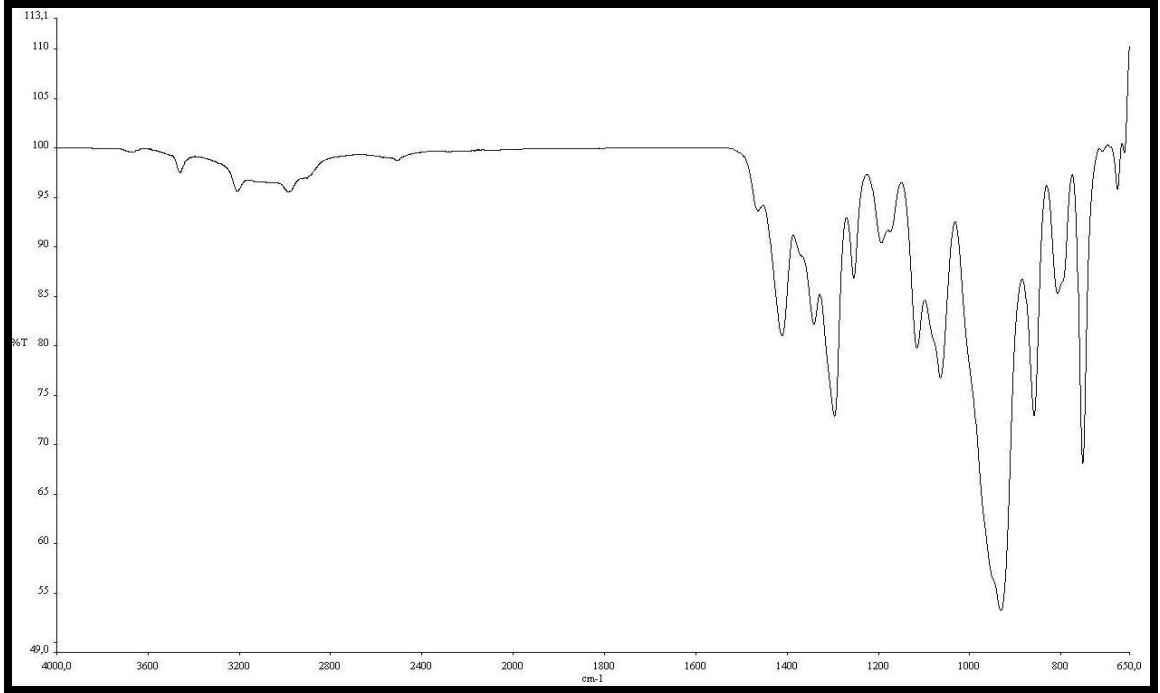
Şekil 8.68 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)



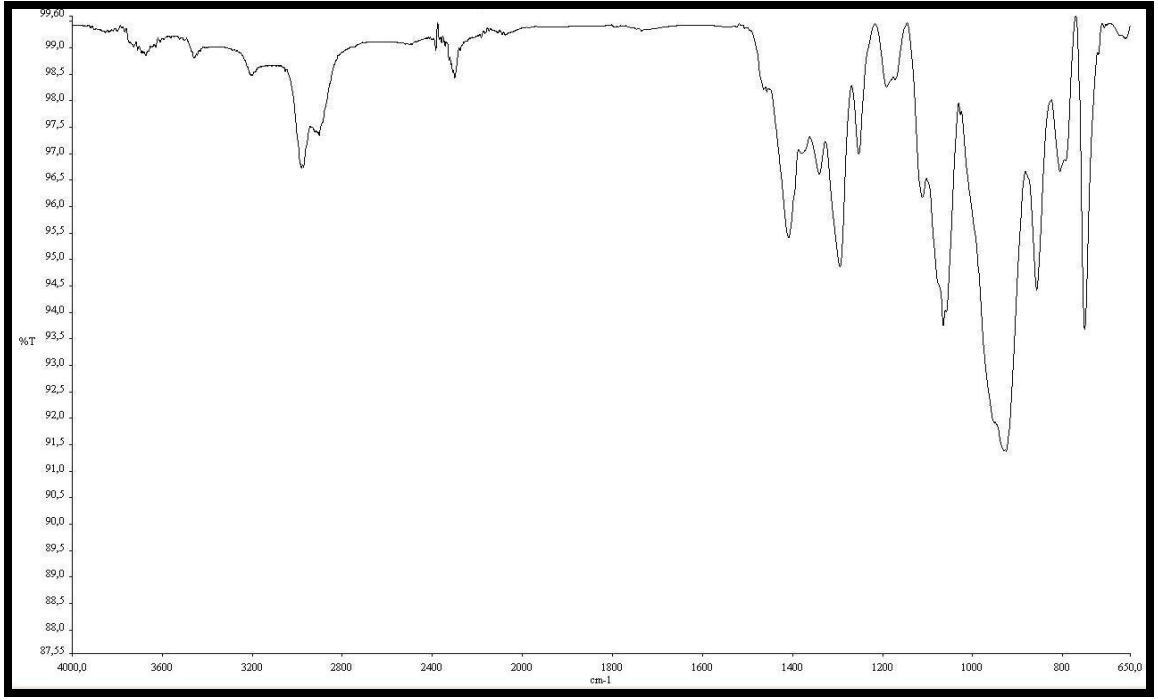
Şekil 8.69 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.70 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)



Şekil 8.71 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)



Şekil 8.72 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA)

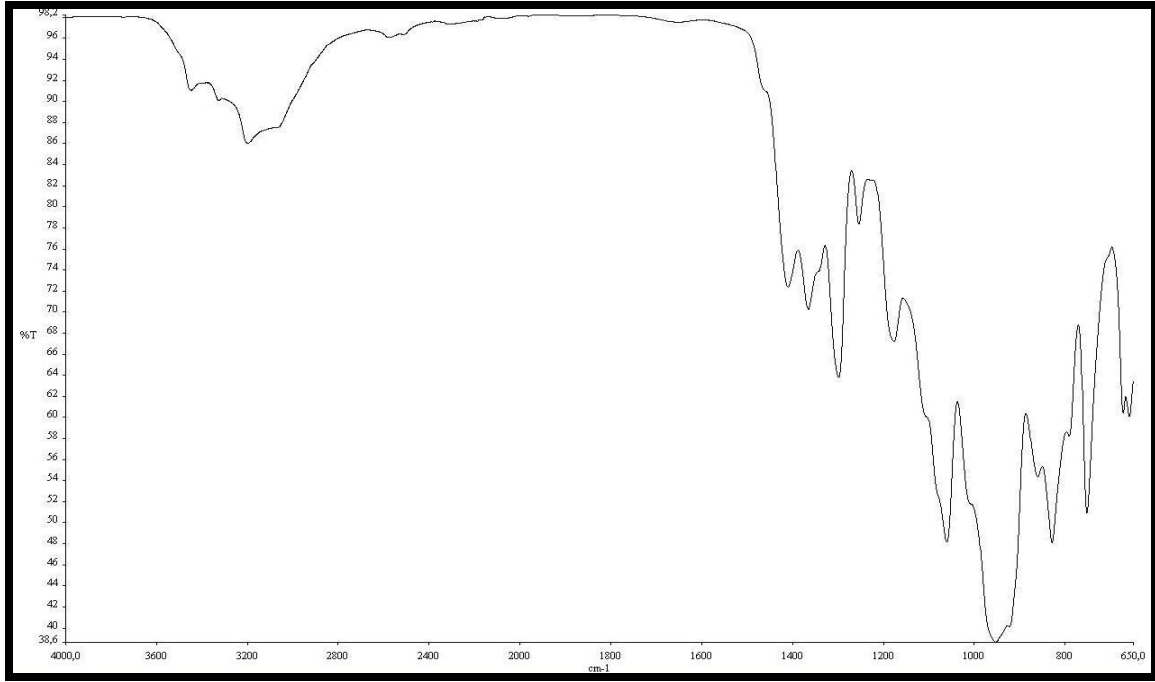
8.3.3.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektroskopisi

Manyetik ve mekanik karıştırılmalı sistemde, verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aş oranı: % 0.5 aş, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 95°C), borakstan üretilen borik asit ile üretilen Çinko Boratın FT-IR analizleri Şekil 8.73, 8.74'te incelenmiştir. Manyetik karıştırılmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratta, $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik ise 3200 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. 1409 ve 1364 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, asimetrik BO_3 gerilimini, 1298 , 1253 , 1177 ve 1060 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler düzlem içi B-O-H eğilimini, 1112 ve 1062 cm^{-1} , asimetrik BO_4 gerilimini, 928 cm^{-1} 'deki pik simetrik BO_3 gerilimini, 829 ve 752 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, simetrik BO_4 gerilimini, 671 ve 658 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, düzlem dışı BO_3 gerilimini belirtmektedir (Şekil 8.73). Mekanik karıştırılmalı sistemde gözlenen pikler aynı koşullarda manyetik karıştırılmalı sistemde sentezlenen Çinko Borat bandlarıyla ihmal edilebilir düzeyde kaymalar ve çeşitli su bandları varlığı dışında uyumludur (Şekil 8.74).

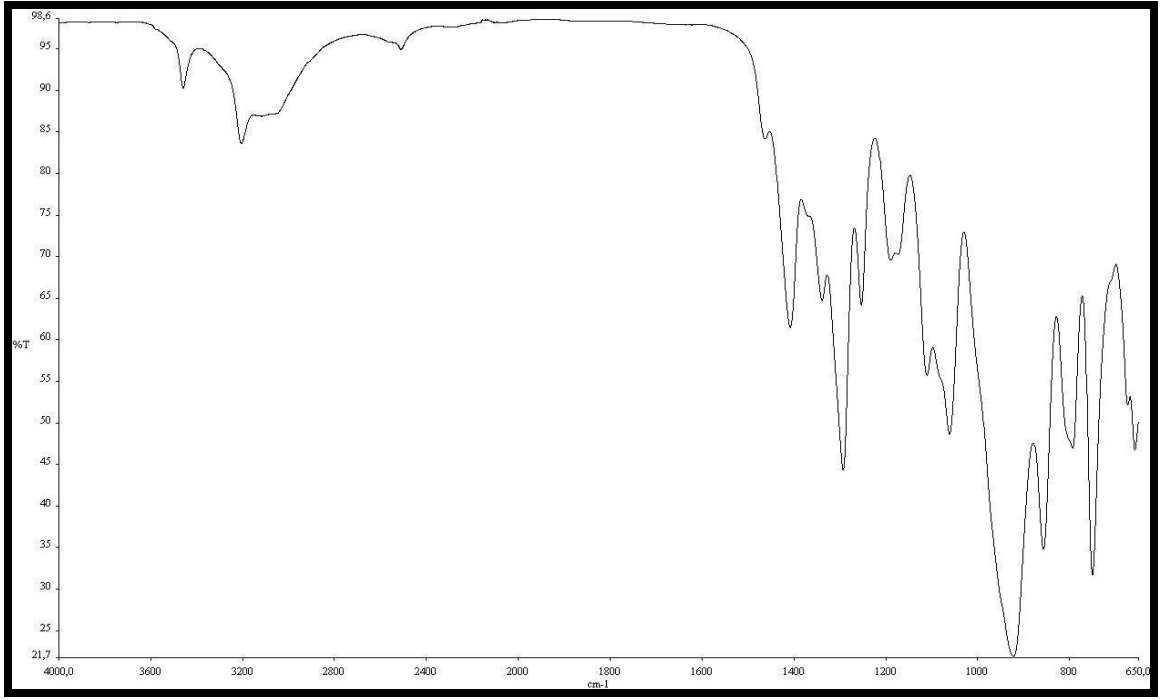
Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemde, çözücü olarak izopropil alkol, modifiye ajan olarak propilen glikol kullanılan ve verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi:2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aşı oranı: % 0.5, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: $95^\circ C$, modifiye ajan oranı: % 3 PG, çözücü miktarı: 2 ml İPA) üretilen Çinko Borata ait FT-IR analizleri Şekil 8.75, 8.76'da gösterilmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde üretilen Çinko Boratta görülen 3454 cm^{-1} dalga boyundaki pik O-H gerilimini, 2510 cm^{-1} 'de gözlenen band ise hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilimini göstermektedir. $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik, 3201 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1408 ve 1342 cm^{-1} 'deki pikler asimetrik üçyüzlü BO_3 titreşimlerini, 1294 , 1251 ve 1174 cm^{-1} 'deki pikler düzlem içi B-O-H gerilimlerini, 1058 cm^{-1} 'deki pik asimetrik dörtyüzlü BO_4 titreşimini, 919 cm^{-1} dalga boyundaki pik, simetrik BO_3 gerilimini, 856 ve 750 cm^{-1} 'de görülen pik, simetrik BO_4 gerilimini, 657 cm^{-1} 'de tespit edilen pik ise düzlem dışı üçyüzlü BO_3 eğilimini belirtmektedir (Şekil 8.75). Sonuç olarak, mekanik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Boratta gözlenen pikler manyetik karıştırmalı sistemden elde edilenlerle örtüşmektedir (Şekil 8.76).

Manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemde, çözücü olarak etanol, modifiye ajan olarak kerosen kullanılan ve verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi:2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aşı oranı: % 0.5 aşı, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: $95^\circ C$, modifiye ajan oranı: % 3 kerosen, çözücü miktarı: 2 ml etanol) üretilen Çinko Boratın FT-IR analizleri Şekil 8.77, 8.78'de verilmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde üretilen Çinko Boratta, $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik. 3208 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1637 cm^{-1} dalga boyunda üründeki kristal suya ait eğilim titreşimidir. 1352 cm^{-1} dalga boyundaki pik, asimetrik üçyüzlü BO_3 titreşimini, 1219 ve 1117 cm^{-1} 'deki pikler, düzlem içi B-O-H gerilimlerini, 1064 cm^{-1} 'deki pik, asimetrik dörtyüzlü BO_4 titreşimini, 919 cm^{-1} , simetrik BO_3 gerilimini, 885 , 836 ve 759 cm^{-1} , simetrik BO_4 gerilimini, 717 cm^{-1} 'deki pik ise düzlem dışı üçyüzlü BO_3 eğilimini belirtmektedir (Şekil 8.77). Mekanik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Boratta, $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik 3174 cm^{-1} 'de gözlenmiş, manyetik karıştırmalı sistemden elde edilen üründe 1637 cm^{-1} 'de gözlenen kristal suya ait pik ise görülmemiştir. Ayrıca mekanik karıştırmalı sistemden elde edilen Çinko Borata ait piklerde manyetik karıştırmalı sisteme göre genel olarak dalga boyu değerlerinin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 8.78).

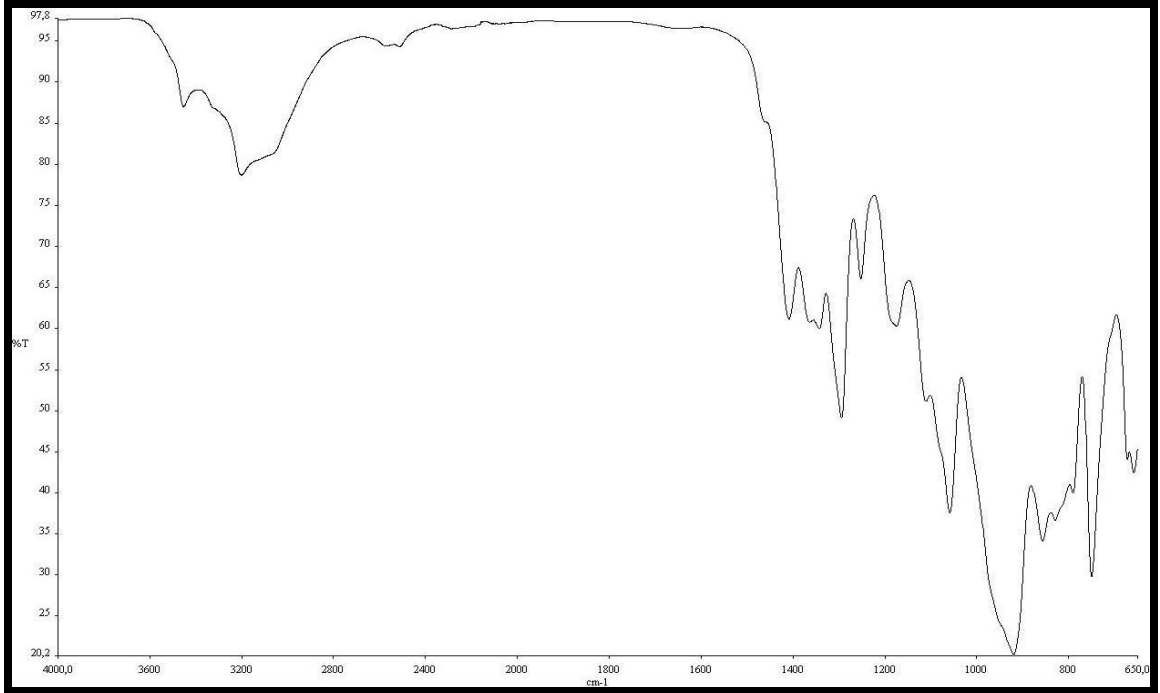
Manyetik karıştırılmalı sistemde, çözücü olarak izopropil alkol, modifiye ajan olarak oleik asit kullanılan ve verim açısından belirlenen optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 2 saat, $H_3BO_3/ZnO:3:1$, aşı oranı: % 0.5 aşı, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: $95^\circ C$, modifiye ajan oranı: % 5 OA, çözücü miktarı: 2 ml İPA) üretilen Çinko Boratın FT-IR analizleri Şekil 8.79'da verilmiştir. Elde edilen Çinko Boratta $ZnO.B_2O_3$ yapısına ait 3227 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik 3190 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2923 , 2853 ve 2574 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilimini, 1550 , 1406 ve 1364 cm^{-1} 'deki pikler, asimetrik üçyüzlü BO_3 titreşimlerini, 1295 , 1251 ve 1174 cm^{-1} 'deki pikler, düzlem içi B-O-H gerilimlerini, 1057 cm^{-1} 'deki pik asimetrik dörtyüzlü BO_4 titreşimini, 918 cm^{-1} 'deki simetrik BO_3 gerilimini, 827 , 778 , 748 ve 657 cm^{-1} 'deki pikler ise simetrik BO_4 gerilimlerini belirtmektedir (Şekil 8.79).



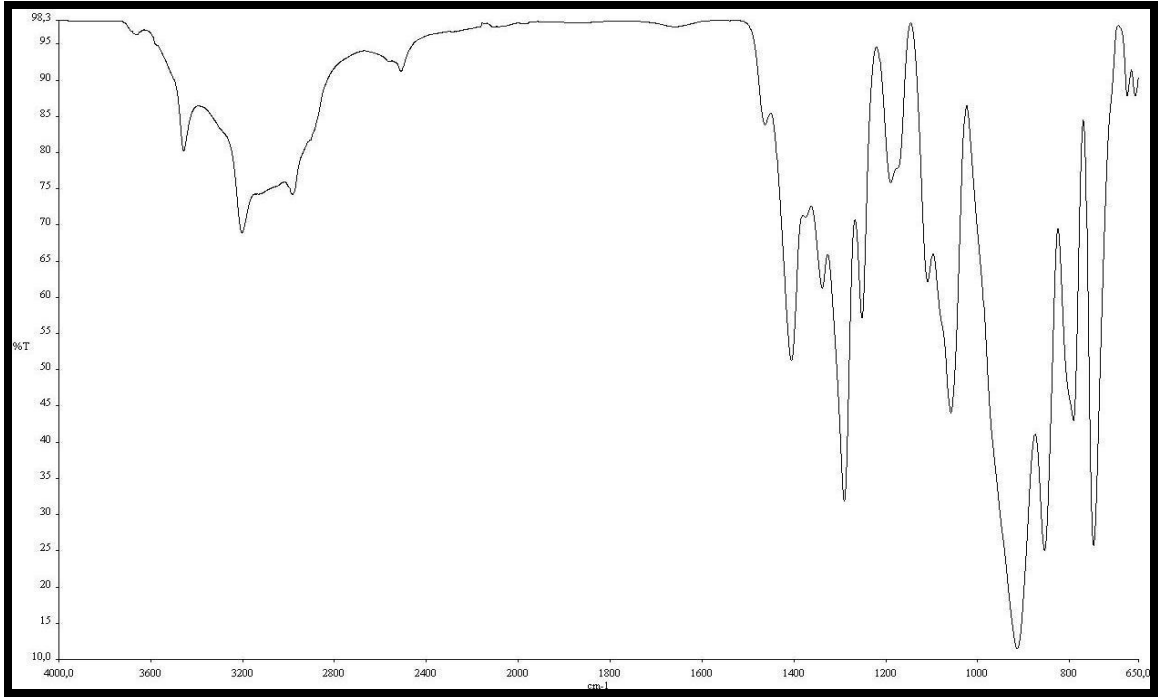
Şekil 8.73 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, $95^\circ C$)



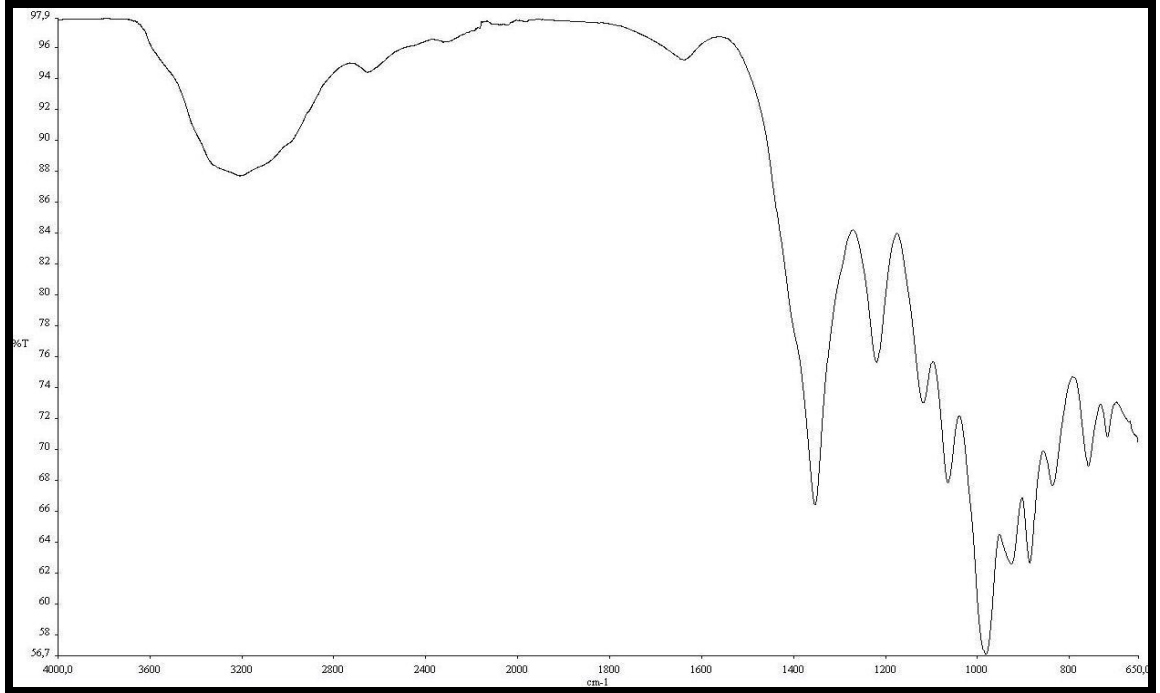
Şekil 8.74 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



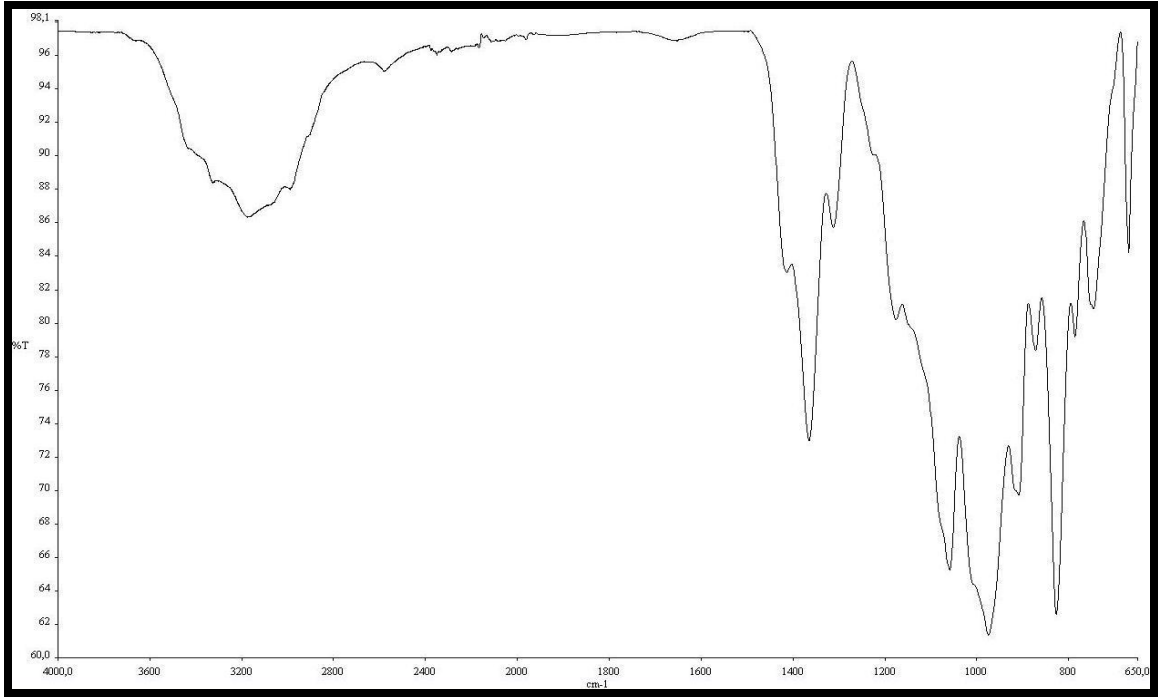
Şekil 8.75 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)



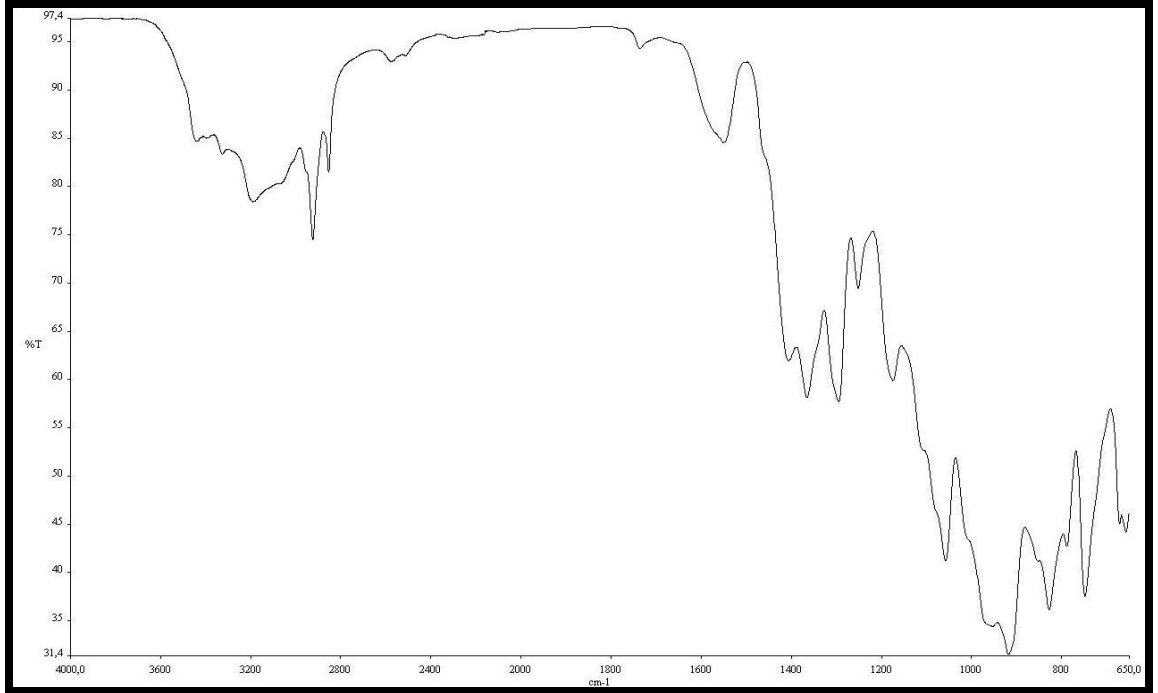
Şekil 8.76 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.77 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)



Şekil 8.78 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)



Şekil 8.79 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın FT-IR spektrumu (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 OA, 2 ml İPA)

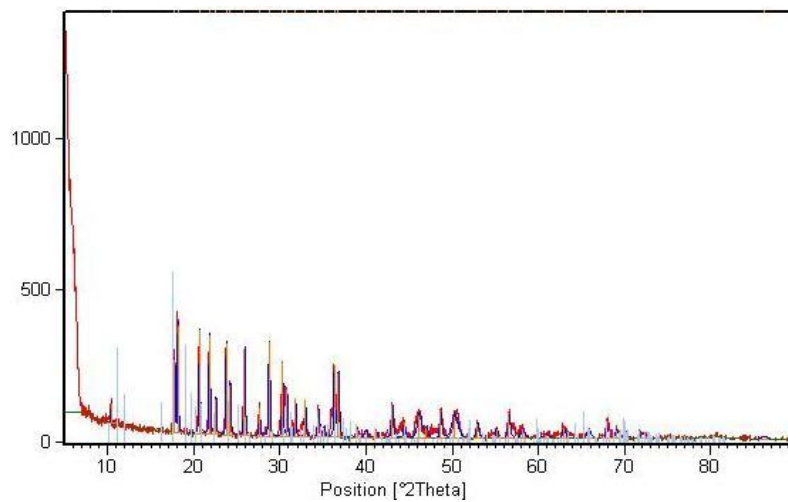
8.3.4 XRD Analizleri

B₂O₃ kaynağı olarak referans borik asit veya boraks kullanılarak, belirlenen optimum koşullarda, manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemlerde sentezlenen Çinko Borat ürünlerinin X-ışını kırınım diyagramları 0-70° açı aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir.

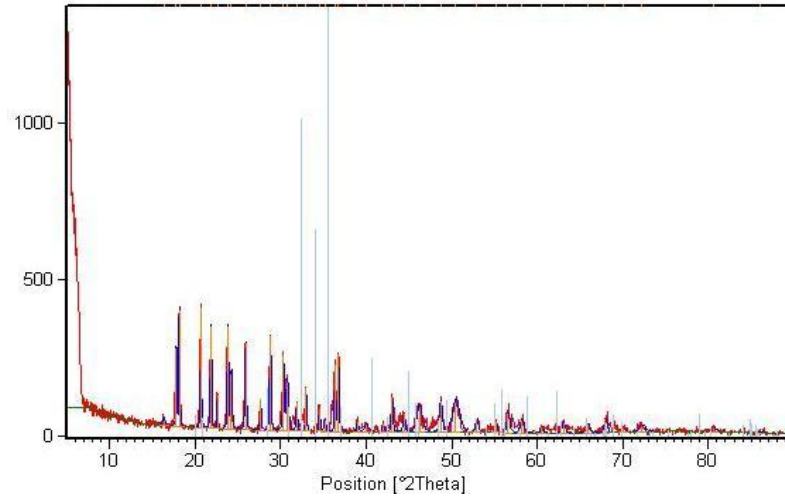
8.3.4.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin XRD Analizleri

Referans borik asit ile yapılan ön denemelerde elde edilen hidrofilik Çinko Borat için gerek reaksiyon süresi gerekse aşırı oranlarının değişiminin Çinko Borat yapısını etkilemediği görülmüştür (Şekil Ek B-1, Şekil Ek B-2).

Manyetik ve manyetik karıştırmalı sistemlerde, belirlenen koşullarda, referans borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Boratların XRD diyagramları Şekil 8.80, 8.81’de incelenmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın 3ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O, 3ZnO.5B₂O₃.14H₂O ve 4ZnO.B₂O₃ karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 035-0433, 032-1461, 085-1778). Şekil 8.80’de verilmekte olan XRD diyagramına göre numunenin % 100’lük pikinin, 50.3° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir. Aynı koşullarda ve mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratın 3ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır. XRD diyagramında numunenin % 100’lük pikinin 50.5° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.81).

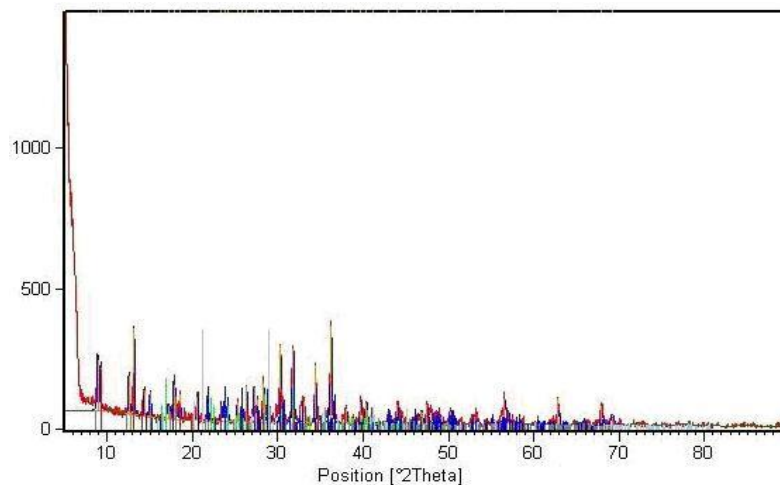


Şekil 8.80 Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aşırı, 500 rpm, 95°C)

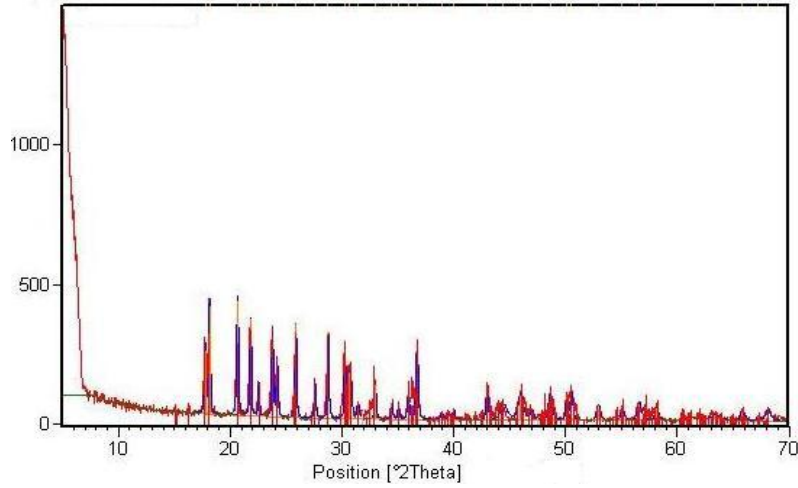


Şekil 8.81 Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)

Manyetik ve manyetik karıştırmalı sistemlerde, belirtilen koşullarda, referans borik asit kullanılarak PG varlığında sentezlenen Çinko Boratların XRD diyagramları Şekil 8.82, 8.83'de görülmektedir. Manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 035-0433, 032-1461, 016-028). Şekil 8.82'de verilmekte olan XRD diyagramına göre numunenin % 100'lük pikinin, 36.2° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir. Aynı koşullarda ve mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratın ise $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır (JCPDS 035-043). XRD diyagramında numunenin % 100'lük pikinin 20.6° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.83).

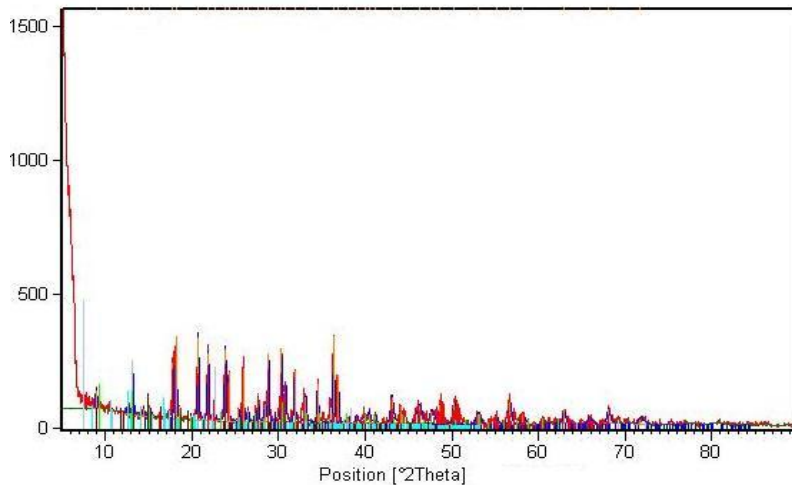


Şekil 8.82 Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)

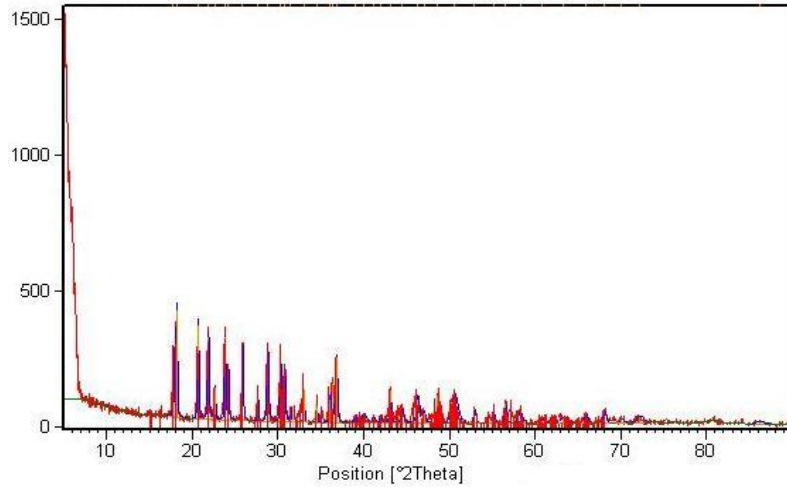


Şekil 8.83 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)

Manyetik ve manyetik karıştırılmalı sistemlerde, belirlenen koşullarda, referans borik asit kullanılarak kerosen varlığında sentezlenen Çinko Boratların XRD diyagramları Şekil 8.84, 8.85’de görülmektedir. XRD diyagramına göre, manyetik karıştırılmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karışımından oluştuğu tespit edilmiştir (JCPDS 035-0433, 032-1461, 075-0766). Numunenin % 100’lük pikinin, 20.7° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.84). Aynı koşullarda fakat mekanik karıştırılmalı sistemde, Çinko Boratın, $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır (JCPDS 035-043). XRD diyagramında numunenin % 100’lük pikinin 50.6° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.85).

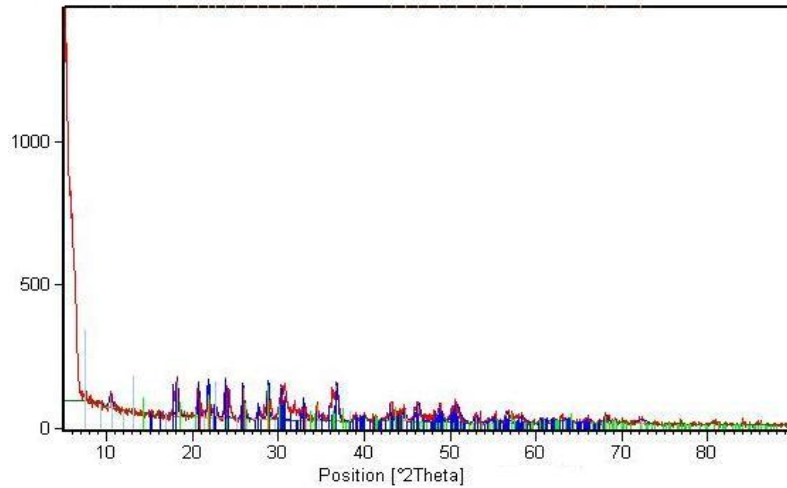


Şekil 8.84 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)



Şekil 8.85 Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)

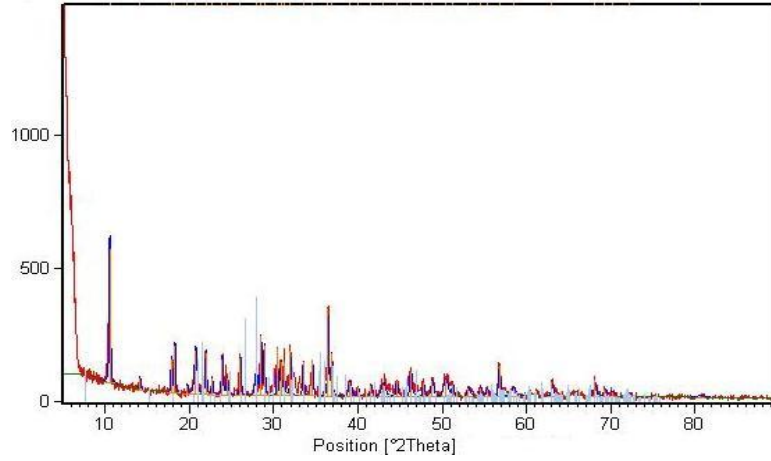
Manyetik karıştırmalı sistemde, belirtilen koşullarda, referans borik asit kullanılarak oleik asit varlığında sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramları incelenmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ve $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 035-0433, 032-1664, 085-1778). XRD diyagramına göre numunenin % 100'lük pikinin, 50.8° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.86).



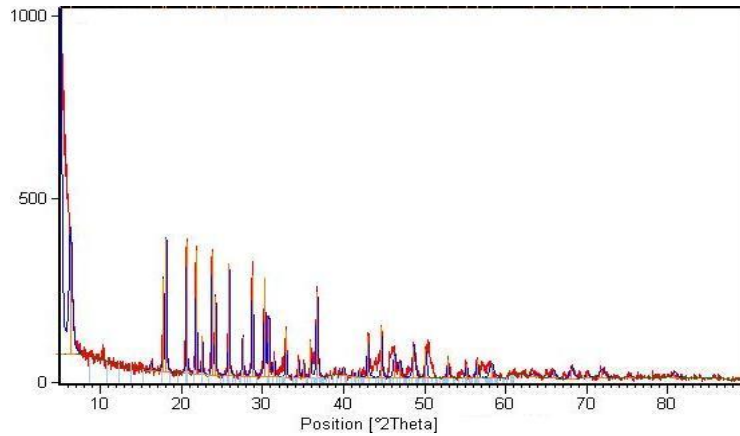
Şekil 8.86 Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 5 OA, 2 ml İPA)

8.3.4.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin XRD Analizleri

Manyetik ve manyetik karıştırmalı sistemlerde, belirlenen koşullarda, boraks kullanılarak sentezlenen Çinko Boratların Xrd diyagramları incelenmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $ZnO \cdot 2B_2O_3$ ve $3ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$, karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 073-1275, 035-043, 075-0766). XRD diyagramına göre numunenin % 100'lük pikininin 10.5° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.87). Aynı koşullarda fakat mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratın ise $3ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır (JCPDS 035-043). XRD diyagramında numunenin % 100'lük pikininin, 36.7° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (8.88).

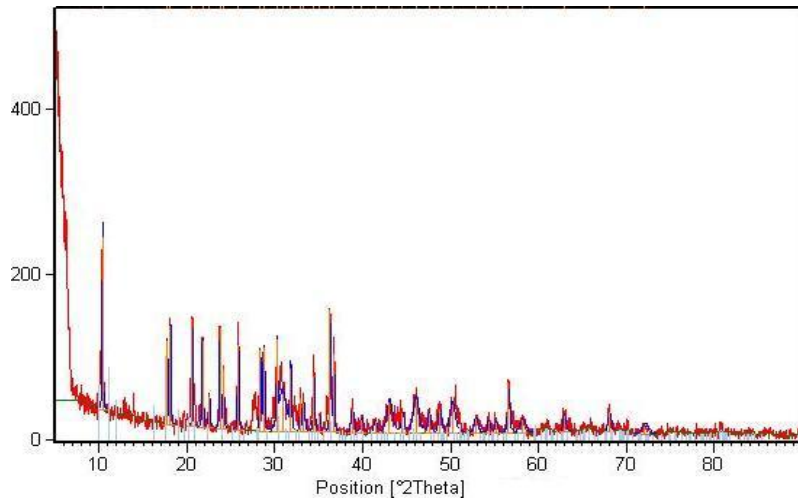


Şekil 8.87 Manyetik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, $95^\circ C$)

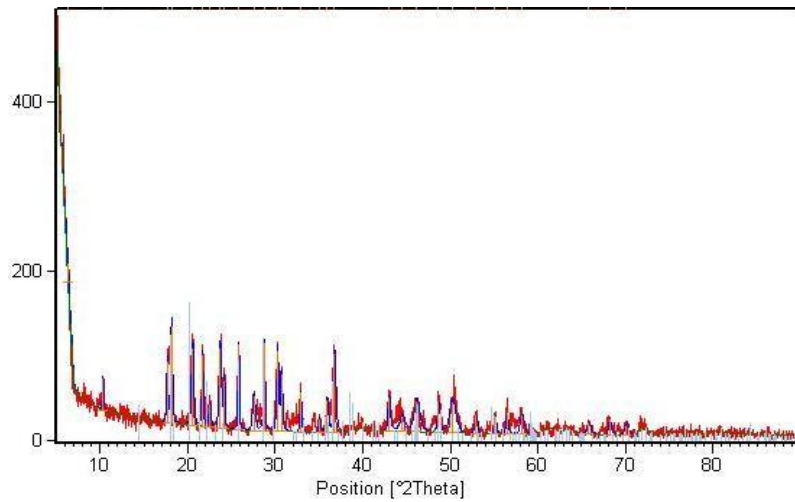


Şekil 8.88 Mekanik karıştırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, $95^\circ C$)

Manyetik ve manyetik karıştırılmalı sistemlerde, belirlenen koşullarda, borakstan üretilen borik asit kullanılarak propilen glikol varlığında sentezlenen Çinko Boratların Xrd diyagramları incelenmiş ve manyetik karıştırılmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karışımından oluştuğu görülmüştür (JCPDS 035-0433, 073-1275, 009-0088). XRD diyagramına göre numunenin % 100'lük pikinin, 30.9° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir. (Şekil 8.89). Aynı koşullarda fakat mekanik karıştırılmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratın ise $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır (JCPDS 035-043). XRD diyagramında numunenin % 100'lük pikinin, 50.2° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir. (Şekil 8.90).

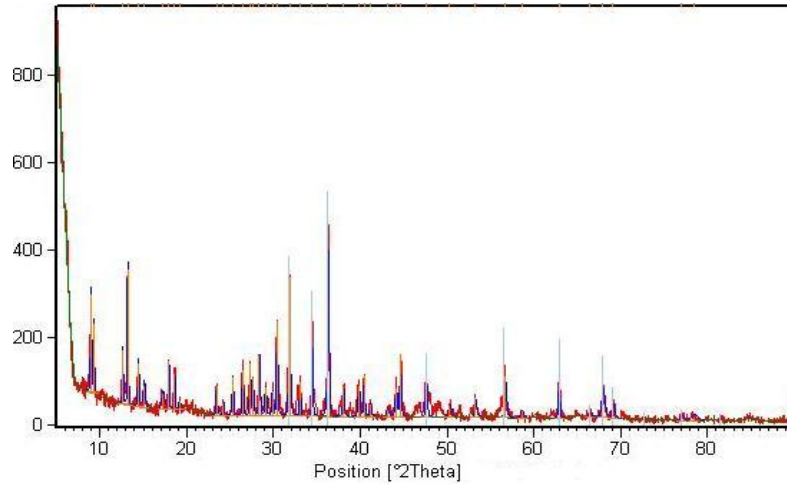


Şekil 8.89 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C , % 3 PG, 2 ml İPA)

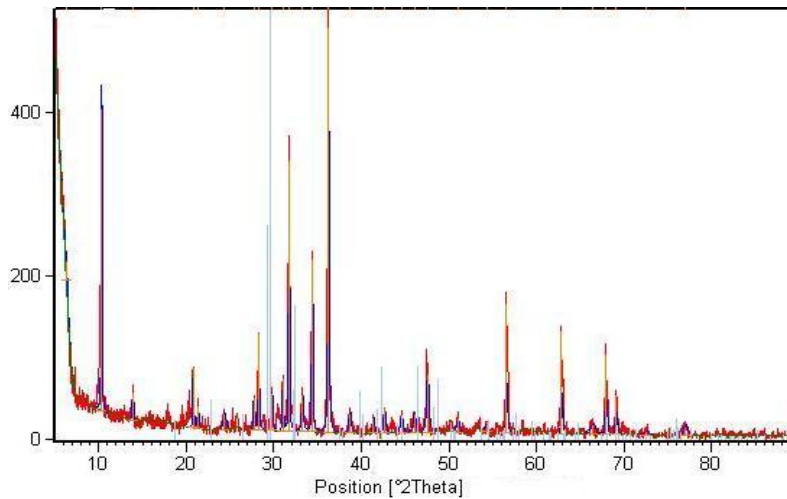


Şekil 8.90 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C , % 3 PG, 2 ml İPA)

Manyetik ve manyetik karıştırılmalı sistemlerde, belirlenen koşullarda, borakstan üretilen borik asit kullanılarak kerosen varlığında sentezlenen Çinko Boratların Xrd diyagramları incelenmiştir. Manyetik karıştırılmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ve $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 032-1461, 075-0766, 037-1486, 009-0088). Şekil 8.91’de verilmekte olan XRD diyagramına göre % 100’lük pikinin, 36.3° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.91). Aynı koşullarda mekanik karıştırılmalı sistemde sentezlenen Çinko Boratın ise $3\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ formülasyonuna sahip olduğu saptanmıştır (JCPDS 037-1486). XRD diyagramında numunenin % 100’lük pikinin, 36.2° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.92).

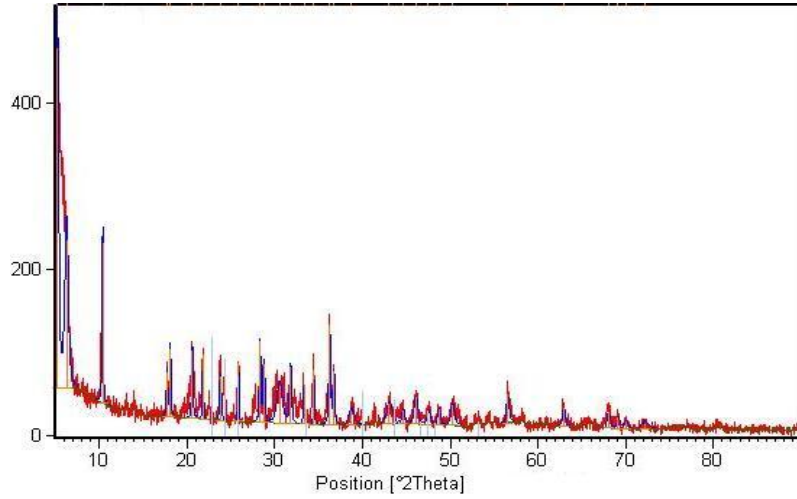


Şekil 8.91 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C , % 3 kerosen, 2 ml etanol)



Şekil 8.92 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C , % 3 kerosen, 2 ml etanol)

Manyetik karıştırılmalı sistemde, belirtilen koşullarda, borakstan üretilen borik asit kullanılarak oleik asit varlığında sentezlenen Çinko Boratın Xrd diyagramları Şekil 8.93'te verilmiştir. Manyetik karıştırılmalı sistemde elde edilen Çinko Boratın $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ karışımından oluştuğu görülmektedir (JCPDS 035-0433, 073-1275). XRD diyagramına göre numunenin % 100'lük pikinin, 30.5° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir.



Şekil 8.93 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın XRD diyagramı (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C , % 4 OA, 2 ml İPA)

8.3.5 TG/DTA Analizler

Bor minerallerinin tipik termal davranışları incelendiğinde, kristal sularını 250°C 'den daha düşük bir sıcaklıkta kaybettikleri, yapı içerisindeki bileşik sularının 250°C 'nin üzerinde yapıdan ayrıldığı, sıcaklığın artmasıyla geri kristallenme ve daha yüksek sıcaklıklarda ergime gözlenmektedir [116].

8.3.5.1 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Termal Analizleri

Modifiye ajan ve çözücü kullanılmadan, manyetik karıştırılmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürünü için $213\text{--}500^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında toplam % 13.273 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.94). Bu değer, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapıları Çinko Borat yapısına ait % 12.69'luk teorik kütle

kaybı değeriyle uyum göstermektedir [68].TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun üç endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. Ürün, 30–600°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla 213–273°C aralığında 246°C maksimum pik noktasıyla, 273–408°C aralığında 395°C maksimum pik noktasıyla ve 408–450°C aralığında 425°C maksimum pik noktasıyla üç endotermik pikin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.94).

Aynı koşullarda, mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.9ZnO.3B_2O_3.6.8H_2O$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürününü için 114–590°C sıcaklık aralığında toplam % 13.180 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.95). Bu değer $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapılı Çinko Borat yapısına ait % 12.69'luk teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [68].TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun üç endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. Ürün, 30–600°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla 114°C maksimum pik noktasıyla, 392°C maksimum pik noktasıyla ve 425°C maksimum pik noktasıyla üç endotermik pikin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.95).

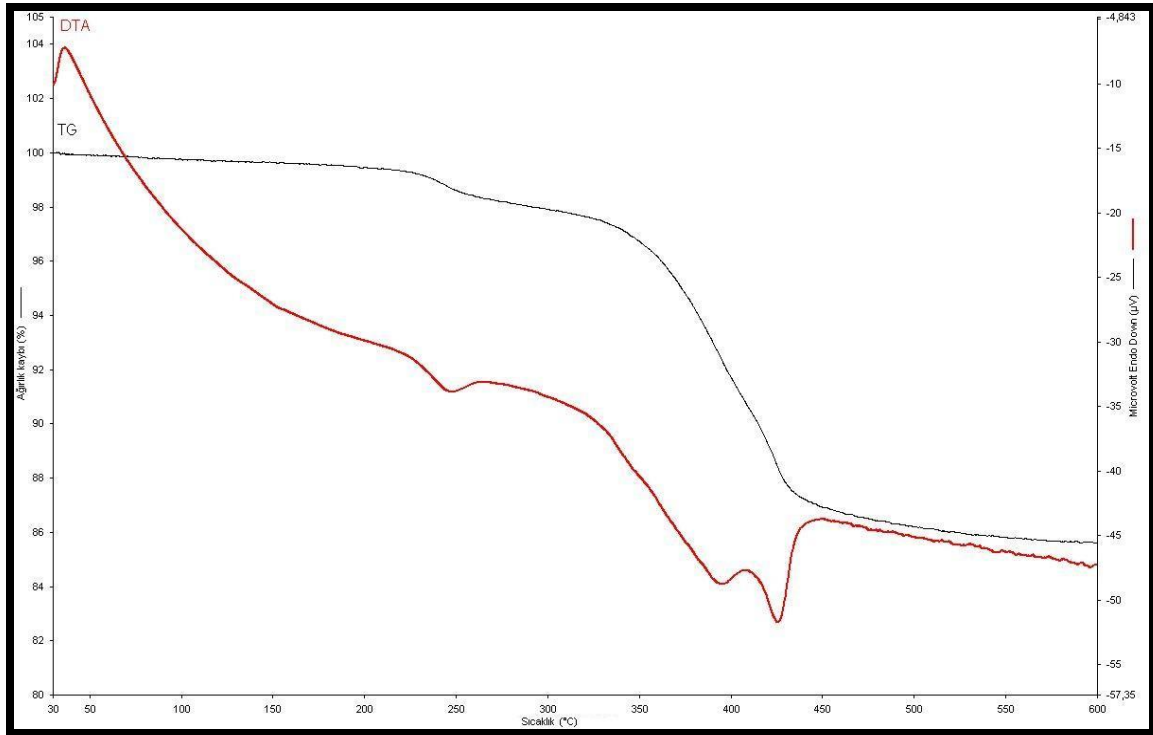
Modifiye ajan olarak PG ve çözücü olarak İPA kullanılarak, manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.4ZnO.3B_2O_3.6H_2O$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürünü için 88–550°C sıcaklık aralığında toplam % 23.194 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.96). Bu değer $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ yapılı Çinko Borat yapısına ait % 25.32'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [5].TG/DTA analiz sonuçlarına göre, bu ürünün ısıl bozunumunun tek endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. Ürün, 30–600°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla 88–208°C aralığında 142°C maksimum pik noktasıyla, endotermik pikin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.96).

Aynı koşullarda mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Borat ürünü için 41–520°C sıcaklık aralığında toplam % 16.265 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.97). TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun 284–440°C sıcaklık aralığında 370°C ve 423°C maksimum pikleriyle iki endotermik aşamadan, 41°C'de gözlenen pik ile tek ekzotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 8.97).

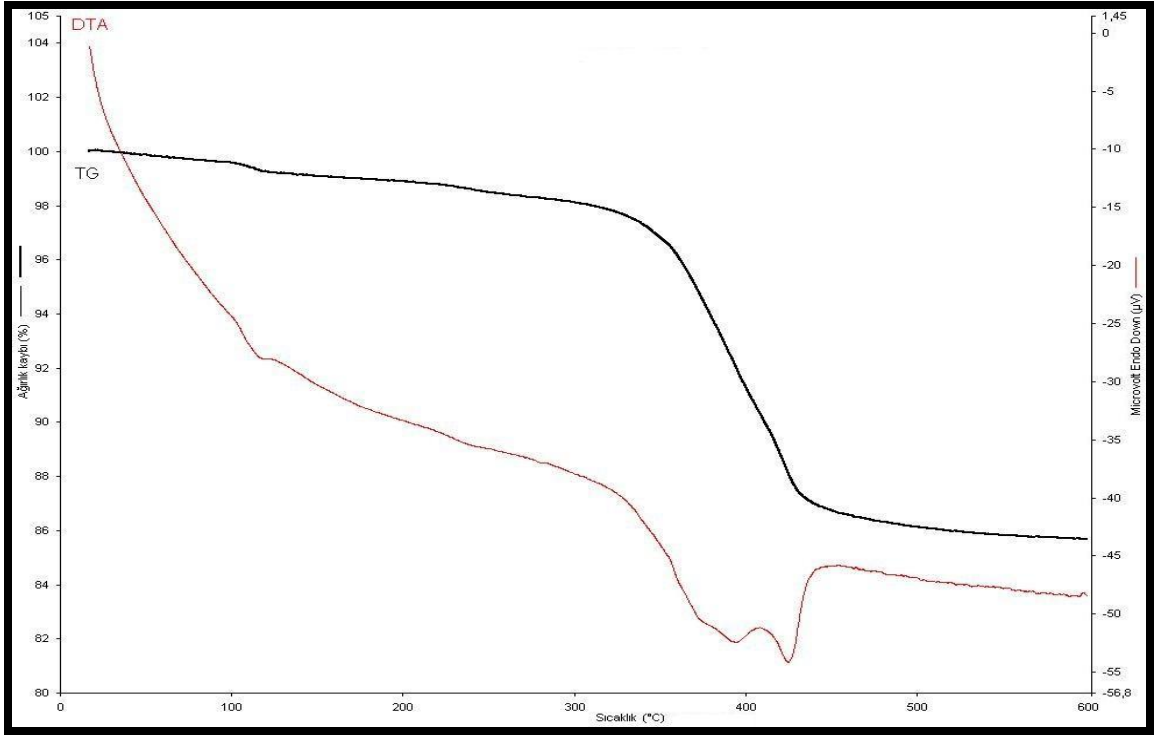
Modifiye ajan olarak kerosen ve çözücü olarak etanol kullanılarak manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen Çinko Borat ürünü için 65–520°C sıcaklık aralığında iki aşamada toplam % 13.596 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.98). TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün

ısısal bozunumunun üç endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. Ürün, 65–447°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla 65–142°C aralığında 121°C maksimum pik noktasıyla, 142–447°C aralığında 390°C ve 425°C maksimum pik noktalarıyla, üç endotermik pikin oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.98).

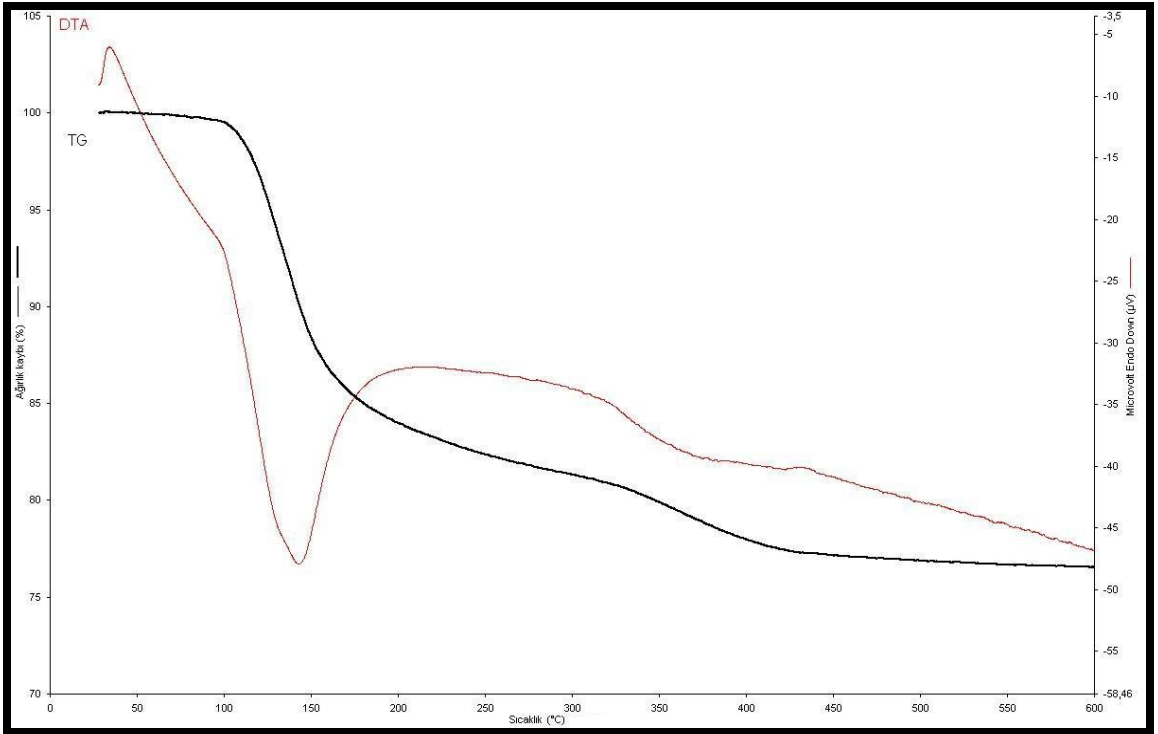
Aynı koşullarda mekanik karıştırılmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.3ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürününü için 115–424°C sıcaklık aralığında iki aşamada toplam % 16.592 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.99). Bu değer $ZnO.B_2O_3.2H_2O$ yapıli Çinko Borat yapısına ait % 25.32'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [5]. TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısısal bozunumunun 116°C ve 424°C maksimum pikleriyle iki endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. (Şekil 8.99).



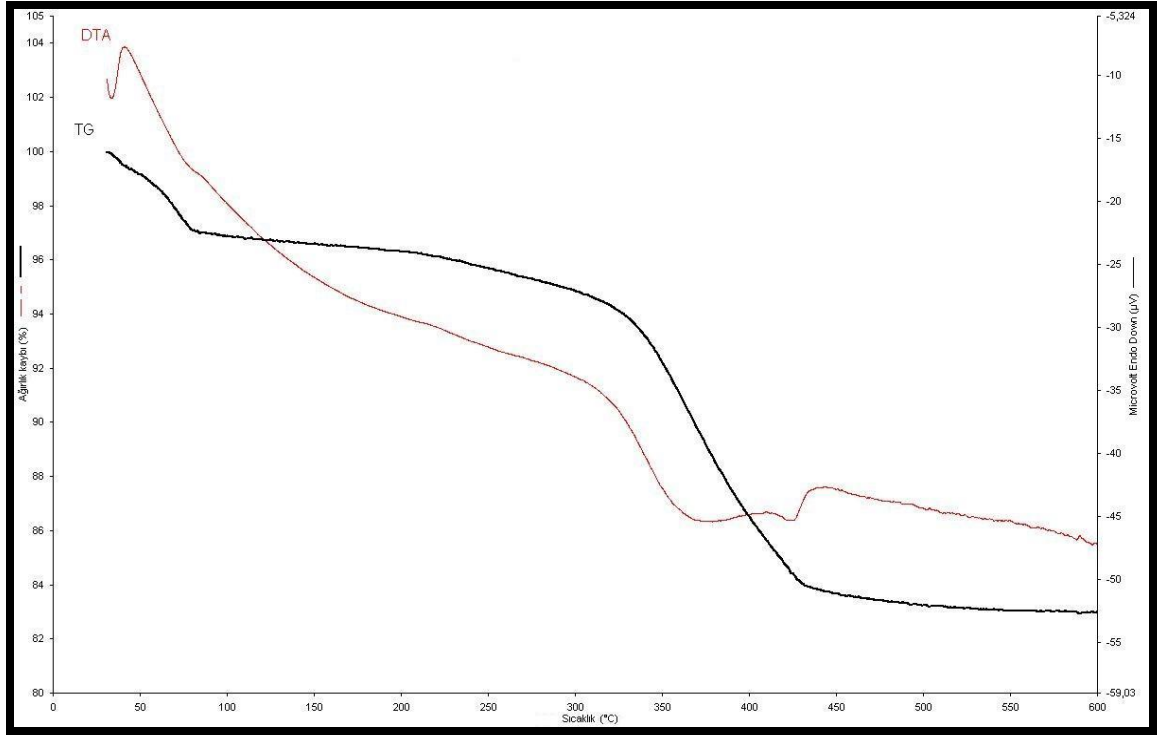
Şekil 8.94 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



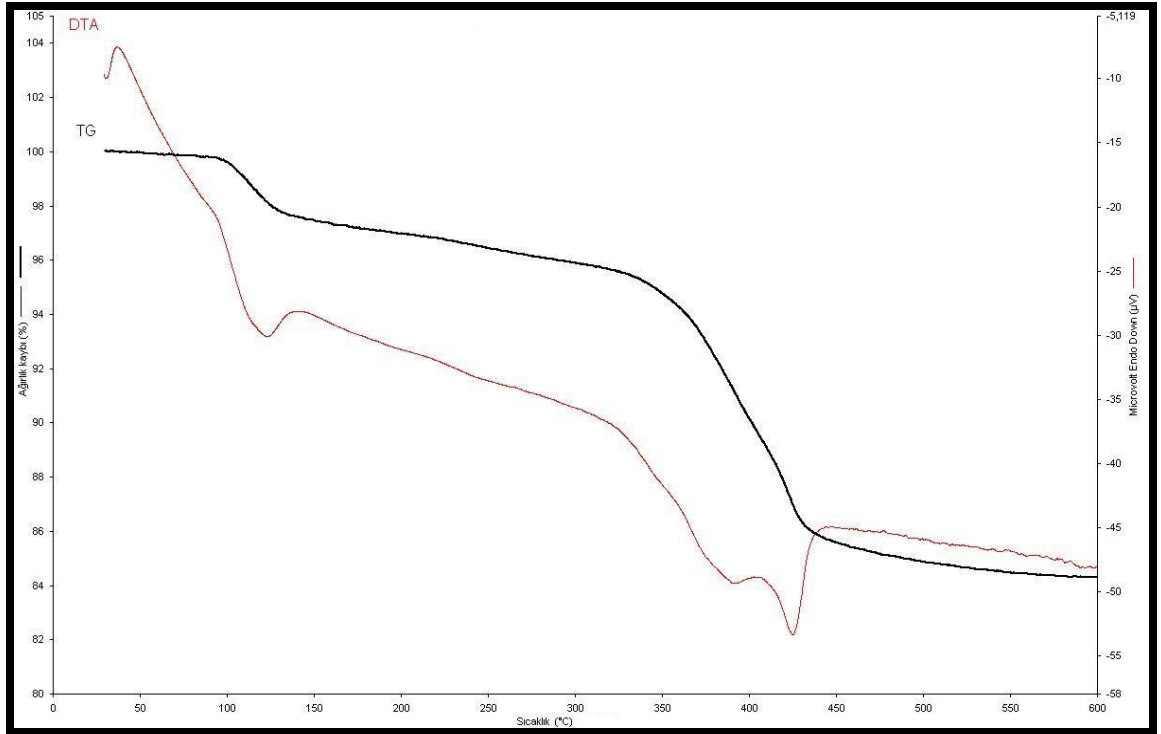
Şekil 8.95 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C)



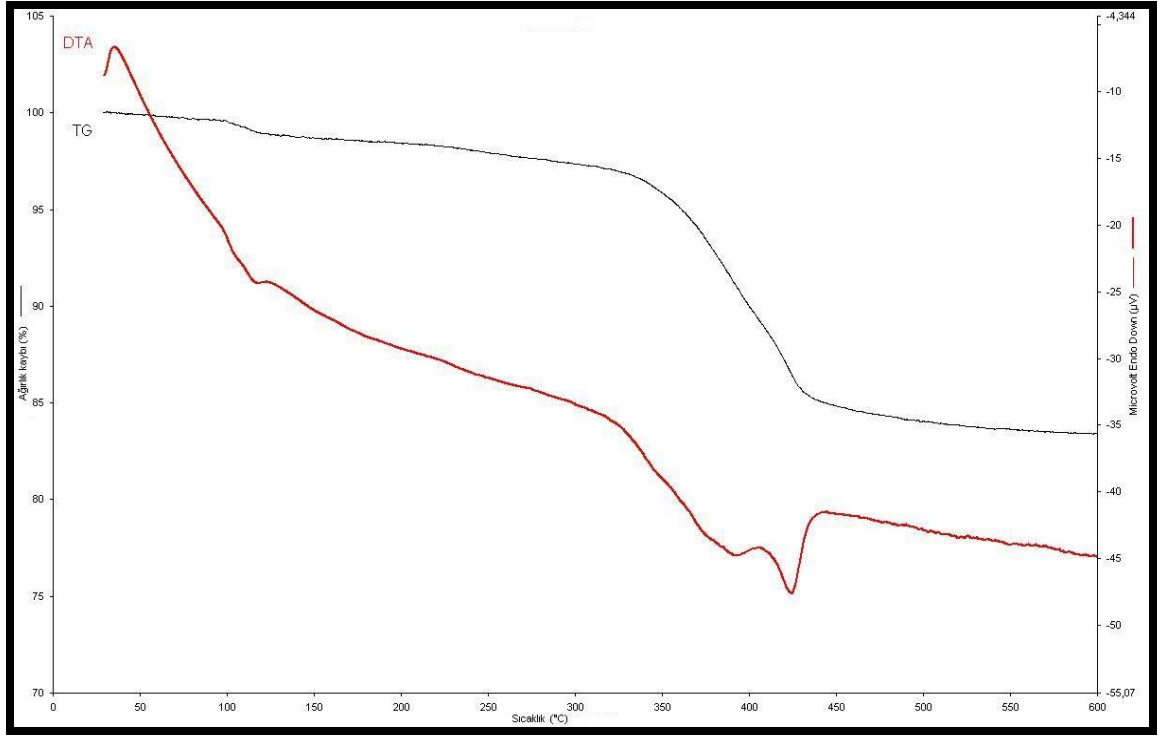
Şekil 8.96 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.97 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 4 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.98 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)



Şekil 8.99 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 3:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 2 kerosen, 4 ml etanol)

8.3.5.2 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Termal Analizleri

Modifiye ajan kullanılmadan manyetik karıştırılmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $1.6\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürününü için 245–500°C sıcaklık aralığında iki aşamada toplam % 15.813 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.100). Bu değer $2\text{ZnO}.2\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ yapıli Çinko Borat yapısına ait % 15.2'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [76].TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun 184–308°C aralığında 244°C ve 396–442°C aralığında 426°C maksimum pikleriyle iki endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. (Şekil 8.100).

Aynı koşullarda mekanik karıştırılmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.8\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürününü için 89–600°C sıcaklık aralığında iki aşamada toplam % 13.941 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.101). Bu değer $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ yapıli Çinko Borat yapısına ait % 12.69'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [68].TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun 113°C, 397°C ve 425°C maksimum pikleriyle üç endotermik aşamadan oluştuğu

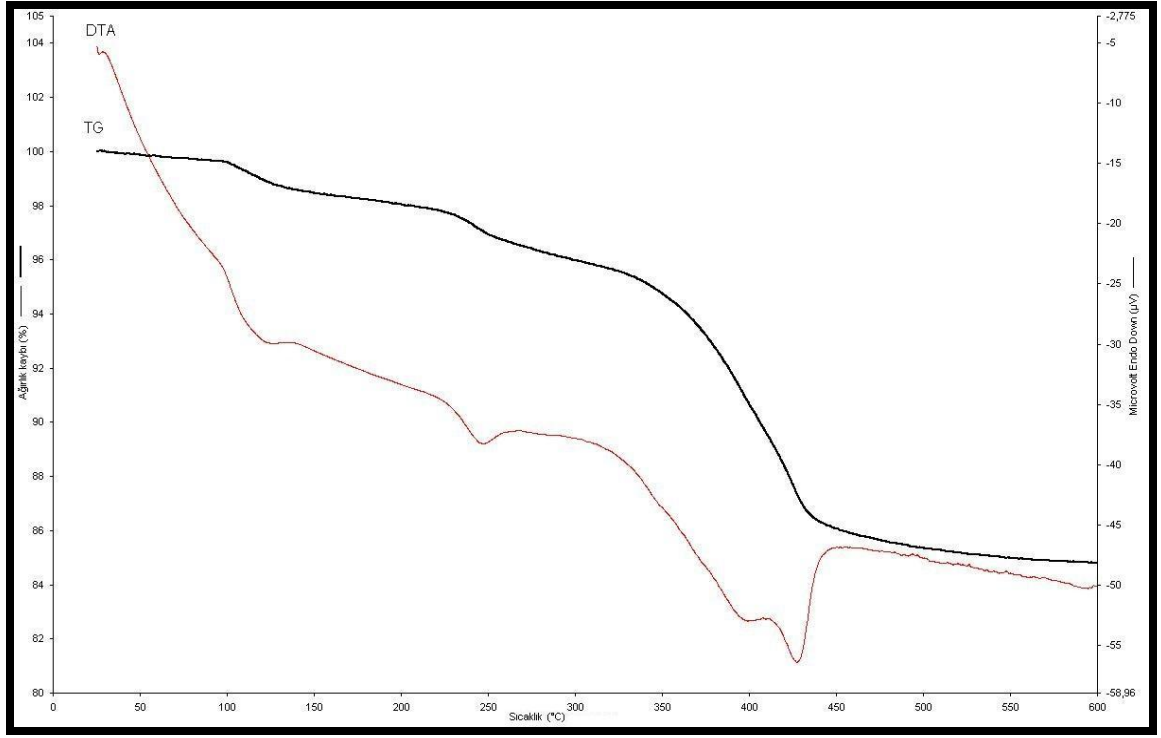
belirlenmiştir. (Şekil 8.101).

Modifiye ajan olarak PG ve çözücü olarak İPA kullanılarak manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.2.5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürünü için $112\text{--}590^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında iki aşamada toplam % 15.845 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.102). TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun 113°C , 242°C ve 426°C maksimum pikleriyle üç endotermik aşamadan oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.102).

Aynı koşullarda mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $1.4\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.2.9\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürünü için $58\text{--}550^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında toplam % 25.354 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.103). Bu değer $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ yapıları Çinko Borat yapısına ait % 15.2'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [5]. TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun 61°C , 123°C , 242°C , 398°C ve 427°C maksimum pikleriyle beş endotermik aşamadan oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.103).

Modifiye ajan olarak kerosen ve çözücü olarak etanol kullanılarak manyetik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $2.4\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5.8\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat ürünü için $142\text{--}450^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tek kademedeki % 28.615 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.104). Bu değer $3\text{ZnO}.5\text{B}_2\text{O}_3.14\text{H}_2\text{O}$ yapıları Çinko Borat yapısına ait % 29.85'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [68]. TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun $98\text{--}221^\circ\text{C}$ aralığında 143°C maksimum pikiyle tek endotermik aşamadan oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.104).

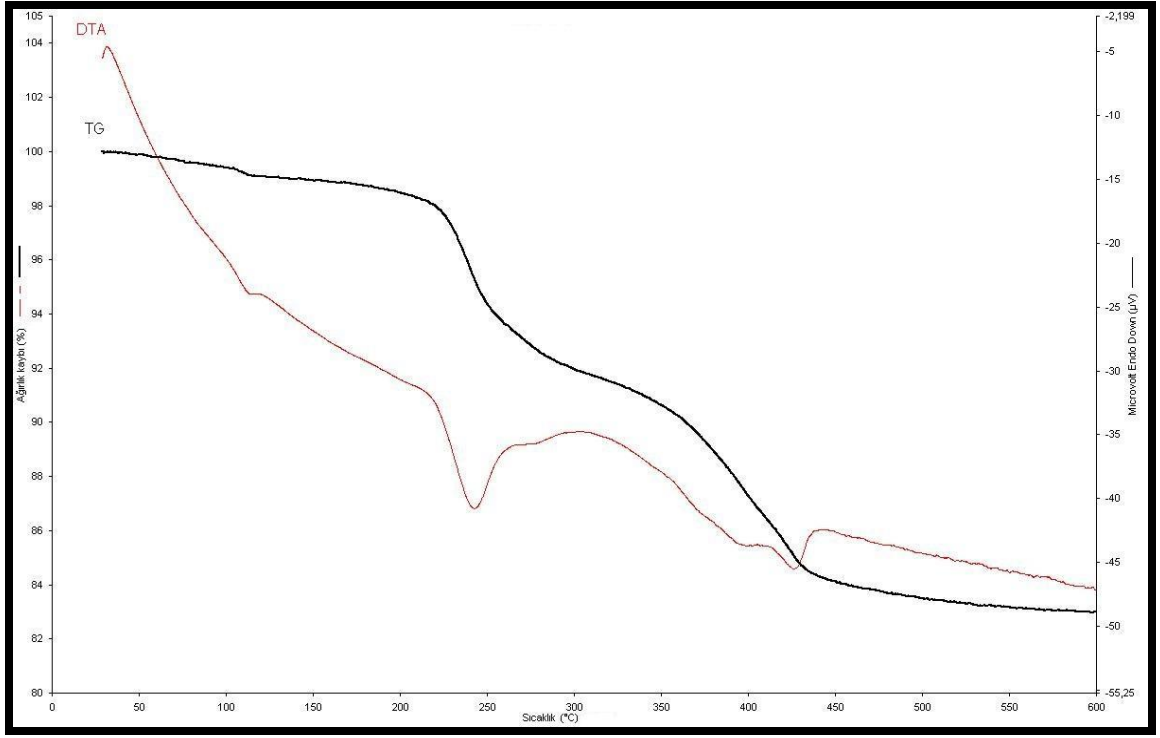
Aynı koşullarda mekanik karıştırmalı sistemde sentezlenen ve analitik inceleme ile $1.9\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip olduğu belirlenen Çinko Borat için $237\text{--}550^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında toplam % 14.216 kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 8.105). Bu değer $2\text{ZnO}.2\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ yapıları Çinko Borat yapısına ait % 15.2'lik teorik kütle kaybı değeriyle uyum göstermektedir [76].TG/DTA analiz sonuçlarına göre bu ürünün ısıl bozunumunun $190\text{--}317^\circ\text{C}$ aralığında 238°C maksimum pikiyle tek endotermik aşamadan oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.105).



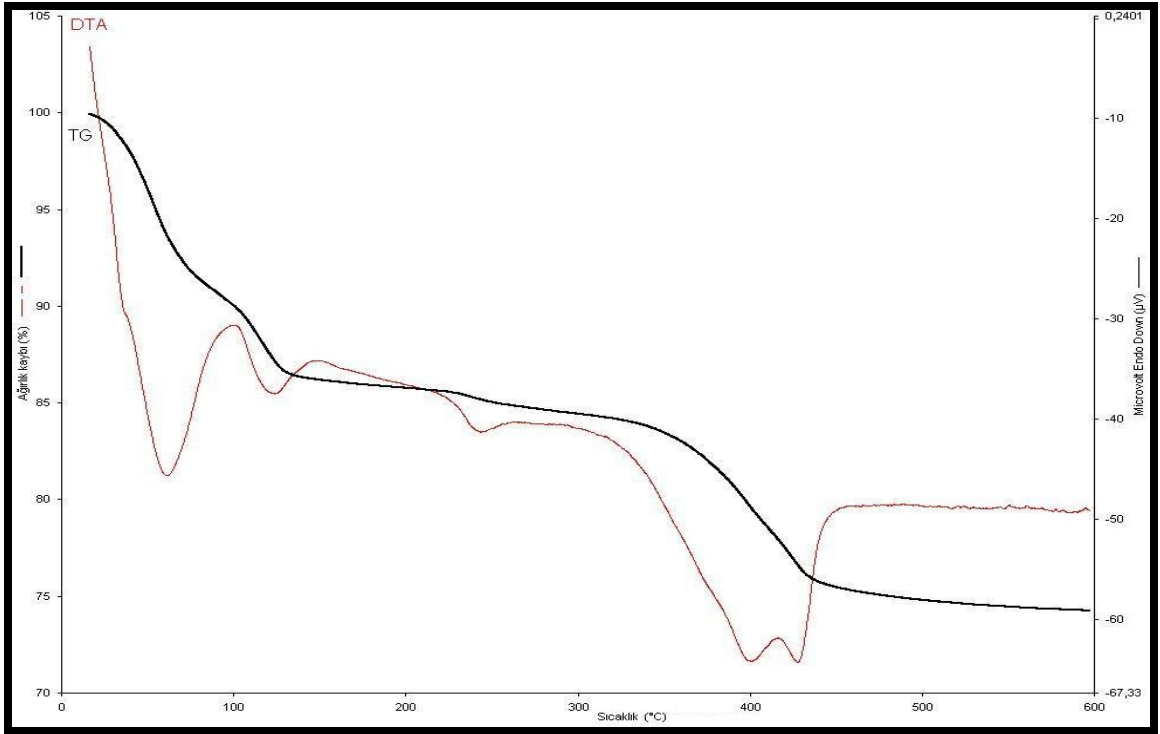
Şekil 8.100 Manyetik karıştırırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



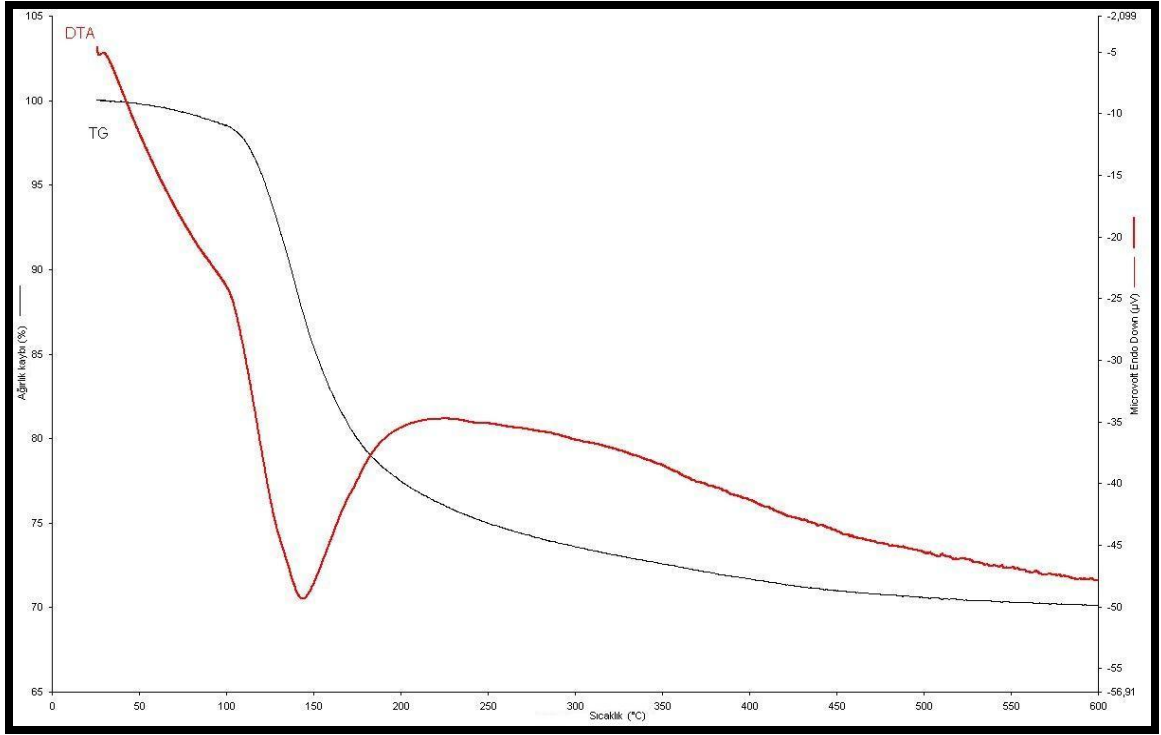
Şekil 8.101 Mekanik karıştırırmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)



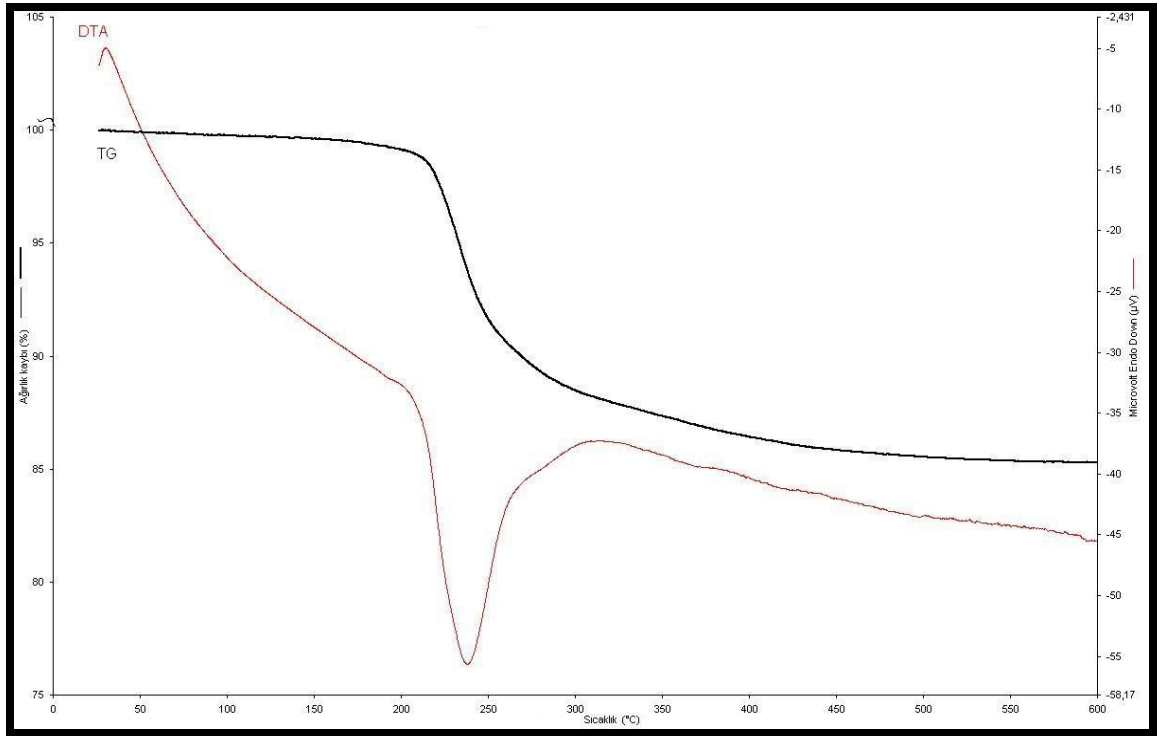
Şekil 8.102 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.103 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C, % 3 PG, 2 ml İPA)



Şekil 8.104 Manyetik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)



Şekil 8.105 Mekanik karıştırılmalı sistemde optimum koşullar için sentezlenen Çinko Boratın TG/DTA eğrisi (2 saat, 4:1, % 0.5 aş, 500 rpm, 95°C, % 3 kerosen, 2 ml etanol)

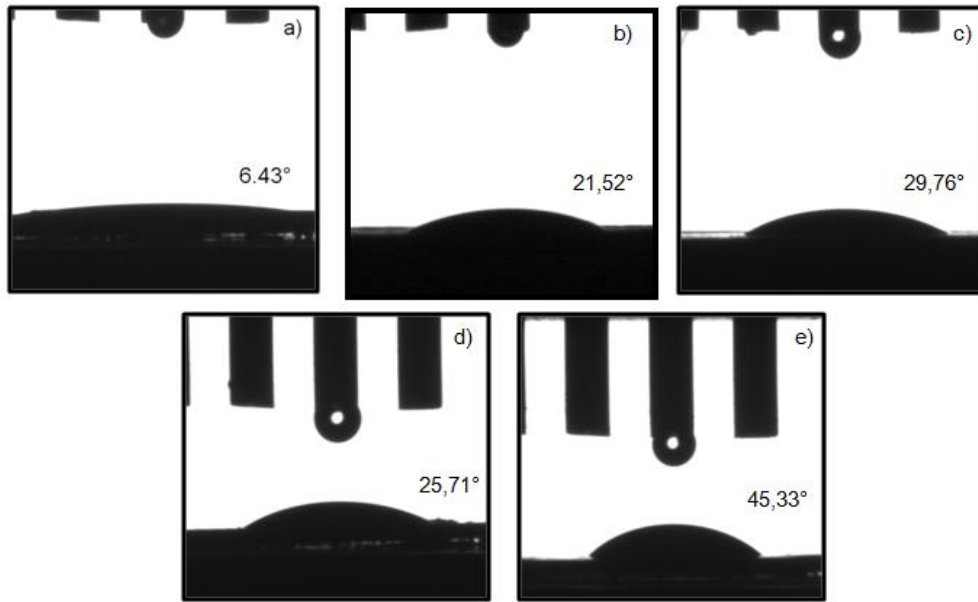
8.3.6 Referans Borik Asit Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Temas Açısı Ölçümleri

Belirlenen optimum koşullarda (2 saat, H_3BO_3/ZnO : 3:1, % 0.5 aşı, $95^\circ C$, 500 rpm) referans borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Borat ürünlerinin yüzey karakteristiklerinin incelenmesinde, ürünlerin su ile oluşturduğu temas açıları ölçülmüştür.

8.3.6.1 Propilen Glikol Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

Modifiye ajan olarak PG kullanımının Çinko Borat üzerinde etkisini incelemek amacıyla, belirlenmiş optimum reaksiyon parametreleri sabit tutularak, toplam ağırlık üzerinden belirlenen PG oranları (% 0-6) ve farklı çözücü miktarlarının (0-8 ml) hidrofobisite üzerine etkileri incelenmiştir.

Optimum PG oranının belirlenmesi amacıyla deneylerde reaksiyon parametreleri ve çözücü miktarı (2 ml İPA) sabit tutularak toplam ağırlık üzerinden belirlenen PG oranı (% 1-6) değiştirilmiştir (Şekil 8.106). Temas açısı ölçümleri sonucunda, PG'nin modifiye ajan olarak kullanılması halinde temas açısının arttığı ve en yüksek temas açısının % 6 PG kullanımında elde edildiği görülmektedir (Şekil 8.106e).

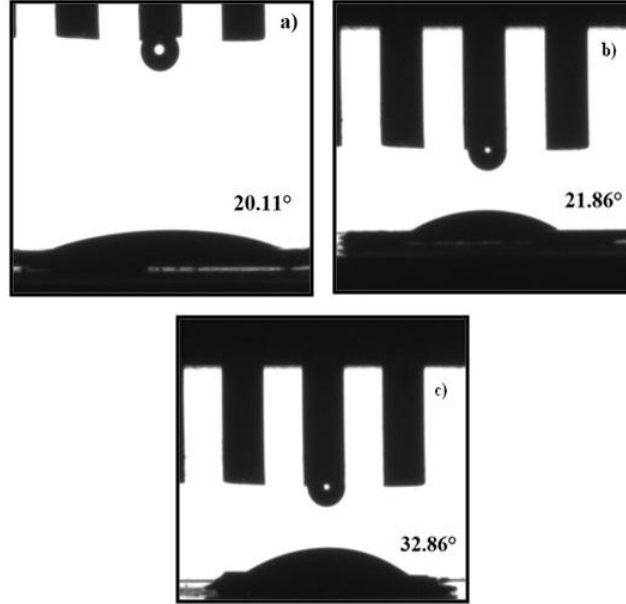


Şekil 8.106 PG oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6

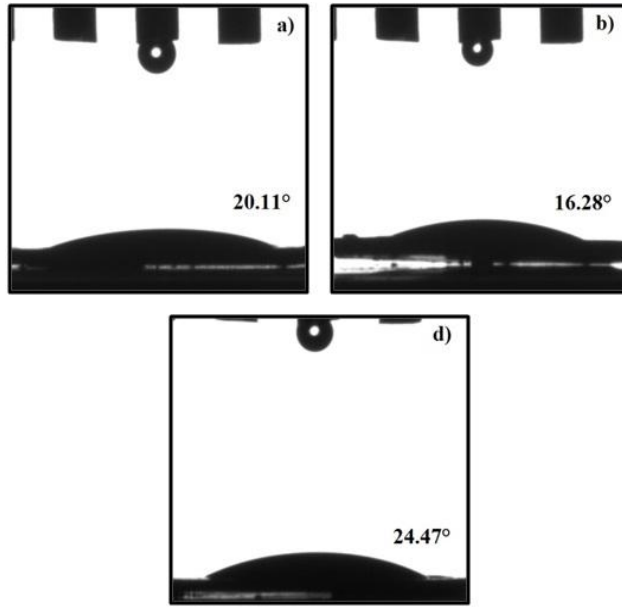
Verim açısından da değerlendirilen sonuçlara göre verimi en yüksek değer olan % 4 oranı optimum PG oranı olarak belirlenmiş, bu oran sabit tutularak farklı çözücülerin (İPA, etanol, metanol) farklı miktarlarının temas açısı üzerine etkileri incelenmiş ve İPA çözücüsünün farklı miktarları (0-8 ml), belirlenen koşullarda reaksiyona eklenmiştir (Şekil 8.107). Çözücü İPA'nın kullanılmadığı durumda, temas açısının en düşük değerde olduğu görülmektedir (Şekil 8.107a). En yüksek temas açısı 8 ml İPA çözücüsü ile elde edilmiştir.

Belirlenen % 4 PG oranında farklı miktarlarda (0-8 ml) etanol çözücü olarak kullanılmış ve belirlenen koşullarda etanolün hidrofobisite üzerine etkisi Şekil 8.108'de verilmiştir. En yüksek temas açısı, 8 ml etanol kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 8.108c).

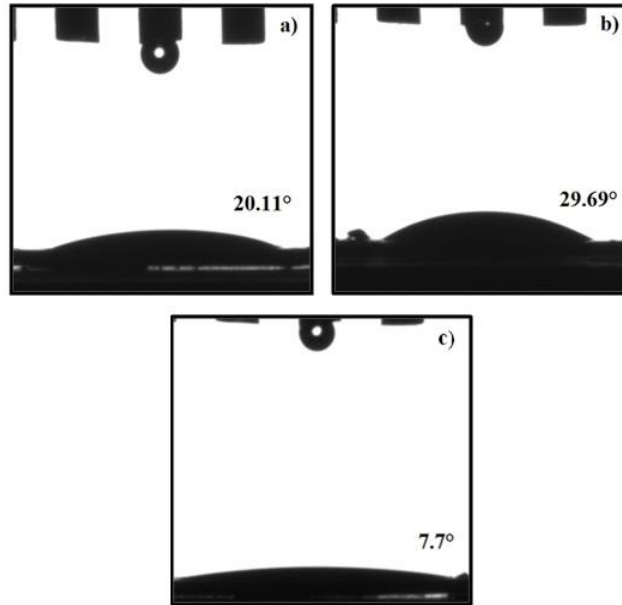
Belirlenen % 4 PG oranı ile farklı miktarlarda (0-8 ml) metanol karıştırılarak, reaksiyon ortamına eklenmiş, belirlenen koşullarda metanolün hidrofobisite üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.109). Çözücü olarak metanolün kullanıldığı deneylerde metanol varlığıyla temas açısı artış gösterse de (Şekil 8.109b), metanol miktarının artmasıyla temas açısı azalmıştır.



Şekil 8.107 PG kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, d) 8



Şekil 8.108 PG kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

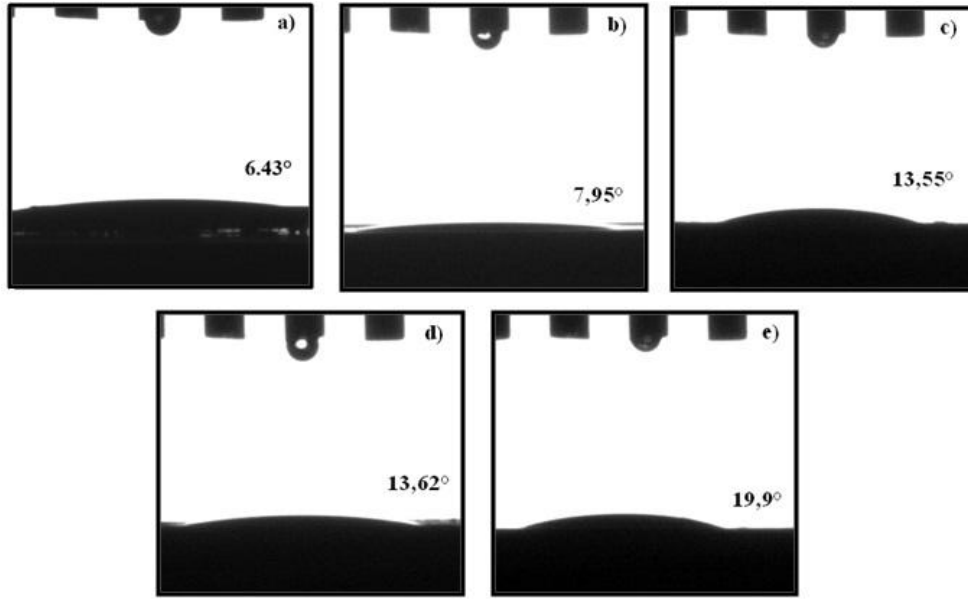


Şekil 8.109 PG kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Referans borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Borat için modifiye ajan olarak PG kullanımında, diğer çözücülerin kullanımlarıyla karşılaştırıldığı durumda gerek temas açısının, gerekse verimin yüksek olması nedeniyle en uyumlu çözücünün İPA olduğu sonucuna varılmıştır.

8.3.6.2 Kerosen Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

Kerosenin Çinko Borat sentezinde modifiye ajan olarak kullanımının etkilerini incelemek amacıyla, belirlenmiş optimum reaksiyon parametreleri ve çözücü (2 ml İPA) sabit tutularak toplam ağırlık üzerinden belirlenen farklı PG oranları (% 0-6) açısından temas açıları Şekil 8.110'da karşılaştırılmıştır.

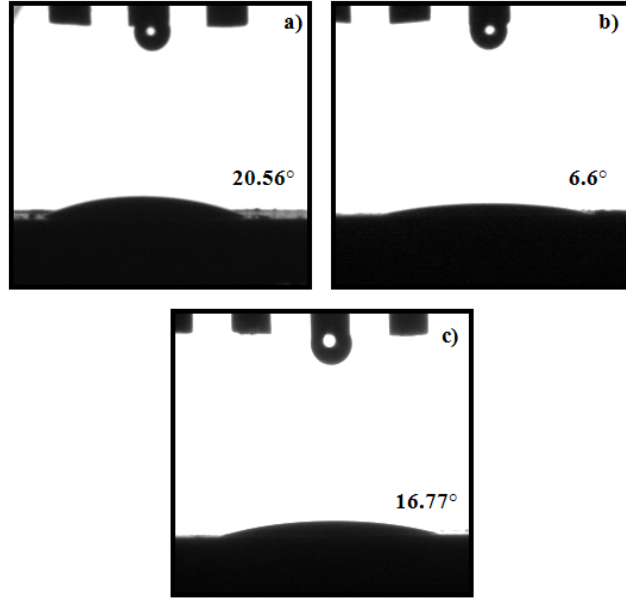


Şekil 8.110 Kerosen oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6

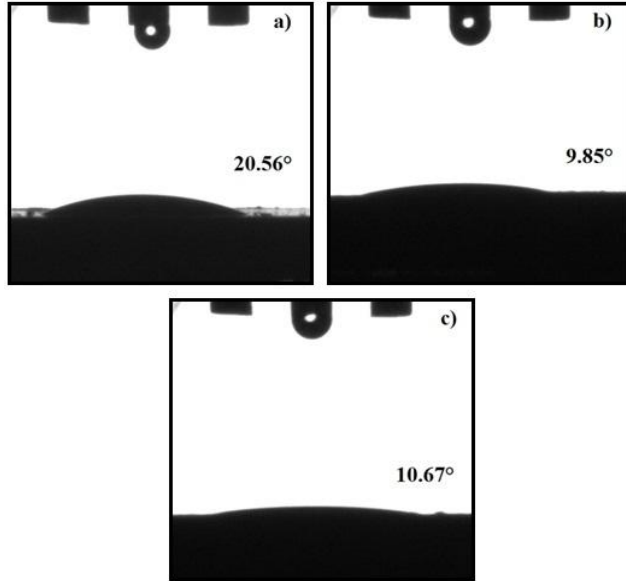
Kerosen kullanılmadığı durumda 6.45° olan temas açısının kerosen kullanımıyla arttığı, farklı kerosen oranlarından % 6 oranında, en yüksek temas açısının elde edildiği görülmüştür (Şekil 8.110e). Farklı kerosen oranlarının verim açısından da değerlendirilmesi sonucu, % 2 kerosen oranı ile farklı çözücülerin (İPA, etanol, metanol) temas açıları üzerine etkileri incelenmiştir.

Çeşitli miktarlarda (0-8 ml) İPA'nın, belirlenen reaksiyon koşullarında ve % 2 kerosen varlığında çözücü olarak kullanımında, Çinko Boratın temas açılarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 8.111). En yüksek temas açısı değerinin 8 ml İPA kullanımı ile elde edildiği görülmektedir (Şekil 8.111c). Belirlenen % 2 kerosen oranında, çözücü olarak farklı miktarlarda (0-8 ml) etanolün, temas açısı üzerine etkisi incelenmiş; sonuç olarak, etanolün kullanılmasının temas açısını arttırmadığı görülmüştür (Şekil 8.112). Belirlenen % 2 kerosen oranında farklı miktarlarda (0-8 ml) metanol, çözücü olarak kullanılmış ve metanol

kullanımının temas açısı üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 8.113). Kerosen varlığında çözücü olarak metanolün kullanılması, temas açısını arttırıcı yönde etki göstermemiştir (Şekli 8.113).

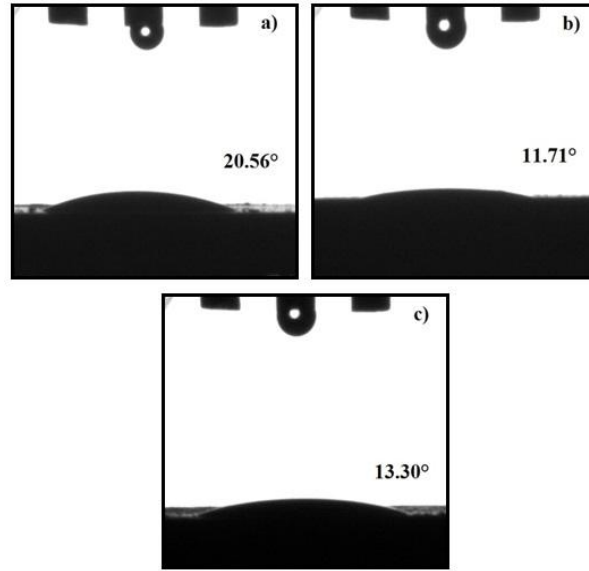


Şekil 8.111 Kerosen kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8



Şekil 8.112 Kerosen kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

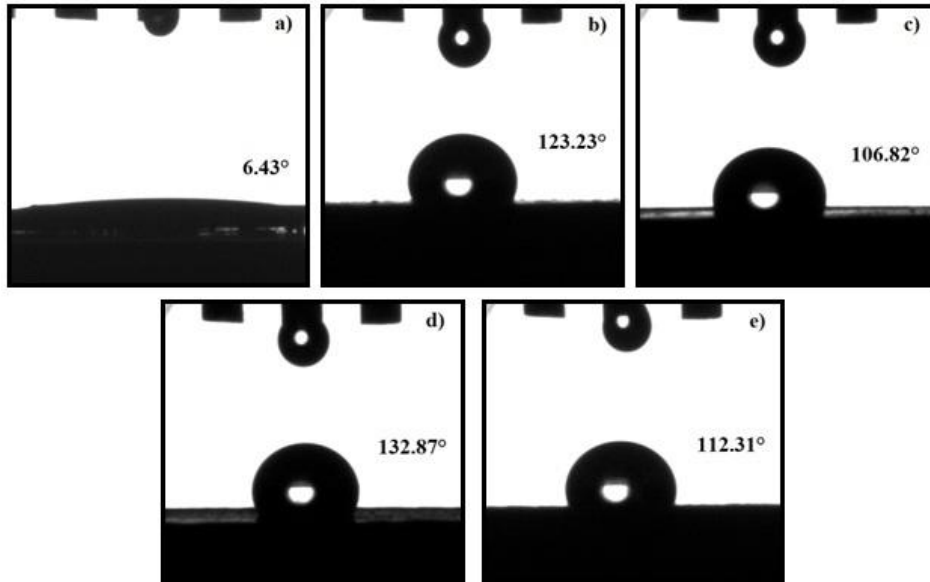
Sonuç olarak, % 2 kerosenin modifiye ajan olarak kullanıldığı durumlarda, çözücü olarak İPA, etanol ve metanol kullanımının temas açısını arttırıcı yönde etki göstermediği görülmüştür.



Şekil 8.113 Kerosen kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8

8.3.6.3 Oleik Asit Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

Modifiye ajan olarak kullanılan oleik asitin etkilerinin incelenmesi amacıyla, belirlenen reaksiyon parametreleri ile çözücü miktarı (2 ml İPA) sabit tutularak, oleik asit oranı (% 0-6) değiştirilmiş, temas açıları Şekil 8.114'te verilmiştir.



Şekil 8.114 OA oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6

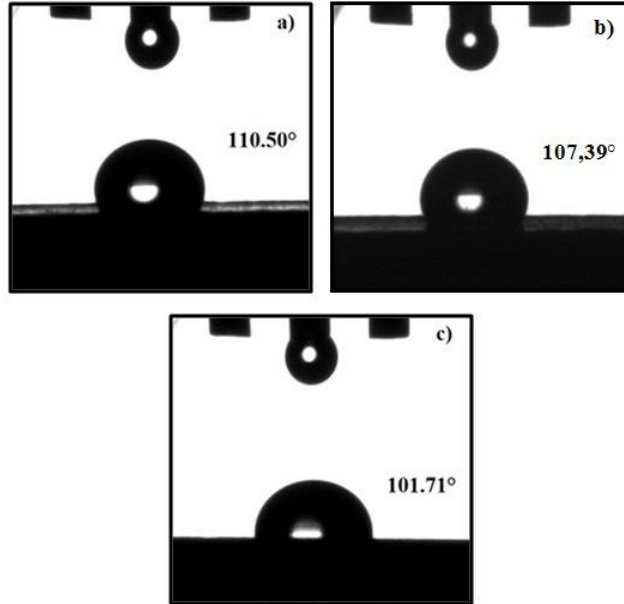
Oleik asidin modifiye ajan olarak kullanılmadığı durumda 6.43° olan temas açısı, oleik asidin kullanılmasıyla artış göstermiş, en yüksek temas açısı % 5 oleik asit kullanıldığı durumda elde edilmiştir (Şekil 8.114d). Bu nedenle, % 5 oleik asit oranı optimum oran olarak belirlenmiş, bu oran sabit tutularak farklı çözücülerin (İPA, etanol, metanol) çeşitli miktarlarının oleik asit varlığında temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir.

Belirlenen % 5 oleik asit oranında izopropil alkol çözücüsünün farklı miktarlarının (0-8 ml), temas açısı üzerine etkileri Şekil 8.115'te verilmiştir.

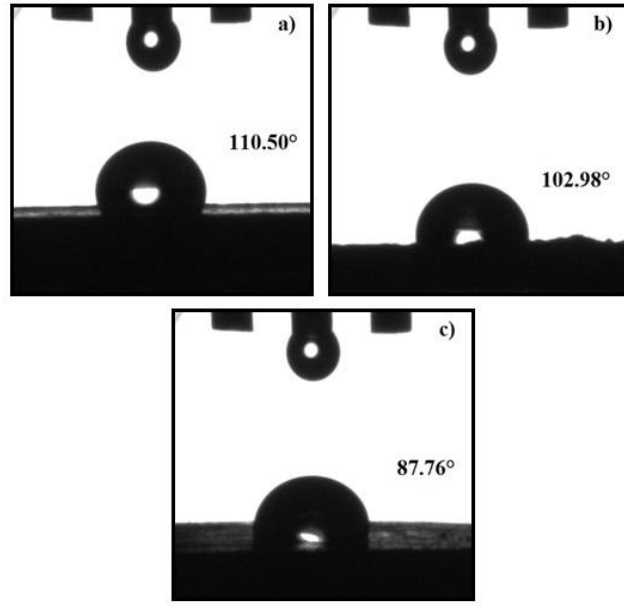
Çözücü kullanılmadığı durumda 110.50° değerinde olan temas açısı, çözücü olarak İPA kullanımıyla azalmaktadır (Şekil 8.115).

Belirlenen oleik asit oranı (% 5) ile etanol çözücüsünün temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir. Oleik asit varlığında çözücü etanolün kullanımıyla temas açısı azalmıştır (Şekil 8.116).

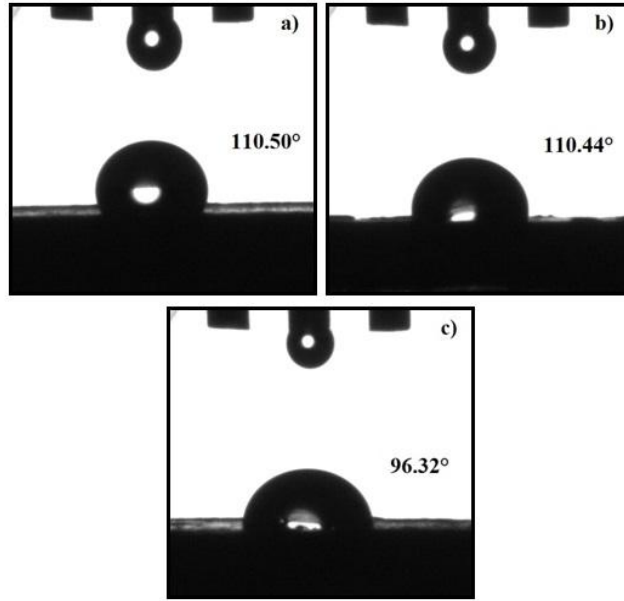
Belirlenen aynı oleik asit oranında metanol çözücüsüyle de yapılan incelemede, oleik asit varlığında metanolün temas açısını arttırıcı yönde etki etmediği görülmektedir (Şekil 8.117).



Şekil 8.115 OA kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8



Şekil 8.116 OA kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8



Şekil 8.117 OA kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Sonuç olarak, referans borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Borat ürünlerinde oleik asit varlığında İPA, etanol ve metanolün temas açısını arttırıcı yönde etki etmediği gözlenmiştir.

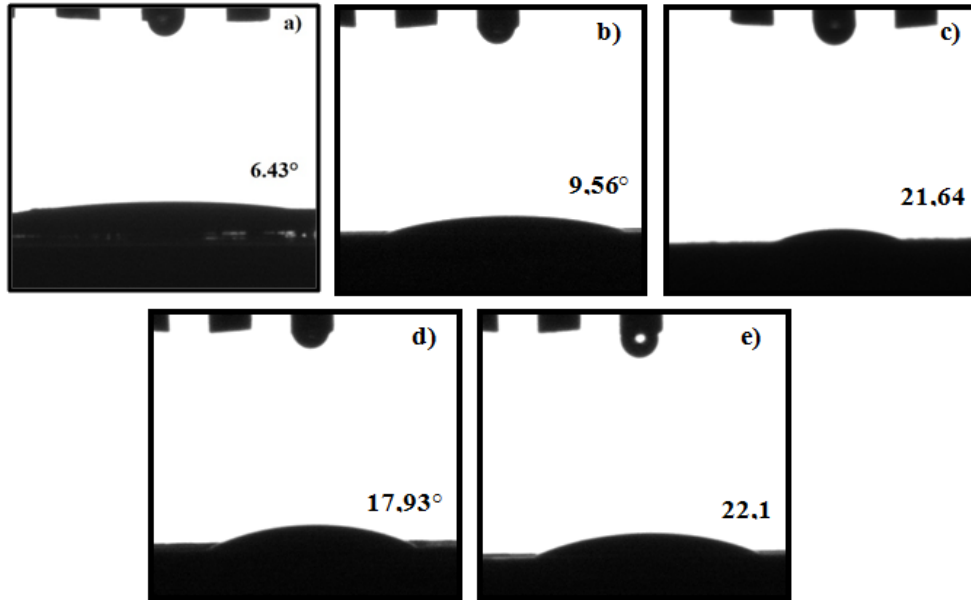
8.3.7 Boraks Kullanılarak Elde Edilen Ürünlerin Temas Açısı Ölçümleri

Belirlenen optimum reaksiyon koşullarında (2 saat, H_3BO_3/ZnO : 4:1, % 0.5 aş, $95^\circ C$, 500 rpm), borakstan üretilen borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Borat ürünlerinin yüzey karakteristiklerinin incelenmesinde, ürünlerin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri ölçülerek hidrofobisite özellikleri incelenmiştir.

8.3.7.1 Propilen Glikol Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

Modifiye ajan olarak kullanılan propilen glikolün etkilerinin incelenmesi amacıyla, belirlenen reaksiyon parametreleri ile çözücü miktarı (2 ml İPA) sabit tutularak, toplam ağırlık üzerinden belirlenen propilen glikol, farklı oranlarda (% 0-6) kullanılarak, buna yönelik temas açısı değerleri Şekil 8.118'te verilmiştir.

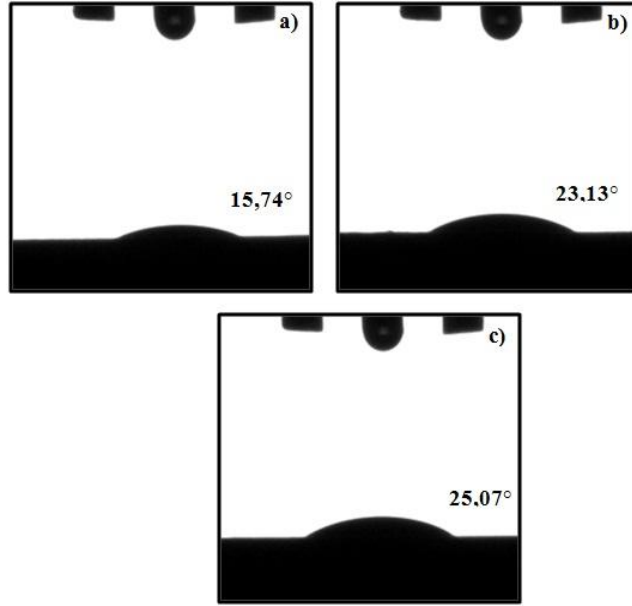
% 3 oranında propilen glikol, optimum modifiye ajan oranı olarak belirlenmiş, belirlenen oranda farklı çözücülerin (İPA, etanol, metanol) bu oranda temas açısına etkileri incelenmiştir (Şekil 8.118).



Şekil 8.118 PG oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6

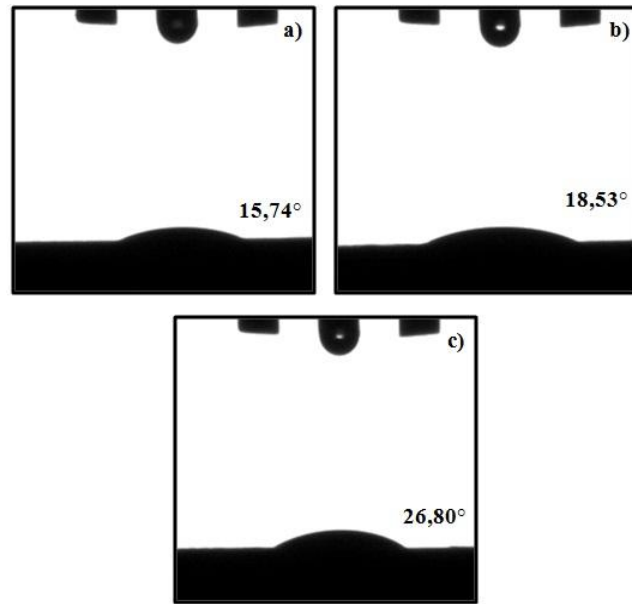
% 3 PG oranında izopropil alkolün farklı miktarlarının (0-8 ml) temas açısı üzerine etkileri Şekil 8.119'da verilmiştir. PG varlığında çözücü kullanılmadığı durumda 15.74° olan temas

açısı değeri, İPA'nın çözücü olarak kullanılmasıyla artmış, en yüksek temas açısı değeri 8 ml İPA kullanımı ile elde edilmiştir (Şekil 8.119).



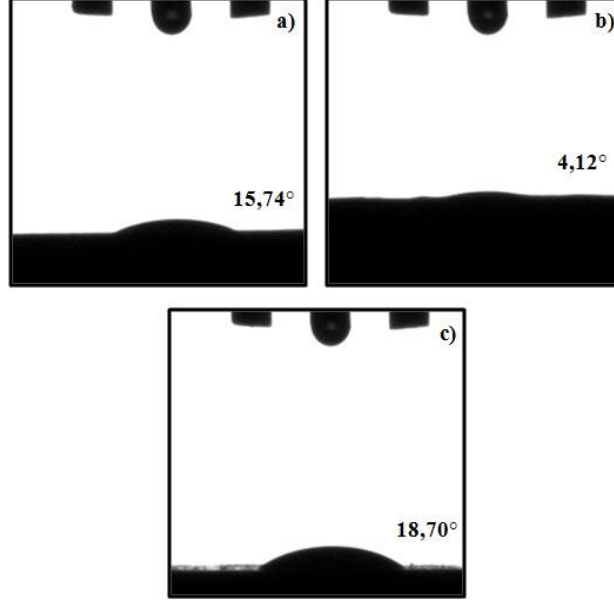
Şekil 8.119 PG kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

% 3 PG kullanımında çözücü olarak farklı miktarlarda etanolün (0-8 ml) kullanılmasının temas açısına etkisi Şekil 8.120'de verilmiştir. Etanol kullanılmasıyla temas açısının arttığı ve en yüksek temas açısı değerinin 8 ml etanol kullanılarak elde edildiği görülmüştür (Şekil 8.120c).



Şekil 8.120 PG kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Aynı koşullarda ve PG oranında farklı metanol miktarlarının (0-8 ml) temas açısı üzerine etkileri incelenmiş, PG varlığında metanolün çözücü olarak kullanılmasının temas açısında düzenli bir artışa sebep olmadığı görülmüştür (Şekil 8.121).

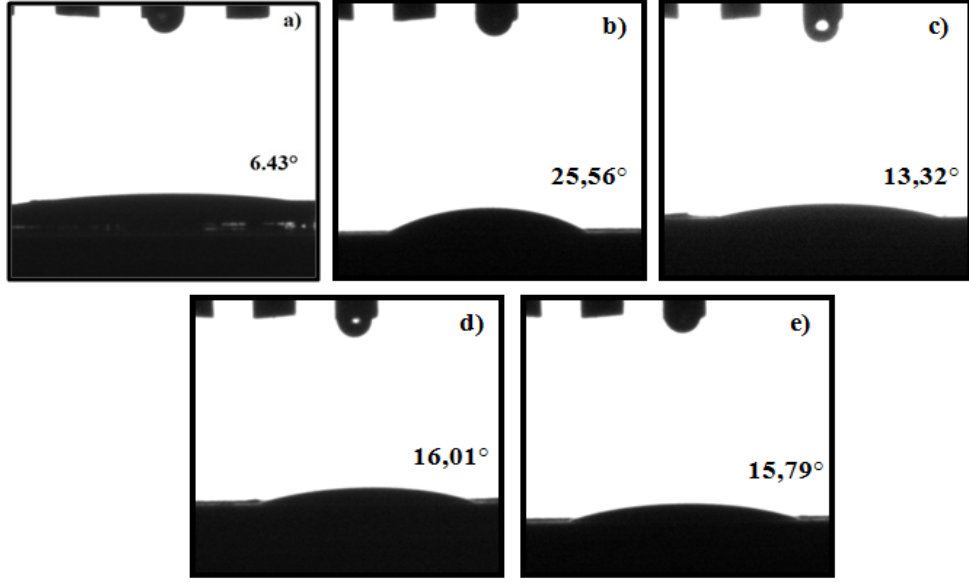


Şekil 8.121 PG kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Sonuç olarak, modifiye ajan olarak PG kullanımında çözücü olarak İPA ve etanolün, temas açısı üzerinde arttırıcı yönde etki gösterdiği gözlenmiştir.

8.3.7.2 Kerosen Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

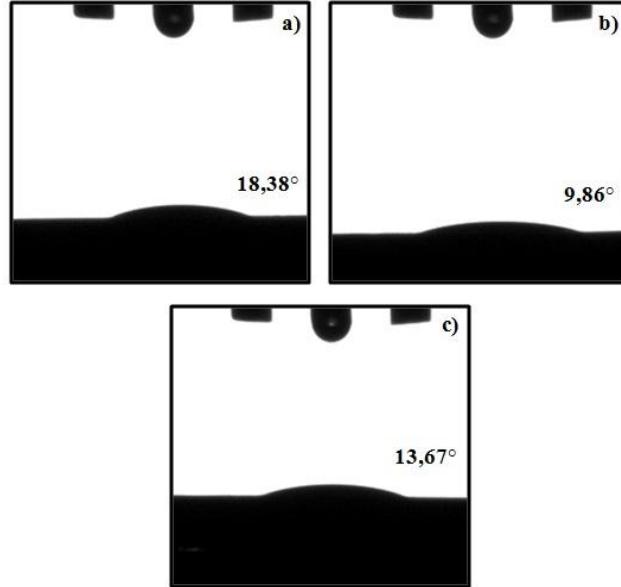
Optimum kerosen oranının belirlenmesi amacıyla deneylerde diğer reaksiyon parametreleri ve çözücü miktarı (2 ml İPA) sabit tutularak toplam ağırlık üzerinden belirlenen kerosen oranı (% 1-6) için temas açısı değerleri Şekil 8.122'de verilmiştir.



Şekil 8.122 Kerosen oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6

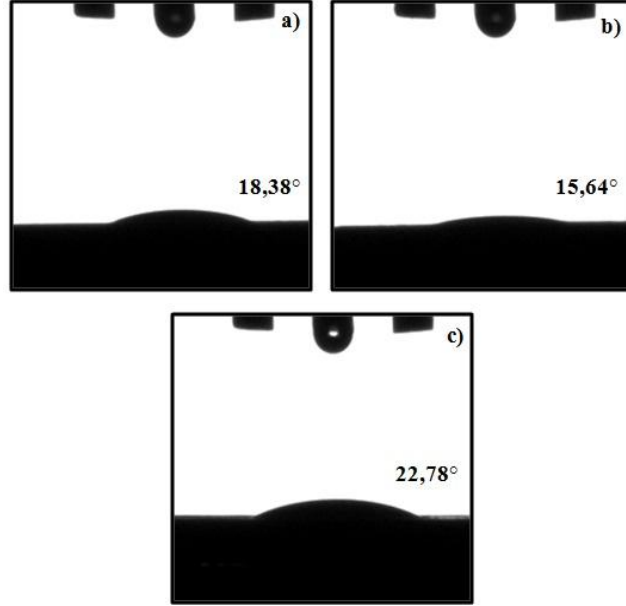
Optimum kerosen oranı % 3 olarak belirlenmiş, bu oranda farklı çözücülerin (İPA, etanol, metanol) miktarlarının temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir. Belirlenen kerosen oranında izopropil alkolün çeşitli miktarlarının (0-8 ml) temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir.

Sonuçta İPA kullanılmadığı durumda temas açısının daha yüksek olduğu ve İPA kullanıldığı durumda da temas açısında anlamlı bir artış olmadığı görülmüştür (Şekil 8.123).

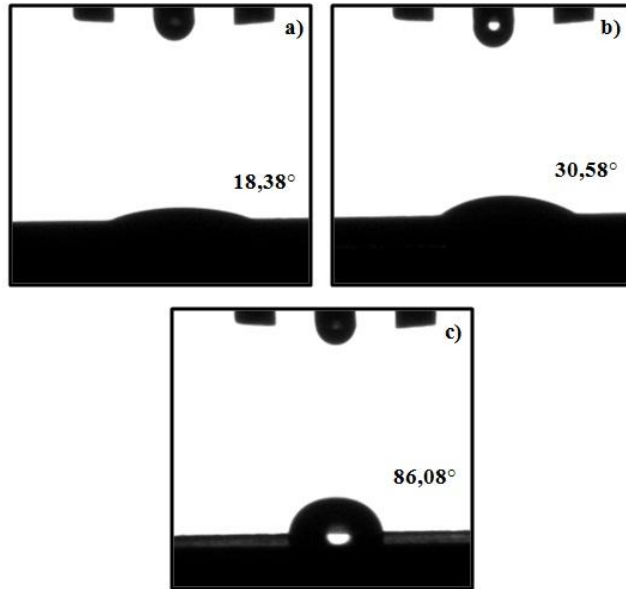


Şekil 8.123 Kerosen kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Aynı reaksiyon koşullarında, % 3 kerosen varlığında çözücü olarak farklı miktarlarda (0-8 ml) etanolün temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir. Fakat, etanol kullanımı durumunda, temas açısında düzenli bir artış gözlenmemiştir (Şekil 8.124). En yüksek temas açısı değeri 8 ml etanol kullanımı ile elde edilmiştir (Şekil 8.124c).



Şekil 8.124 Kerosen kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8

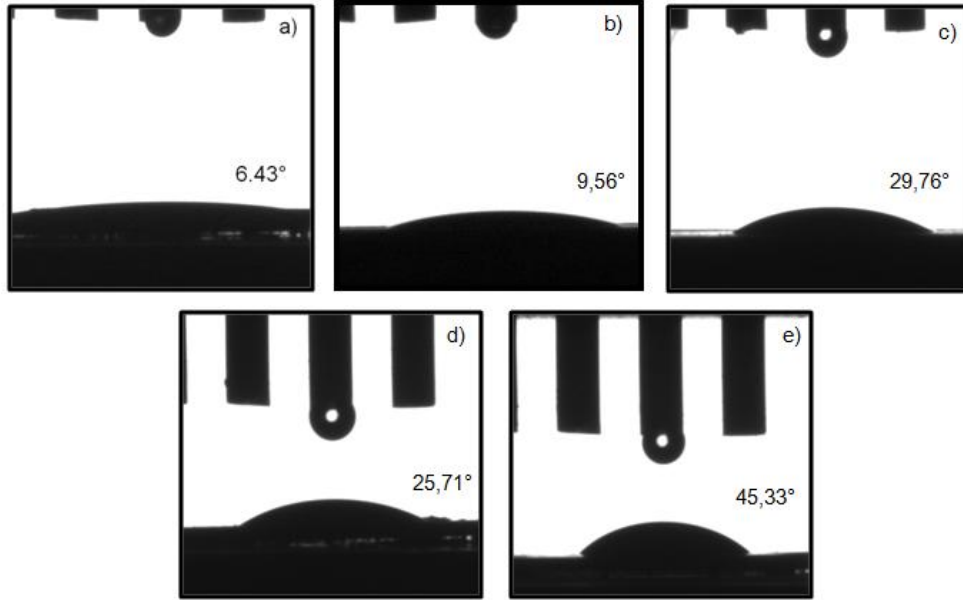


Şekil 8.125 Kerosen kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a)0, b)4, c)8

% 3 kerosen varlığında metanol kullanılmıyyla temas açısı artmış, en yüksek temas açısı 8 ml metanol kullanımı ile elde edilmiştir (Şekil 8.125). Sonuçta, borakstan üretilen borik asit kullanılarak sentezlenen Çinko Borat ürünlerinde, kerosen varlığında, metanolün, temas açısını arttırdığı gözlenmiştir.

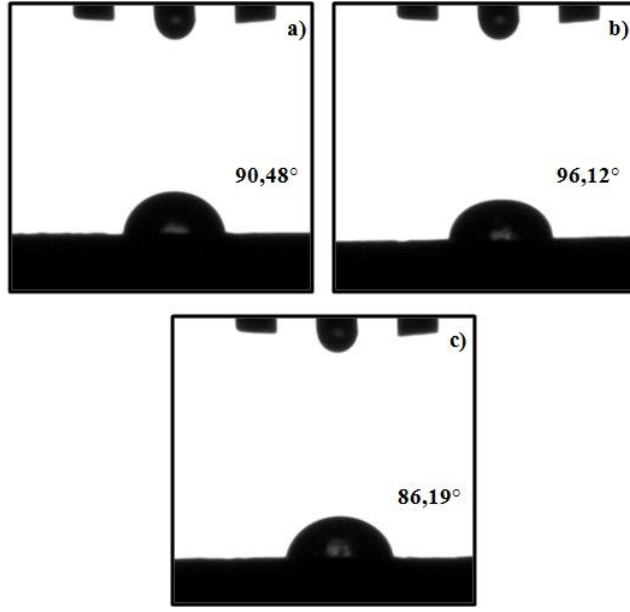
8.3.7.3 Oleik Asit Kullanımının Hidrofobisite Üzerine Etkisi

Oleik asitin temas açısı üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla, 2 ml İPA ile toplam ağırlık üzerinden belirlenen farklı oleik asit oranları (% 0-6) için temas açısı değerleri Şekil 8.126'de verilmiştir.



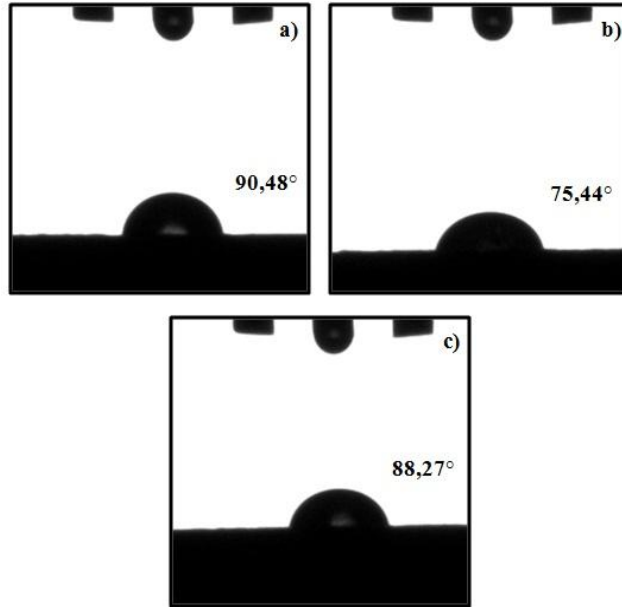
Şekil 8.126 OA oranının (%) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 1, c) 3, d) 5, e) 6

Belirlenen reaksiyon şartları için, optimum oleik asit oranı % 4 olarak belirlenmiş, sabit reaksiyon parametrelerinde bu oran ile farklı çözücülerin temas açısı üzerine etkileri incelenmiştir. Belirlenen oleik asit oranında (% 4) farklı miktarlarda İPA'nın (0-8 ml) temas açısı üzerine etkileri Şekil 8.127'de görülmektedir. Oleik asit varlığında çözücü olarak İPA kullanılmasıyla en yüksek temas açısı değeri, 4 ml İPA kullanımı ile elde edilmiştir (Şekil 8.127b).



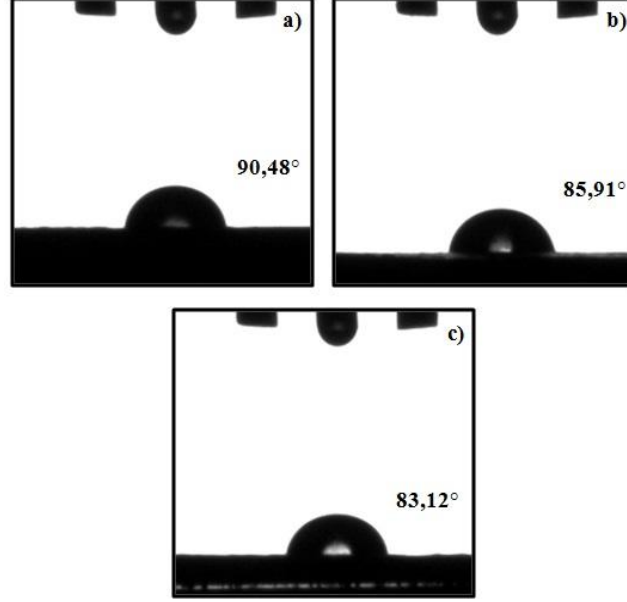
Şekil 8.127 OA kullanımında İPA miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Belirlenen oranda (% 4) oleik asit ile çözücü olarak farklı miktarlarda etanol kullanımında temas açısında düzenli bir artış gözlenmemiştir (Şekil8.128). En yüksek temas açısı, % 0 etanol değeri için elde edilmiştir (Şekil 8.128a).



Şekil 8.128 OA kullanımında etanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

% 4 oleik asit ile çözücü olarak metanol kullanıldığında, temas açısında düzenli bir artış gözlenmemiştir (Şekil 8.129).



Şekil 8.129 OA kullanımında metanol miktarının (ml) hidrofobisiteye etkisi: a) 0, b) 4, c) 8

Sonuç olarak, oleik asit ile çözücü olarak İPA, etanol ve metanol kullanımında temas açısında düzenli bir artış gözlenmezken, en yüksek temas açısı değeri 96.12°, 4 ml İPA kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Çinko Boratın çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla hidrofilik ve hidrofobik çinko borat sentezleri gerçekleştirilerek yüksek verimli ve düşük maliyetli ürün üretimi sağlanmıştır.

İncelenen reaksiyon parametreleri ele alındığında, en yüksek verimli ve düşük maliyetli Çinko Borat sentezini sağlayan reaksiyon koşulları göz önüne alınarak, her bir parametre için optimum noktalar belirlenmiştir. Manyetik karıştırmalı sistemde saptanan optimum noktalar için belirlenen reaksiyon parametrelerinde deneyler, mekanik karıştırmalı sistemde de gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sonuçta, farklı bor kaynakları (referans borik asit, borakstan üretilen borik asit) kullanıldığı durumlarda bazı proses parametrelerinin değiştiği gözlenmiştir.

Referans borik asit ve boraks dekadidrattan elde edilen hidrofilik ve hidrofobik Çinko Borat sentezi için belirlenen reaksiyon parametreleri şu şekildedir:

Farklı reaksiyon sürelerinde (1-5 saat) gerçekleştirilen reaksiyonlarda 2 saat optimum süre olarak belirlenmiş, belirlenen sürede farklı reaktan oranlarının (3:1-6.5:1) verim üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum reaktan oranı, referenas borik asit kullanıldığında, 3:1 olarak bulunmuştur. Ancak, boraks dekahidrattan üretilen borik asit kullanıldığı durumda ise H_3BO_3/ZnO : 4:1 olarak belirlenmiştir.

Verimi arttırmak, reaksiyon süresini kısaltmak ve ürün kalitesini iyileştirmek amacıyla reaksiyon ortamına katılan, reaksiyon başlangıcında kullanılan borik asit kütlesi temel

alınarak belirlenen aşı oranlarından (% 0-1.5), % 0.5 (ağ/ağ) oranından sonra verim değerinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiş ve bu nokta optimum aşı oranı olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının verime etkisinin gözlenmesi ve optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla reaksiyonlar, 50-120°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. 75°C sıcaklığa kadar verimin hızla arttığı gözlenmiş, bu noktadan sonra verim artışı yaklaşık % 5 olmuştur. 95°C sıcaklıktan sonra önemli derecede verim artışının gözlenmemesi nedeniyle, optimum reaksiyon sıcaklığı 95°C olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızının verim üzerine etkisini saptamak ve optimum karıştırma hızını belirlemek için belirlenen reaksiyon parametreleri sabit tutularak, reaksiyonlar 400-700 rpm karıştırma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerde, 500 rpm'den sonra manyetik karıştırma hızlarında verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sonlandıktan sonra elde edilen nemli ürün, filtrasyon öncesi soğutma sıcaklığının verime etkisini gözlemek amacıyla 80°C'den 10°C'ye soğutulmuştur. 10°C ve 20°C sıcaklıklarda en yüksek verim değerleri elde edilmiş ve bu iki sıcaklıkta soğutmada verimler arası belirgin bir fark görülmezken 20°C'den sonra verimde azalma olduğu belirlenmiştir. Fakat, aşırı borik asitin, süzme esnasında üründen ayrılabilmesi için borik asitin sıcaklığa bağlı olarak suda çözünürlüğü göz önünde bulundurularak soğutma sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir.

Özet olarak, çalışmanın başlangıcında optimum reaksiyon parametrelerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen hidrofilik ve hidrofobik Çinko Borat üretimleri için, gerek referans borik asit gerekse boraks dekahidrattan üretilen borik asit kullanıldığı durumda reaktan oranı dışında tüm optimum noktalar aynıdır (reaksiyon süresi: 2 saat, aşı oranı: % 0.5, karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 95°C, soğutma sıcaklığı: 50°C).

Hidrofilik Çinko Borat üretimi ardından gerçekleştirilen Çinko Borat sentezlerinde, ürünün hidrofobitesini arttırmak amacıyla reaksiyon ortamına katılan farklı modifiye ajanların (PG, Kerosen, OA) ve katılan modifiye ajanları reaksiyon ortamında dağıtmak amacıyla farklı

çözücülerin (İPA, Etanol, Metanol) kullanımının, hidrofobisite ölçütü olan temas açılarını ve verimi etkilediği görülmüştür.

Verim açısından değerlendirildiğinde, reaksiyon başlangıcındaki toplam kütle üzerinden belirlenen optimum modifiye ajan oranları referans borik asit kullanıldığı durumda, PG için % 4, kerosen için % 2, OA için % 5 olarak; borakstan üretilen borik asit kullanıldığı durumda ise; PG için % 3, kerosen için % 3, OA için % 4 belirlenmiştir. OA ve PG kullanıldığı durumlarda, verim değerleri Kerosen kullanımına göre daha yüksektir. PG ile İPA, kerosen ile etanol, OA ile İPA ise en uyumlu modifiye ajan-çözücü karışımları olarak belirlenmiştir.

Belirlenen optimum reaksiyon koşulları için, hidrofilik Çinko Borat sentezinde manyetik ve mekanik karıştırmalı sistemlerde elde edilen ürün verimi, % 96-98 aralığında değişmektedir. Hidrofobik Çinko Borat üretimi için, referans borik asit kullanıldığı durumda, PG ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 98.26 iken, mekanik karıştırmalı sistemde % 99.98'dir. Kerosen ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 93.20 iken, mekanik karıştırmalı sistemde % 99.93'tür. OA ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 99.98'dir. Borakstan üretilen borik asit kullanıldığı durumda, PG ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 95.44 iken, mekanik karıştırmalı sistemde % 99.98'dir. Kerosen ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 92.77 iken, mekanik karıştırmalı sistemde % 99.86'dır. OA ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen verim, % 92.64'tür.

Manyetik karıştırıcılı sistemde elde edilen optimum noktalarda ve uyumlu modifiye ajan-çözücü karışımları ile mekanik karıştırmalı sistemde de gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, mekanik karıştırmalı sistemde elde edilen verim değerlerinin, manyetik karıştırmalı sisteme göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Hidrofobisite açısından değerlendirildiğinde, OA kullanıldığında en yüksek ($>90^\circ$), kerosen kullanıldığı durumda ise en düşük temas açılarının elde edildiği görülmüştür. Genelde, Kerosen ve OA kullanıldığı durumlarda, çözücü kullanımına bağlı olarak hidrofobisite azalmaktadır.

Belirlenen optimum noktalar için, hidrofobik Çinko Borat üretimi için, referans borik asit kullanıldığı durumda, PG ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri, 25.90° iken, mekanik karıştırmalı sistemde 15.28°'dir. Kerosen ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri, 14.57° iken, mekanik karıştırmalı sistemde 2.86°'dir. OA ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri, 112.31°'dir. Borakstan üretilen borik asit kullanıldığı durumda, PG ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri, 21.64° iken, mekanik karıştırmalı sistemde 12.52°'dir. Kerosen ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri, 24.88° iken, mekanik karıştırmalı sistemde 23.21°'dir. OA ile manyetik karıştırmalı sistemde elde edilen temas açısı değeri 81.42°'dir.

Yapılan analitik yöntemle (ZnO ve B₂O₃ tayinleri), farklı formülasyonlara sahip Çinko Borat yapıları elde edildiği gözlenmiştir. Genelde, mekanik karıştırmalı sistemde elde edilen ürünlerin yapısında kristal su oranı, manyetik karıştırmalı sistemden elde edilen ürünlerin kristal su oranı ile karşılaştırıldığında, kristal su oranı daha düşük olup, kimyasal bileşiminin, referans Çinko Borata daha çok benzediği sonucuna varılmıştır.

Yapılan TG/DTA sonuçları incelendiğinde, elde edilen ürünlerin kütle kayıpları, literatürde verilen farklı formülasyonlara sahip Çinko Borat yapılarındaki kütle kayıpları ile çoğunlukla uyum göstermektedir. Ayrıca, reaksiyonlarda kullanılan hammaddelerin termal analizleri incelenmiş, elde edilen ürünlerin büyük çoğunluğunun, hammaddelerin ısıl direncini arttırıcı yönde etki ettiği gözlenmiştir.

Yapılan FT-IR ile XRD analizlerine göre, reaksiyon parametrelerinin değişiminin Çinko Borat yapısını etkilemediği sonucuna varılmaktadır. Gerek XRD, FT-IR analizleri gerekse analitik yöntemlerden elde edilen uyumlu sonuçlar, Çinko Boratın başarıyla sentezlendiği desteklemektedir.

Yapılan bu çalışmada, değişik modifiye ajanlar ile çözücüler, bunların birbiri ile uyumları incelenerek ürün verimi ve hidrofobitesi üzerine etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu alanda yapılacak çalışmalarda, farklı modifiye ajan ve çözücü türlerinin kullanımı ve üretilen Çinko Boratın, sanayinin değişik uygulama alanlarında kullanılabilirliğinin araştırılması faydalı olacaktır. Bu çalışmanın, aynı alanda gerçekleştirilecek devam

niteliğindeki çalışmalara, gerek literatür gerekse sanayi açısından ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Vural, A., (2006). Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [2] Maden Mühendisleri Odası, Bor Nedir?, www.maden.org.tr/resimler/ekler/530.pdf , 20 Eylül 2010.
- [3] Kılınc, M., Yeşil, S., Çakal, G., Bayram, G., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2008). “3,5 Mol Kristal Sulu Çinko Boratın Pilot Ölçekte Üretimi ve Karakterizasyonu”, 2. Ulusal Bor Çalıştayı, 17-18 Nisan 2008, Ankara.
- [4] Poslü, K. ve Çebî, H., (2001). “Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler”, Madencilik Bülteni, 62:25-28.
- [5] Briggs, M., (2001). “Boron Oxides, Boric Acid, and Borates”, 4:241-294; Derleyen: Kirk-Othmer, (2004). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, A.B.D.
- [6] Yılmaz, A., (2002). “Her Derde Deva Hazinemiz Bor”, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, 414: 38-41.
- [7] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Rezervler, www.boren.gov.tr, 2 Ekim 2010.
- [8] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri II (Bor Tuzları-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, Yayın No: 2608, Ankara.
- [9] Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003). Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi'nde Bor Kimyasalları Araştırmaları, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1):72-82.
- [10] Helvacı, C., (1983). “Türkiye Borat Yataklarının Mineralojisi”, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 17: 37-54.

- [11] DPT, (1995). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu: Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz, Yayın No: 2414, Ankara.
- [12] Yılmaz, O., (2006). Balıkesir-Bigadiç Bor Atıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [13] Büyükyıldız, E., (2007). Emet Borik Asit Fabrikası Atıklarından Bor'un Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [14] Erdoğan, E., Sevinç, S. ve Akçan, K, (2004). "Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi", Doğa, Çevre ve Kültür Dergisi, 2:28-33.
- [15] Şaylı, B.S., Tüccar, E. ve Elhan A.H., (1998). "An Assessment of Fertility in Boron- Exposed Turkish Subpopulations", Reproductive Toxicology, 31(2):297-304.
- [16] Priscilla, M.C., (1998). "Nutritional Supplements for Weight Gain", Sports Science Exchange, 1(11):70-71.
- [17] Penland J.G., (1994). "Dietary Boron, Brain and Cognitive Performance", Environmental Health Perspectives, 102:65-72.
- [17] Williams, M.H., Nutritional Supplements For Strength Trained Athletes', <http://thesportfactory.com/site/nutritionnews/strengthtrainathletes.shtml>, 29 Eylül 2010.
- [19] Nielsen F.H., Hunt C.D., Mullen L.M. ve Hunt J.R., (1987). "Effect of Dictary Boron on Mineral, Estrogen and Testosterone Metabolism in Postmenopausal Women" FASEB Journal, 1:394-397.
- [20] Stacewicz-Sapuntzakis, M., Bowen, P.E., Hussain, E.A., Damayanti-Wood, B.I. ve Farnsworth, N.R., (2001). "Chemical Composition and Potential Health Effects of Prunes: A Functional Food?", Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 41(4):251-286.
- [21] Garrett, D., (1998). Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, San Diego Academic Press, A.B.D.
- [22] Zeki, A., (1985). Etibank Boraks Fabrikası Atıklarından, Ham Boraks, Saf Boraks, Borik Asid, Perborat Üretim Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [23] DPT, (1997). Ulusal Çevre Eylem Planı: Su Kaynaklarının Yönetimi, Yayın no: 2531, Ankara.

- [24] Ahmed, B.M., (2000). The Effects of Boron-Treated Timbers Against Coptotemes Species in Australia, Doktora Tezi, Melbourne Üniversitesi, Avustralya.
- [25] Bentli, T., Özdemir, O., Çeük, M. S. ve Ediz, N., (2002). "Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri", I. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim 2002, Kütahya.
- [26] Gürler, B., (2007). İyon Değiştirici Membranlar Kullanılarak Sulu Ortamdan Bor'un Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- [27] Sönmez, E, ve Yorulmaz, S., (1995). "Kırka Boraks İşletmesi Atık Killerinin Tuğla Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan 1995, İzmir.
- [28] Badruk, M., Yamık, A. ve Akçıl, A., (1997). "Tinkal Cevherinden Elde Edilen Konsantre Ve Artığın Kompaklaştırılması ve Konsantrenin Çözülmesi", Türkiye 15. Madencilik Kongresi, 6-9 Mayıs 1997, Ankara.
- [29] Garba, B., (1999). "Effect of Zinc Borate as Flame Retardant Formulation on Some Tropical Woods", Polymer Degradation and Stability, 64(3):517-522.
- [30] Saçak, M., (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [31] Bikales, N.M., (1967). Encyclopedia of Polymer Science and Technology Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, John Wiley and Sons Inc., A.B.D.
- [32] Lyon, R.E., (2005) Flammability: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons Inc., A.B.D.
- [33] Kalın, M.B., (2008). Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- [34] Fire Retardant Chemicals Association, (1996). Flame Retardants 101: Basic Dynamics, 1st edition, FMC Corporation, Maryland.
- [35] Shen, K.K., Kochesfahani, S.H. ve Jouffret, F., (2009). "Boron-Based Flame Retardants and Flame Retardancy", 1-14; Derleyen: Morgan, A. B., Wilkie C. A., (2010). Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [36] Horrocks A.R. ve Price D., (2001). Fire Retardant Materials, CRC Press LLC, Kuzey A.B.D..
- [37] Material Safety Data Sheet, Optibor Boric Acids, <http://www.hillbrothers.com/msds>, 03 Eylül 2010

- [38] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, <http://www.etimaden.gov.tr>, 28 Eylül 2010.
- [39] Usta, İ., Ahşap Emprenyesinde Bor Bileşiklerinin Kullanımı, <http://www.boardturk.com/ansiklopedi/35685>, 4 Eylül 2010.
- [40] Usta, İ. ve Hale, M., (1998). "Ağaç Malzemenin Korunması Gerekliliği", Yapı Dünyası, 28:50-53.
- [41] Ahşap Karkas, Ahşap Malzeme Emprenyesi, <http://ahsapkarkas.ahsapkarkas.com>, 10 Eylül 2010.
- [42] Bozkurt, A.Y., Göker, Y. ve Erdin, N., (1993). Emprenye Tekniği, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, 425, İstanbul.
- [43] Şen, S. ve Yalçın, M., (2009). "Hizmet Ömrünü Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemenin Çevresel Tehditleri ve Geri Dönüşüm Prosesleri", Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 5(1): 91-106.
- [44] Göktaş, O., Mammadov, R., Duru, M.E., Baysal, E., Çolak, A.M. ve Özen, E., (2006). "Çeşitli Ağaç ve Otsu Bitki Ekstraktlarından Çevre ile Uyumlu Doğal Renklendirici ve Koruyucu Ağaç Üst Yüzey İşlem Boyalarının Geliştirilmesi ve Renk Değerlerinin Belirlenmesi", Ekoloji Dergisi, 60:16-23.
- [45] Kartal, S.N. ve Ayrılmış, N., (2005). "Blockboard Made with Boron-Treated Veneers: Laboratory Evaluation of Decay and Termite Resistance Tests", International Biodeterioration and Biodegradation, 55(2):93-98.
- [46] Akbulut, T., Kartal, S.N. ve Green, F., (2004). "Fiberboards Treated with N-(1, 8-Naphthalyl) Hydroxylamine (NHA-Na), Borax, and Boric Acid", Forest Products Journal, 54(10):59-64.
- [47] Ayrılmış, N., Kartal, S.N., Laufenberg, T., Winandy, J.E. ve White, R.H. (2004). "Evaluation of Physical And Mechanical Properties, Fire, Decay, and Termite Resistance of Variously Treated Oriented Strand Board (OsB)", Forest Products Journal, (baskıda).
- [48] Yamaguchi, H. (2003). "Silicic Acid: Boric Acid Complexes as Wood Preservatives", Wood Science and Technology, 37(3-4):287-297.
- [49] Kartal, S.N. ve Ünamura, Y., (2004). "Borlu Bileşiklerin Emprenye Maddesi Olarak Ağaç Malzeme ve Kompozitlerde Kullanımı", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, 2004, Eskişehir.
- [50] Industrial Minerals, Borate, <http://www.ima-eu.org>, 30 Eylül 2010.

- [51] Douglas A.K., (1999). Synthesis, Crystal Chemistry, and Optical Properties of Metal Borates, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(2):155-162.
- [52] Britannica Online Encyclopedia, Borate mineral, www.britannica.com, 22 Ağustos 2010.
- [53] Waclawska, I., (1998). "Controlled Rate Thermal Analysis of Hydrated Borates", *Journal of Thermal Analysis*, 53:519-532.
- [54] Balıkesir Üniversitesi, Boratlar, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor>, 15 Ekim 2010.
- [55] Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi, Bor Elementi, Bileşikleri ve Mineralleri ile İlgili Genel Bilgiler, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor>, 24 Eylül 2010.
- [56] Schubert, D.M., (2005). Zinc Borate, Patent No: 6919036, A.B.D.
- [57] Kiraz, N., Aktas, Ö. ve Arslan, O., Anorganik Kimya Laboratuvarı: Bor Kimyası, <http://www.scribd.com/doc/8358510/Bor-ve-Ilgili-Bilesikler>, 25 Eylül, 2010.
- [58] Şahin, Ö. ve Ağırtaş, S., (2008). Yeni Bir Yöntem Kullanarak Yüksek Döküm Yoğunluklu Bor Oksit Üretimi, Proje no: 107M191, Şanlıurfa.
- [59] Nies, N.P. ve Campbell, G.W., (1980). *Inorganic Boron-Oxygen Chemistry, Inorganic and Thoretical Chemistry*, Longman, London.
- [60] Christ, C.L., (1983). "Sulu Bor Minerallerinin Kristal Kimyası ve Sistematik Sınıflandırılması", *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 18:31-34.
- [62] Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M.S., Balazs, Y., Katz, I. ve Dosoretz, C.G., (2006). "Boron Removal from Water by Complexation to Polyol Compounds", *Journal of Membrane Science*, 286:45-51.
- [63] Brinker C.J. ve Scherer G.W., (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego.
- [64] Smith, R.A. ve McBroom, R.B., (2000). "Boron Oxides, Boric Acid, and Borates", Derleyen: Kirk-Othmer, (2000). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, A.B.D.
- [65] Eltepe, H.E., (2004). *The Development of Zinc Borate Production Process*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [66] LookChem, Boric acid, zinc salt, <http://www.lookchem.com/cas-133/1332-07-6.html>, 2 Eylül 2010.
- [67] Igarashi, H., Sawada, H., Tatebe, A. ve Sakao, K., (2002). Zinc Borate, and Production Method and Use Thereof, Patent No: 6780913, A.B.D.

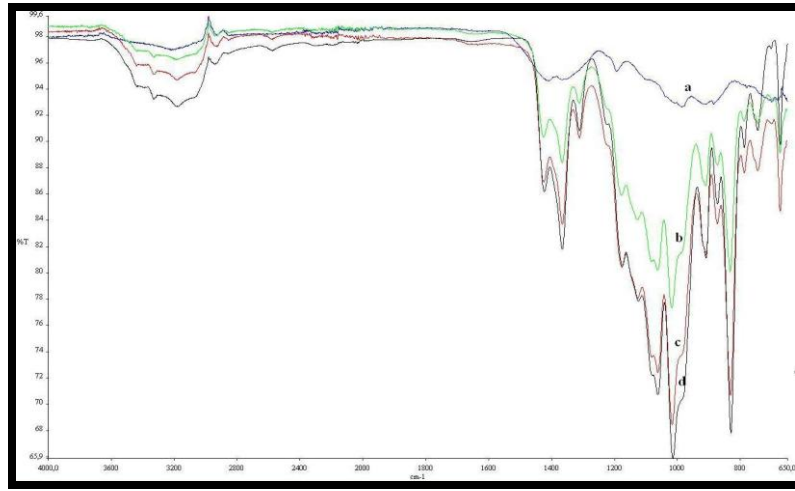
- [68] Schubert, D., Alam, F., Visi, M. ve Knobler, C., (2003). "Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ ", *Chemistry of Materials*, 15:866-871.
- [69] Gönen, M., (2009). Nanosized Zinc Borate Production, Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [70] Schubert, D.M., (1995). Zinc Borate, Patent No: 5472644, A.B.D.
- [71] Shi, X., Xiao, Y., Li, M., Yuan, L. ve Sun, J., (2008). "Synthesis of an Industrially Important Zinc Borate, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$, by a Rheological Phase Reaction Method", *Powder Technology*, 186(3):263-266.
- [72] Zheng, Y., Tian, Y., Ma, H., Qu, Y., Wang, Z., An, D., Guan, S. ve Gao, X., (2009). "Synthesis and Performance Study of Zinc Borate Nanowhiskers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339:178–184.
- [73] Gönen, M., Savrık, S.A., Alp, B., Balköse, D. ve Ülkü, S., (2008). "Çinko Borat Türlerinden $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ve $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ 'nun Dehidratasyon Davranışları", 2. Ulusal Bor Çalıştay, 17-18 Nisan 2008, Ankara.
- [74] Köytepe, S., Vural, S. ve Seçkin, T., (2009). "Molecular Design of Nanometric Zinc Borate-Containing Polyimide as a Route to Flame Retardant Materials", *Materials Research Bulletin*, 44:369–376.
- [75] Li, S., Long, B., Wang, Z., Tian, Y., Zheng, Y. ve Zhang, Q., (2010). "Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanoflakes and Its Effect on Flame Retardant Properties of Polyethylene", *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4):957-962.
- [76] Flick, E.W., (1993). *Plastics Additives: an Industrial Guide*, Second edition, Noyes Publication, New Jersey.
- [77] Borax Polymer Additives Group, Firebrake ZB Data Sheet, http://www.boraxfr.com/distributor/profiles/Firebrake_ZB_AC4.pdf, 21 Eylül 2010.
- [78] Rio Tinto Minerals, Firebrake Products, http://www.harwickstandard.com/product_lit, 23 Eylül 2010.
- [79] CheMarCo, Borogard ZB, <http://www.chemarco.com/Borogard>, 20 Eylül 2010.
- [80] U.S. Borax Inc., Borogard, <http://www.borax.com/wood/pdfs/Borogard>, 1 Ekim 2010.
- [81] Subcommittee on Flame-Retardant Chemicals, Committee on Toxicology, (2000). Board on Environmental Studies and Toxicology, National Research Council, Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals, National Academy Press, Washington D.C.

- [82] Hiawatha Broadband Communications Inc., Boron, <http://www.Luminet.net/wenonah>, 1 Ekim 2010.
- [83] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (2003). Bor Raporu, Yayın no:449, Ankara.
- [84] Bardakçı, M., (2009). Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Belirlenmesi ve Kinetiğinin İncelenmesi, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [85] Yu, Z.T., Xu, J.J., Jiang, Y.S., Shi, Z., Guo, Y., Wang, D.J. ve Chen, J.S., (2003). "Photoluminescent and Photovoltaic Properties Observed in a Zinc Borate $Zn_2(OH)BO_3$ ", Journal of Materials Chemistry, 13(9):2227-2233.
- [86] Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Çinko Borat ve Çinko Borat Üretimi, <http://www.boren.gov.tr/pdf/cinkoborat.pdf>, 26 Eylül 2010.
- [87] Restorasyon forum, Fatih İskenderpaşa, www.restorasyonforum.com, 04 Ekim 2010.
- [88] Special Chem., Fire Dynamics, www.specialchem4polymers.com, 2 Eylül 2010.
- [89] Kısakürek, D., (2003). "Yanmaya Dayanıklı Polimerler", XVII Ulusal Kimya Kongresi, 8 Eylül 2003, İstanbul.
- [90] Kracklauer, J., (1978). Flame Retardant Polymeric Materials, Plenum Press, New York.
- [91] Lewin, M., (1997). "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Chimica Oggi/Chem Today, 6(7):15-41.
- [92] Tokmak, B., Capar, G., Dilek, F.B. ve Yetis, U., (2004). "Trihalomethanes and Associated Potential Cancer Risks in the Water Supply in Ankara, Turkey", Environmental Research, 96:342-352.
- [93] Tokmak, B., (2004). "Bor Uç Ürünleri ve BM Bor Teknolojileri Tecrübesi", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- [94] Giúdice, C.A. ve Benitez, J.C., (2001). "Zinc Borates as Flame-Retardant Pigments in Chlorine-Containing Coatings", Progress in Organic Coatings, 42(1-2):82-88.
- [95] Yıldız, B., Seydibeyoğlu, M.Ö. ve Güner, F.S., (2009). "Polyurethane-Zinc Borate Composites with High Oxidative Stability and Flame Retardancy", Polymer Degradation and Stability, 94(7):1072-1075.
- [96] Laks, P.E. ve Palardy, R.D. (1993). "Properties and Process Considerations for Preservative Containing Wafer Boards", International Union of Forestry Research Organizations (IUFRO) Symposium on the Protection of Wood-Based Composite Products, May 1993, Orlando.

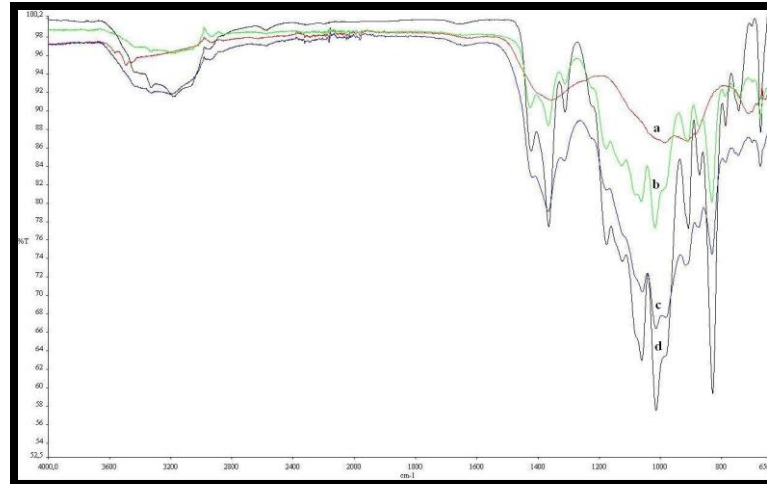
- [97] Kartal, S.N. ve Green, F., (2002). "Development and Application of Colorimetric Microassay for Determining Boron-Containing Compounds", *Forest Products Journal*, 52(6):75-79.
- [98] Sarihan E., Bor Sektör Profili, <http://www.iso.org.tr/tr/documents>, 10 Ekim 2010.
- [99] Myhren, A.J. ve Nelson, E.W., (1946). Manufacture of Zinc Borate, Patent no: 2405366, A.B.D.
- [100] Humphrey S.B., (1970). Zinc Ammonia Borate Complex, Patent No: 3524761, A.B.D.
- [101] Sawada, H. Igarashi, H. ve Sakao, K., (2004). Zinc Borate and Production Method and Use Thereof, Patent No: 6780913 B2, A.B.D.
- [102] Shete, A.V., Sawant, S.B. ve Pangarkar, V.G., (2004). "Kinetics of Fluid-Solid Reaction with an Insoluble Product: Zinc Borate by the Reaction of Boric Acid and Zinc Oxide", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(5):526-532.
- [103] Chang, J.B., Yan, P.X. ve Yang, Q., (2006). "Formation of Borate Zinc Nanotubes (ZnB_4O_7)", *Journal of Crystal Growth*, 286:184-187.
- [104] Shi, X., Xiao, Y., Li, M., Yuan, L. ve Sun, J., (2008). "Synthesis of an Industrially Important Zinc Borate, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, by a Rheological Phase Reaction Method", *Powder Technology*, 186(3):263-266.
- [105] Shi, X., Yuan, L., Sun, X., Chang, C. ve Sun, J., (2008). "Controllable Synthesis of $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ Nano/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism", *The Journal of Physical Chemistry*, 112(10):3558-3567.
- [106] Shi, X., Xiao, Y., Yuan, L. ve Sun, J., (2009). "Hydrothermal Synthesis and Characterizations of 2D and 3D $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ Nano/Microstructures with Different Morphologies", *Powder Technology*, 189(3):462-465.
- [107] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y. ve Gang, F., (2008). "Synthesis of a New Netlike Nano Zinc Borate", *Materials Letters*, 62:2057-2059.
- [108] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y. ve Gang, F., (2009). "Preparation, Characterization of Nano-Zinc Borate by a New Method", *Journal of Materials Processing Technology*, 209(8):4076-4079.
- [109] Eltepe H.E., Balköse D. ve Ülkü S., (2007). "Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46:2367-2371.

- [110] Gürhan, D., Çakal, G.Ö., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2009). "Improved Synthesis of Fine Zinc Borate Particles Using Seed Crystals", *Journal of Crystal Growth*, 311:1545-1552.
- [111] İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kulübü, Paslanmaya son, <http://www.elektromania.net>, 30 Eylül 2010.
- [112] Prabowo, H., Tumiran ve Berahim, H., (2007). "Hydrophobic Measurement of RTV Silane Epoxy Resin After Exposed In Tropical Climate", *Proceedings of the International Conference on Electrical Engineering and Informatics*, 17-19 Haziran 2007, Bandung.
- [113] Tian, Y., Guo, Y., Jiang, M., Sheng, Y., Hari, B., Zhang, G., Jiang, Y., Zhou, B., Zhu, Y. ve Wang, Z., (2006). "Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanodiscs for Lubrication", *Materials Letters*, 60:2511-2515.
- [114] Tian, Y., He, Y., Yu, L., Deng, Y., Zheng, Y., Sun, F., Liu, Z. ve Wang, Z., (2008). "In Situ and One-Step Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanoplatelets", *Colloids and Surfaces A, Physicochemical Engineering Aspects*, 312:99-103.
- [115] Shi, X., Li, M., Yang, H., Chen, S., Yuan, L., Zhang, K. ve Sun, J., (2007). "PEG-300 Assisted Hydrothermal Synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Nanorods", *Materials Research Bulletin*, 42:1649-1656.
- [116] Pişkin, S., (1983). Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, İstanbul.
- [117] Mendeleev E.F. ve Komarevskaya A.S., (2007). "IR Spectroscopic Study of the Phase Composition for Sodium Silicate Synthesized in Aqueous Medium", *Glass and Ceramics*, 64(1-2): 42-46.
- [118] Jun, L., Shuping, X. ve Shiyang, G., (1995). "FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates", *Spectrochimica Acta*, 51(4):519-532.

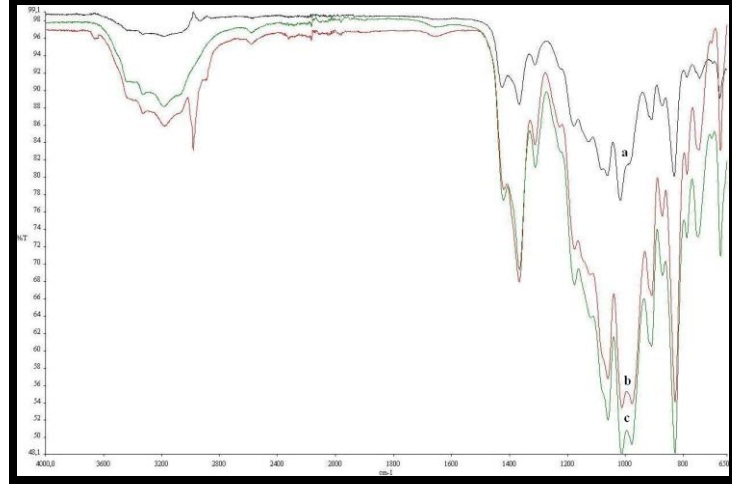
REAKSİYON PARAMETRELERİNİN DEĞİŞİMİNE BAĞLI FT-IR SPEKTRUMLARI



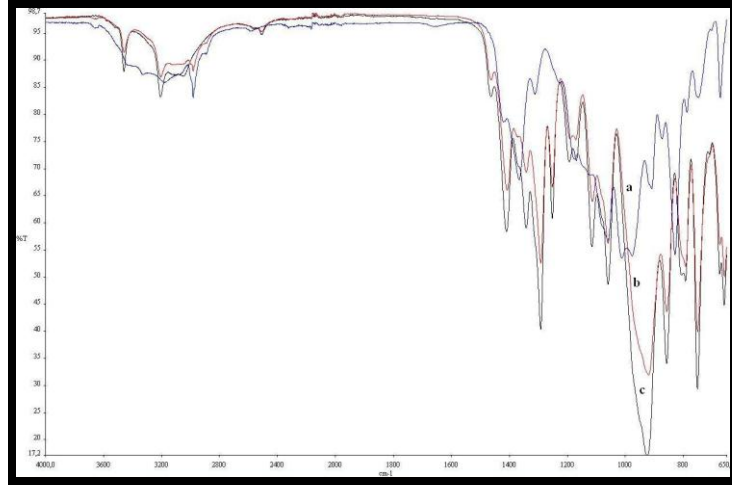
Şekil Ek A-1 Reaksiyon süresinin verime etkisi a) 6 saat, b) 5 saat, c) 4 saat, d) 7 saat (5:1, 100 ml, % 0 aşısı, 500 rpm, 95°C)



Şekil Ek A-2 Reaktan oranının verime etkisi a) 3:1, b) 5:1, c) 3.5:1, d) 6.5:1 (6 saat, 100 ml, % 0 aşısı, 500 rpm, 95°C)



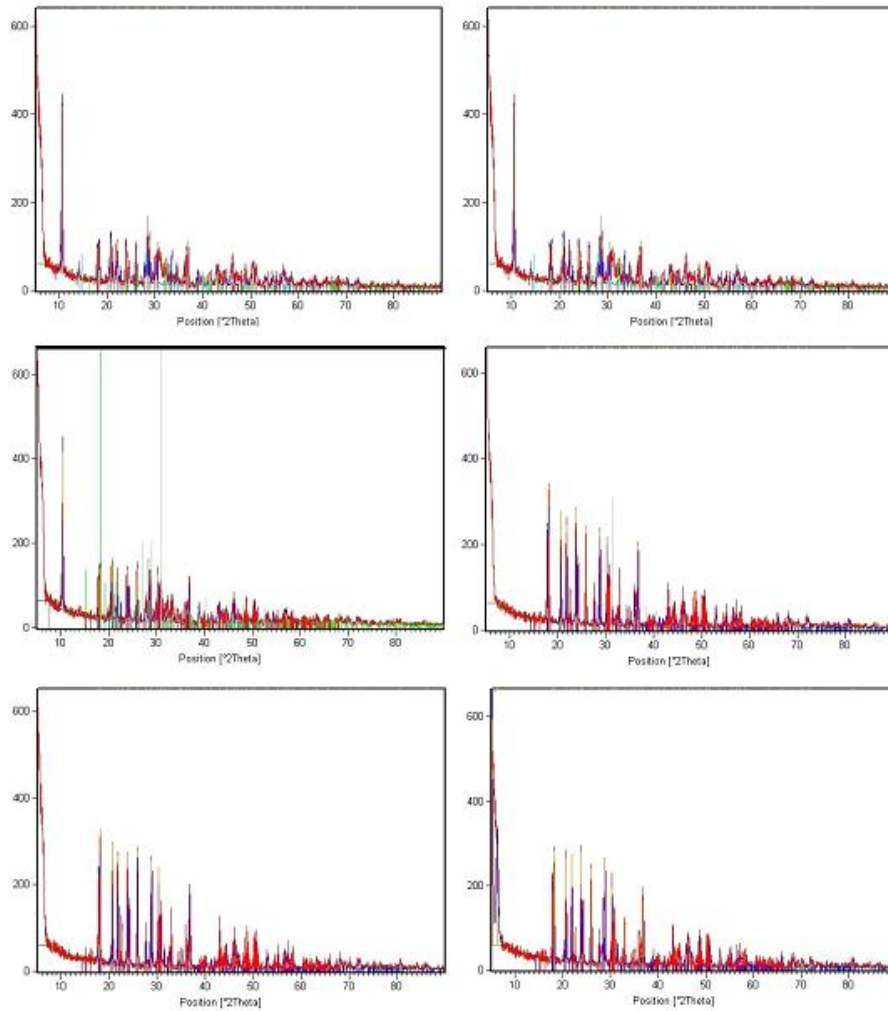
Şekil Ek A-3 Aşı oranının verime etkisi a) % 1.5, b) % 0.5, c) % 0 (6 saat, 5:1, 100 ml, 500 rpm, 95°C)



Şekil Ek A-4 Su miktarının verime etkisi a) 100 ml, b) 50 ml, c) 25 ml (6 saat, 5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)

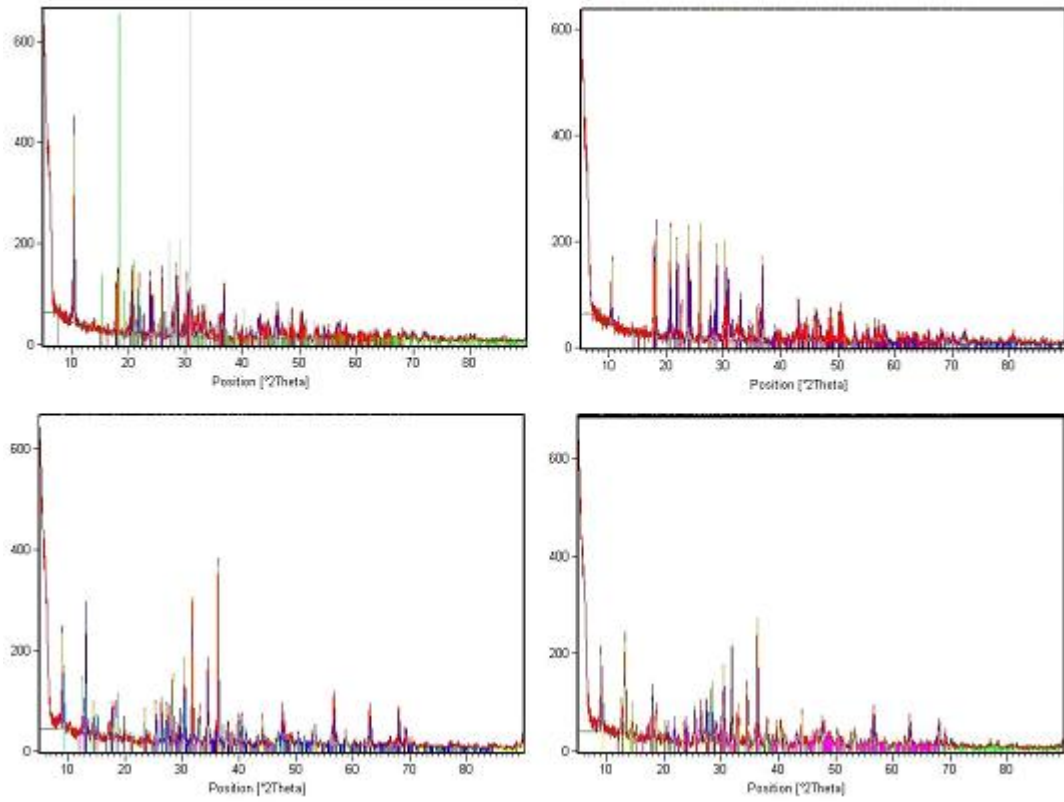
REAKSİYON SÜRESİ VE AŞI ORANI DEĞİŞİMİNE BAĞLI XRD VERİLERİ

B-1 Reaksiyon Süresi Değişimine Bağlı XRD diyagramları



Şekil Ek B-1 Çinko borat ürününe ait XRD diyagramı: a) 2 saat, b) 3 saat, c) 4 saat, d) 5 saat, e) 6 saat, f) 7 saat (5:1, % 0.5 aşı, 500 rpm, 95°C)

B-2 Aşı Oranı Değişimine Bağlı XRD diyagramları



Şekil Ek B-2 Çinko borat ürününe ait XRD diyagramı: a) % 0, b) % 0.5, c) % 1, d) % 1.5 (2 saat, 5:1, 500 rpm, 95°C)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melek Bardakçı
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul/1986
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : melek.bardakci@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Sayısal	Burak Bora A.L	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2011-...	Birgi Holding A.Ş./Mefar İlaç	KKL Analist