

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

YANMA ENGELLEYİCİ KİMYASAL MADDELER

**Hazırlayan
Yasemin ÇELİK**

**Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Ömer Edip KUZUGÜDENLİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YANMA ENGELLEYİCİ KİMYASAL MADDELER
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Yasemin ÇELİK**

**Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Ömer Edip KUZUGÜDENLİ**

**Aralık 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Yasemin ÇELİK



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Yanma Engelleyici Kimyasal Maddeler” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Yasemin ÇELİK



Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Ömer Edip KUZUGÜDENLİ



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Dr. Öğretim Üyesi **Ömer E. KUZUGÜDENLİ** danışmanlığında **Yasemin ÇELİK** tarafından hazırlanan “Yanma Engelleyici Kimyasal Maddeler” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

06.12.2019

JÜRİ:

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ömer Edip KUZUGÜDENLİ



Üye : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

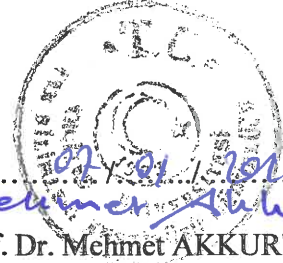


Üye : Doç. Dr. Mükerrerem ŞAHİN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 07/01/2020 tarih ve 8620/02-98 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen, hoşgörüsü ve desteğiyle beni cesaretlendiren değerli danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Ömer E. KUZUGÜDENLİ'ye, engin bilgisiyle beni aydınlatan ve yol gösteren Sayın Doç. Dr. Mükerrer ŞAHİN'e deneysel çalışmalara ve tez yazımına katkılarından dolayı Mehtap GÖKÇEK, Büşra ÜNAL ve Funda ŞAHİNKAYASI'na

Ayrıca; çalışmalarım süresince beni kesintisiz destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin Çelik
Aralık 2019, KAYSERİ

YANMA ENGELLEYİCİ KİMYASAL MADDELER

Yasemin ÇELİK

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2019
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ömer E. KUZUGÜDENLİ

ÖZET

Yanmanın oluşabilmesi yanıcı madde, yakıcı madde ve ısı gibi üç parametrenin aynı ortamda bulunması gerekir. Bu üç parametreden birini ortamda bulundurmamakla yanma önlenebilir. Yangınlar istek ve kontrol dışında meydana gelen yanma olayları olarak tanımlanabilir. Yangınların neden olduğu can ve mal kayıplarını azaltmak için çeşitli söndürme yöntemleri geliştirilmiş olsa da burada bir zarar söz konusudur. Yanma işlemini engellemek veya geciktirmek ise çok daha pratik ve ekonomik olabilir. Bu tez çalışmasında maddelerin yanmaya karşı direncinin artırılması konusunda mevcut bilinen bazı bileşikler ile yeni hazırlanan bor bazlı çözeltilerin ve patentsel değere sahip özel bir karışımın yanma geciktirme etkisi deneysel olarak çalışılmıştır. Yanma engelleyici çözeltiler hazırlanırken yanıcı madde üzerinde bir koruyucu tabaka oluşturularak yanıcı madde-yakıcı madde ilişkisini azaltılması hedeflenmiştir. Çalışmanın akış düzeni; yanma reaksiyonunun anlaşılması, yangın önleme potansiyeli olan kimyasal maddelerin literatürden derlenmesi, literatürden seçilen kimyasal maddelerin belirli yanıcı maddelerin yapısına karıştırılması, karışımlarda kullanılacak maddelerin temini ve bazı bor esaslı olanların sentezlenmesi, bu malzemelerin yanmayı önleme veya geciktirmede etkisinin deneysel olarak belirlenmesi ve sonuçların birleştirilerek değerlendirilmesi şeklinde olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yanma, yangın geciktiriciler, ahşap yonga, bor, boraks, çinko borat

FIRE REPELLENT CHEMICALS

Yasemin ÇELİK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, September 2019

Advisor: Asst. Prof. Dr. Ömer E. KUZUGÜDENLİ

ABSTRACT

Burning is a chemical reaction which requires combustible material (fuel), heat and oxygen to start and continue. The basic principle of extinguishing an existing fire is to remove one of these three parameters. In the same way, preventing these three parameters from coming together will prevent start of any burning reaction. Once a fire starts, to stop it might be a complicated, time consuming and expensive process, and frequently it causes significant losses in the form of property, injuries and even lives. To repair the damages caused by fires would be time consuming and difficult or impossible in many cases. Preventing damage can be easier and cheaper than trying to repair it. Therefore, more attention should be given to improve fire prevention techniques. One way to do so is changing the composition or design of combustible material during their manufacturing processes. This may not be applicable or practical for many materials. Another way of preventing or delaying a fire is covering combustible thing with a protective layer to prevent its contact with air. In this study, relevant literature searched to understand the burning reaction better and to identify chemicals suitable to form a protective layer. Then, laboratory scale experiments were carried out using several compounds having potential use in the area. Based on the literature data and preliminary experimental results, the tests were concentrated on using paper as combustible material and boron compound as flame retardants. The test results were presented and their significance was discussed.

Key Words: Fire, flame retardants, wood chips, boron, borax, zinc borate,

İÇİNDEKİLER

YANMA ENGELLEYİCİ KİMYASAL MADDELER

	Sayfa
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

YANMA KİMYASI, ALEV GECİKTİRİCİLER VE TEST YÖNTEMLERİ

1.1. Yanma	3
1.2. Yanma Özellikleri ve Alev Türleri.....	7
1.2.1. Kontrollü Yanma ve Patlama.....	7
1.2.2. Homojen ve Heterojen Yanma	7
1.2.3. Oksijen ya da Hava ile Yanma	7
1.2.4. Ön Karışımli Difüzyon Alev ve Difüzyon Ailesi	8
1.2.5. Türbülanslı ve Laminer Alevler.....	8
1.2.6. Tutuşma Sıcaklığı	8
1.2.7. Parlama Noktası.....	10

1.2.8. Yanma Noktası	10
1.2.9. Tutuşma-Patlama Limitleri	10
1.2.10. Patlama	12
1.3. Alevde Kimyasal Reaksiyonlar	13
1.3.1. Alevlenme Gecikmesi	14
1.3.2. Alev Geciktirici Sinerji	15
1.4. Yangın Önleme Yöntemleri ve Çalışma Prensipleri	18
1.5. Yangın Geciktiricilerin Tarihsel Gelişimi	19
1.6. Alev Geciktiriciler	22
1.7. Alev Geciktirici Katkıları	23
1.7.1. İnorganik Hidroksit Alev Geciktiriciler	24
1.7.2. Antimon Bileşikleri	25
1.7.3. Halojenli Alev Geciktiriciler	25
1.7.4. Fosforlu Alev Geciktiriciler	27
1.7.5. Azot Esaslı Alev Geciktiriciler	28
1.7.6. Silikonlu Alev Geciktiriciler	29
1.7.7. Bromlu Bileşikler	30
1.7.8. Klorlu Bileşikler	31
1.7.9. Organofosforlu Bileşikler	31
1.7.10. Polimerik Alev Geciktiriciler	31
1.7.11. Nanometrik Parçacıklar	31
1.7.12. Bor Bazlı Alev Geciktiriciler	32
1.8. Yangın Geciktirici Kimyasal Maddelerin Çalışma Mekanizması	32
1.8.1. Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Fiziksel Yasası	34
1.8.1.1. Alev Geciktirici Malzemelerde Su Oluşumu	34
1.8.1.2. Alev Geciktirici Malzemede Şişen Kaplama Oluşumu	35
1.8.2. Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kimyasal Yasası	36

1.8.2.1. Kömür Oluşturan Reaksiyonlar.....	37
1.8.2.2. Kimyasal Etkiler.....	39
1.9. Yangın Geciktiricilerle Birlikte Kullanılan Katkı Maddeleri.....	42
1.10. Duman Yayma.....	46
1.10.1. Polimer Yapısının Duman Oluşumu Üzerindeki Etkisi.....	48
1.10.2. Duman Önleyici Teknoloji	49
1.10.3. Polimerler İçin Duman Bastırıcılar.....	49
1.10.3.1. Dolgu maddeleri	49
1.10.3.2. Katkı Maddeleri	50
1.11. Çinko Borat	52
1.11.1. Çinko Borat Özellikleri ve Kullanımı.....	52
1.12. Alev Geciktirici Test Yöntemleri	54

2. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

2.1. Yöntem ve Materyal.....	56
2.2. Çinko Borat Sentezi.....	56
2.3. Bor Fosfat Sentezi	57
2.4. Özel Karışımın Hazırlanması	58

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Bulgular	61
---------------------	----

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma, sonuç ve öneriler	70
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	76



TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Stokiyometrik hava yakıt karışımının patlaması veya yanması için ulaşması gereken minimum sıcaklık (tutuşma sıcaklığı) [3].....	8
Tablo 1.2. Yakıtların kendiliğinden tutuşma ve teorik yanma sıcaklıkları (stokiyometrik karışımlar için) [6].....	9
Tablo 1. 3. Bazı yakıtların hava ile tutuşma imkânları [7].....	11
Tablo 1.4. Bazı yakıtların oksijenle tutuşma limitleri [7].....	12
Tablo 1.5. ABD ve Batı Avrupa'da alev geciktiricilerin kullanımı [33].....	23
Tablo 1.6. Alev geciktirici içeren tipik fosfatlar [47].	39
Tablo 1.7. Farklı polimer matrislerinde çinko boratın kullanımı.....	53
Tablo 3.1. Kurutma kağıtları için yapılan deneylerde elde edilen veriler.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yanma Üçgeni	3
Şekil 1.2. Alevlenme sıcaklığında difüzyon ve sürekli kendiliğinden yeniden alevlenme, Şekil 1. 3. Oksijen kor halindeki maddenin yüzeyinde.....	6
Şekil 1.4. Yanma Olayının Gelişimi.	6
Şekil 1.5. Bir alevdeki gaz ve yanma bölgelerinin şematik gösterilmesi [5].....	7
Şekil 1.6. Şişen fosfor bileşikler	28
Şekil 2.1. Test tezgahının şeması	58
Şekil 2.2. Deneyde kullanılan ahşap yongaların resmi	59
Şekil 2.3. Ahşap yongaların yanma resmi.....	60
Şekil 2.4. Retardant ilaveli ahşap yongaların yanma resmi	60
Şekil 3.1. Yanma testinden örnekler.	67
Şekil 3.2. Ahşap yongaların deneyden önceki ve sonraki kütleleri	68
Şekil 3.3. Ahşap levhalardaki kütle kaybı.....	68

GİRİŞ

Yanma bir tür kimyasal tepkime olup başlaması ve devamı için üç temel bileşenin bir arada olması gerekir; yanıcı madde, yakıcı madde (oksijen) ve ısı. Bunlardan herhangi birinin ortamdaki uzaklaştırılması ya da tükenmesi yanmayı engelleyecek veya var olan yanmayı durduracaktır. Ateşi kontrol altına alabilmeyi öğrenme, insanlık tarihinin en önemli dönüm noktalarından biri olarak kabul edilir. Ateş ve ondan elde ettiği ısı sayesinde insanlar yiyecek hazırlamadan metallerin eldesi ve işlenmesine kadar sayısız alanda yararlanmışlardır.

Yangınların neden olduğu can ve mal kayıpları rakamlarla kolay belirtilemeyecek kadar büyüktür. Yanma, gerçekleşmesi için belirli şartların gerekli olduğu kimyasal bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun yönünü ve şiddetini kontrol eden faktörlerin belirlenmesi mümkündür. Başlamış bir yanma prosesinin durdurulması, üzerinde çok çalışılmış bir konu olup bu çalışmalara istinaden yangın söndürme yöntemleri geliştirilmiştir. Yangını söndürmekle onun vereceği zarar azaltılmış olur. Üzerinde öncelikle çalışılması gereken bir konu ise var olan malzeme veya yapıların yanmaya karşı direncini artıracak kimyasal maddeler geliştirmektir. Bu konudaki gelişmeler sonucunda yangınların verebileceği zararları azaltmak veya önlemek, o zararları onarmaktan çok daha kolay olacaktır.

Yanma potansiyeli olan maddelerin yanmaya karşı direncini artıracak dizayn ve bileşimler kullanmak yangınları önlemek veya geciktirmek için uygulanabilecek bir yaklaşımdır. Fakat bu her zaman uygulanabilir veya pratik olmayabilir. Bir başka yaklaşım da var olan yanabilir maddelerin yanmaya karşı direncini artırmaktır. Örneğin, bu maddelerin üzeri onların havayla yani oksijenle temasını kesecek koruyucu bir tabaka ile kaplamak gibi.

Bu tez çalışmasında yanmaya karşı direnç artırma potansiyeli olan kimyasal maddelerin teorik ve deneysel olarak araştırılması amaçlanmıştır. Literatürde yanmaya karşı direnç artırma potansiyeli olan birçok kimyasal madde bulunmaktadır. Bu maddelere mono ve

diamonyum fosfatlar, amonyum sülfat, amonyum sülfomat ve borik asit karışımları örnek olarak verilebilir. Ayrıca bor bileşiklerinin yanma direnci oluşturduğu ve retardant olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çalışmanın deneysel kısmında retardant olarak kullanılan bazı bileşikler temin edilmiş, bazıları ise laboratuvarında yeniden sentezlenmiş ve farklı oranlarda karışımlar oluşturulmuştur. Ayrıca patentsel değere sahip ve içeriğinde bazı bor bileşiklerinin farklı oranlarda yer aldığı polimerik yapıda yeni bir karışımda yanma deneylerinde kullanılmış sonuçlar grafiksel olarak sunulmuştur.

Çalışmanın akış düzeni; yanma reaksiyonunun teorik olarak çalışılması, yangın önleme potansiyeli olan kimyasal maddelerin literatür taramasıyla belirlenmesi, literatürde bulunan kimyasal maddelerin belirli yanıcı maddelerin yapısına karıştırılması, içine emdirilmesi ve üzerine kaplanmasının yanmayı önleme veya geciktirmede etkisinin deneysel olarak belirlenmesi ile sonuçların birleştirilerek değerlendirilmesi şeklinde olmuştur.

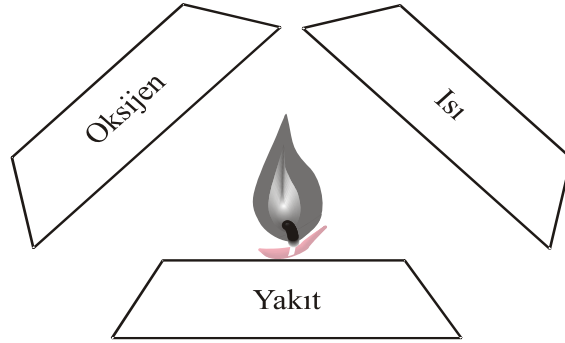
Literatürün, teorik ve deneysel çalışmalarla birleştirilmesiyle maddelerin yanmaya karşı direncinin artırılmasını sağlayacak kimyasal maddeler konusunun daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunulması umulmaktadır.

1. BÖLÜM

YANMA KİMYASI, ALEV GECİKTİRİCİLER VE TEST YÖNTEMLERİ

1.1. Yanma

Yanma genellikle kimyasal bir olay olarak tanımlanır. Esası; yanıcı maddenin ısı yardımı ile oksijenle birleşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal olaydır. Bir maddenin yanabilmesi için %14 tercihen %18' in üzerinde oksijen içermesi gerekir. Normal şartlar altında havadaki oksijen oranı; %21' dir. Bu yanma tepkimeleri için çok uygun bir değerdir [1].



Şekil 1.1. Yanma Üçgeni

Yanmanın olabilmesi için aşağıdaki unsurların her madde için uygun koşullarda bir arada bulunması gerekir.

- Yanıcı Madde
- Oksijen
- Isı Enerjisi
- Zincirleme Kimyasal Reaksiyon

Bu dört unsura yangın dörtlüsü denir [2] . Bu şartların sağlanmasının yanı sıra bir yanıcı maddenin yanabilmesi için hava ile belirli bir oranda karışması gerekmektedir. Bu oran bir aralık değeri ifade eder ve her yakıt için farklı değerler söz konusudur. Bir yanıcı maddenin hava içinde yanabileceği en alt sınıra LEL (Lower Explosion Limit) – APS (Alt Patlama Sınırı); hava içinde yanmasını sürdürebileceği en üst sınıra ise UEL (Upper Explosion Limit) – ÜPS (Üst Patlama Sınırı) adı verilir. Tablo 1.1 ve 1.2’de bazı yanıcı maddelerin alt ve üst yanma limitleri verilmiştir [3]. Yanma olayı iki şekilde meydana gelir.

A. Alevli Yanma: Her bir kenarı diğer üçü ile bağlantılı olan bir dikdörtgen ile ifade edilebilir. Her bir kenar yanma için önemli dört unsurdan birini ifade eder. Bunlar; yakıt, sıcaklık, oksijen ve önlenemeyen zincirleme reaksiyonudur.

B. Alevsiz (Kor Halinde) Yanma: Her bir kenarı diğer ikisi ile bağlantılı olan bir üçgen ile ifade edilebilir. Kenarlar alevsiz yanma için gereken üç unsuru belirtir. Yakıt, sıcaklık ve oksijendir.

Alevli ve alevsiz yanma birbirinden tamamen ayrılamaz. Bir arada veya ayrı ayrı meydana gelebilir. Yanıcı sıvı ve gazlar sadece alevle yanar. Birçok plastikler yanmadan önce erir. Katı ve sıvılarda önce buharlaşma olur. Bu olayı izleyen oksijen difüzyonundan sonra alevli yanma meydana gelir. Katı maddeler gazlaştıktan sonra alevle veya kor halinde yanarlar. Gazlar ise oksidasyon için gerekli aktivasyon enerjisine sahip olduktan sonra tutuşurlar. Alevli ve alevsiz yanmanın bir arada görüldüğü yangınlar;

- Karbonlu katı yakıtlar (kömür)
- Karbon hidrat içeren katı yakıtlar (nişasta, şeker)
- Tahta, saman vb. gibi yakıtlar (selüloz/lignin vb. bitkisel esaslı maddeler)
- Erimeyen ısıya dayanıklı plastikler

Bu maddelerde yanmanın ilk aşamaları alevli yanma ile başlar ve yüzey yanmasına doğru yavaş bir geçiş meydana gelmesinden dolayı her iki yanma bir arada yürür. Yüzey yanması (kor alevli yanma) alevli yanma sona erdikten sonra da devam eder. Sadece yüzey yanmasının görüldüğü yanıcı maddeler;

- Saf karbon
- Kolay oksitlenen ametaller; Sn-P
- Kolay oksitlenen metaller; Mg, Al, Zr, Ur, Na, K vb.

Alevli ve korlu yanma, söndürme işlemlerinde karşılaşılan iki önemli tiptir.

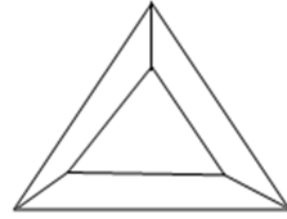
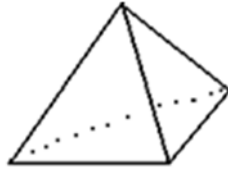
Alevli yanmada yangın kontrolü için dört parametre vardır.

- Isı
- Yanıcı madde
- Oksijen
- Zincirleme reaksiyonlar

Yanma denen kimyasal süreçlerin başlaması çoğunlukla ısı, ışık veya kıvılcım gibi nedenler etkisiyle olur. Yanıcı madde kendisine özgü tutuşma sıcaklığına ve çevre basıncına yaklaştığında yanma tepkimeli başlar. Yanma esnasında temelde gaz halindeki yanıcı maddelerin etkili olmaları nedeniyle katı ve akışkan maddeler önce ısısız değişime uğrarlar. Yanma işlemi tutuşma noktasından bitişikteki gaz karışımı katmanına doğru yayılır. Yanan bu katmanın her noktası bitişikteki katmanı tutuşturucu işlev görür ve bu durumun böyle sürmesiyle yanma çevreyi sarar [4].

Yanma esnasında sadece gaz halindeki yanıcı maddelerin etkili olmaları nedeniyle katı ve akıcı maddeler önce ısısız değişime uğrarlar. Yanma olayının gelişimi aşağıdaki şemada gösterilmiştir.

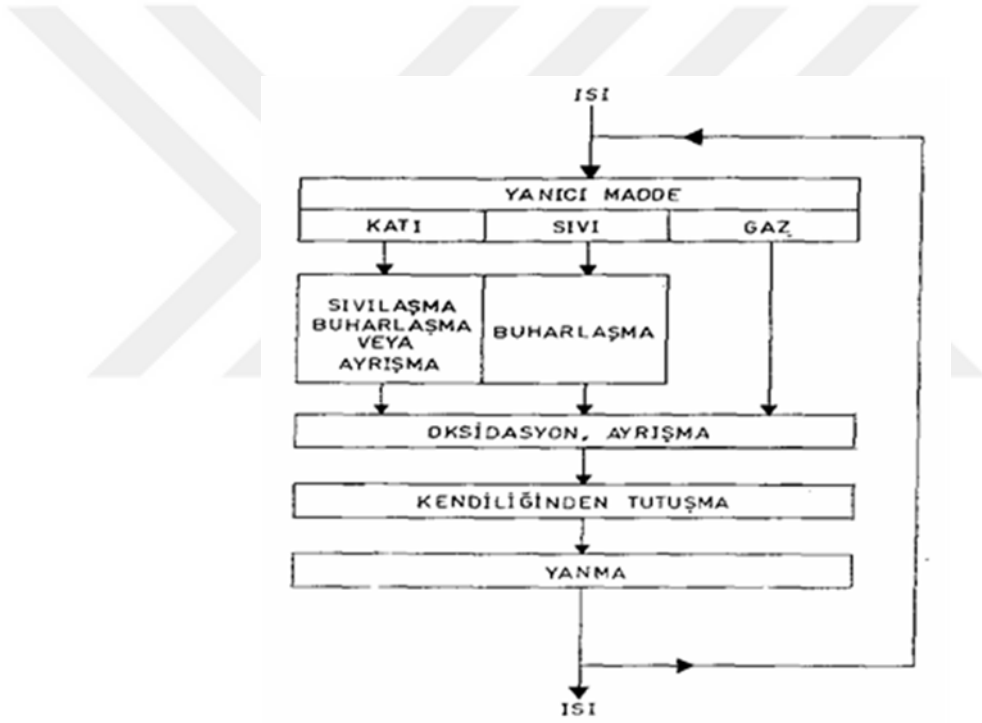
Yüzey yanmasında ise yangın kontrolü için üç parametre vardır; Isı, Oksijen ve Yanıcı Madde



a) Zincirleme olayının durdurulamayan reaksiyonu b) Zincir reaksiyonu yok

Şekil 1. 2. Alevlenme sıcaklığında difüzyon ve sürekli kendiliğinden yeniden alevlenme,

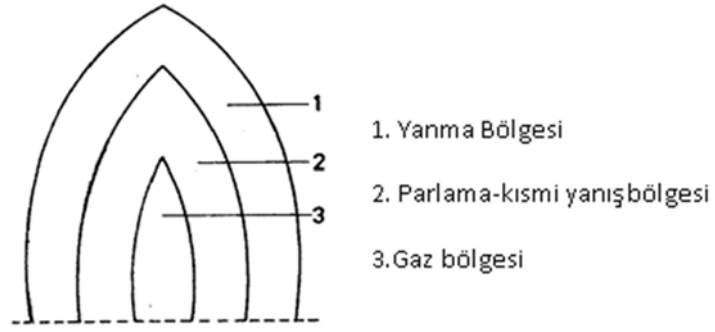
Şekil 1. 3. Oksijen kor halindeki maddenin yüzeyinde.



Şekil 1.4. Yanma Olayının Gelişimi.

Tepkimeye giren maddelerin toplam ısı enerjileri ile ortaya çıkan ürünlerin toplam ısı enerjileri arasında dengeye ulaşıldığında yanma sona erer.

Yanma esnasında görülen alevin oksijen alan dış yüzeyi parlayan ışık saçan gaz akımıdır. Bu yanma bölgesinin altında tam bir yanma olmayan parıldama bölgesi ve çekirdekte ise halen yanmaya girmemiş yanıcı gazlar mevcuttur.



Şekil 1.5. Bir alevdeki gaz ve yanma bölgelerinin şematik gösterilmesi [5].

1.2. Yanma Özellikleri ve Alev Türleri

1.2.1. Kontrollü Yanma ve Patlama

Alev birbirinden tümüyle farklı iki değişik mekanizmaya göre ilerler. Eğer alevin iletimi şok dalgalarıyla oluyorsa buna patlama (ekplazyon-detanasyon) kondüksiyonla oluyorsa kontrollü yanma (deflagrasyon) adı verilir [3].

1.2.2. Homojen ve Heterojen Yanma

Yakıt ve oksijen yanma reaksiyonu sırasında aynı fazda ise homojen değişik fazda ise heterojen yanmadır. Kömürün yanması heterojen yanmaya örnek olarak verilebilir. Homojen yanma sırasında yakıt, gaz ya da üzerindeki alev alan kondüksiyon ve radyasyonla gelen ısı tarafından buharlaştırılan bir sıvıdır. Doğalgaz veya alkol yanması örnek verilebilir [3].

1.2.3. Oksijen ya da Hava ile Yanma

Yakıt hava ya da oksijenle yanabilir. Saf oksijenle yapılan yanma sıcak, hızlı ve konsantredir. Özel alev işlemlerinde yüksek sıcaklık eldesi için kullanılır. Konvansiyonel ısıtmada yakıt havanın içindeki oksijen ile yakılır. Hava ile yanan alevin boyutları aynı debide yakıtın saf oksijenle yaptığı aleve göre daha büyüktür. Alev daha soğuk ve yaygındır. Aynı miktar yakıtın hava ya da saf oksijenle yanması aynı miktar ısıyı açığa çıkarır. Ancak saf oksijenle yanma sırasında ortamda azot bulunmadığı için açığa çıkan yanma ısı çok daha az sayıda yanma ısı arasında dağılır. Dolayısıyla alev ufak ve sıcak olur [3].

1.2.4. Ön Karışımli Difüzyon Alev ve Difüzyon Ailesi

Reaktif gazların önceden mükemmel bir şekilde karıştığı ortamda ortaya çıkan aleve ön karışımli alev, başlangıçta ayrı ayrı akan iki gazın ortak yüzünde meydana gelen reaksiyon sonucu gelişen aleve ise difüzyon alevi denir. Difüzyon alevinin en iyi örneği mum alevidir. Burada alev sıcaklığı yakıt kaynağı olan mumun buharlaşmasını sağlamakta buharlaşan parafinde çevredeki hava ile karışıkça yanmaktadır. [3]

1.2.5. Türbülanslı ve Laminer Alevler

Ön karışımli ya da difüzyon alevleri laminer veya türbülanslı olabilir. Laminer alevlerin sınırları veya bölgeleri belirlidir. Soğuk ve sıcak bölgeleri kesinlikle ayrılmıştır. Oldukça büyük hacimdedir. Mutfak ocaklarının alevleri laminerdir. Türbülanslı alevler daha dağınıktır. Alevin bir noktasında önemli bileşim ve sıcaklık oynamaları olur. Daha çok kazanlarda kullanımı tercih edilir. [3]

Tablo 1.1. Stokiyometrik hava yakıt karışımının patlaması veya yanması için ulaşması gereken minimum sıcaklık (tutuşma sıcaklığı) [3]

GAZ YAKIT	C_2H_2	H_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_4H_{10}
Sıcaklık (°C)	335	530	610	645	530	540	510	480

1.2.6. Tutuşma Sıcaklığı

Tutuşma sıcaklığı, hava-yakıt karışımlarının patlaması veya yanması için gereken minimum sıcaklıktır. Bu değerler her yakıt hava ve yakıt oranı için değişiktir. Tablo 2.1.de görüldüğü gibi moleköl yapısı en kararsız asetilenin tutuşma sıcaklığı en düşük, en kararlı olan metanın (doğalgaz) en yüksektir.

Tablo 1.2. Yakıtların kendiliğinden tutuşma ve teorik yanma sıcaklıkları (stokiyometrik karışımlar için) [6]

Yakıt	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı		Teorik Yanma Sıcaklığı	
	Hava (C°)	Oksijen (C°)	Hava (C°)	Oksijen (C°)
Hidrojen	570	560	2045	2780
Karbon monoksit	610	590	2000	2925
Metan	630	560	1880	2780
Etan	470	–	1900	2780
Propan	490	470	1925	2800
Bütan	420	280	1905	2900
Pentan	310	260	2020	2840
Etilen	490	485	1975	2850
Propen	460	–	1935	2860
Bütadien	420	335	–	–
Asetilen	305	295	2325	3050

1.2.7. Parlama Noktası

Parlama noktası parlayıcı sıvıların hava ile yanıcı bir karışım meydana getirerek buhar çıkardıkları en düşük sıcaklıktır. Bu noktada görülen alev ateş kaynağı uzaklaştırıldığında devam etmez.

1.2.8. Yanma Noktası

Yanma noktası, yanıcı hava-yakıt karışımının buharı veya gazlarının, parlama sonrası yanmaya devam edecekleri minimum sıcaklıktır. Yanma sıcaklığı, parlama sıcaklığından daha yüksektir.

1.2.9. Tutuşma-Patlama Limitleri

Hava ya da oksijen ile karışım oluşturan sıvı buharı veya gazların yanması için gerekli sıcaklık aralığıdır. Bu sınırların üstünde veya altında yanma ya da patlama olmaz.

Bir çok madde için tutuşma limitleri çeşitli kaynaklarda hazır tablolar halinde bulunmakla beraber bir gaz karışımı söz konusu olduğunda bu gaz karışımını oluşturan bileşenlerin konsantrasyonu ve tutuşma sınırları bilindiğinde bu karışımın alt ve üst sınırları Le Chatelier denkleminde göre hesaplanır (6).

- $ZK = 100 / (x_1/z_1 + x_2/z_2 + \dots)$
- X: Saf karışım içindeki bileşenin hacim yüzdesi
- Z: Üst veya alt tutuşma sınırıdır.

Tutuşma sınırını veren diğer bir ampirik ifade buhar fazındaki parafin karışımları ve doğal gaz için;

$$z_1 = \frac{8}{n} + 0,5 \quad \text{Alt sınır} \quad z_2 = \frac{63}{N} + 3,5 \quad \text{Üst sınır}$$

şeklinde. n genel formülü C_nH_{2n+2} den ortalama karbon atomu sayısıdır. Çeşitli bileşenler içeren doğal gaz için n yakıt gazı toplam hacmidir.

Tablo 1. 3. Bazı yakıtların hava ile tutuşma imkânları [7].

Madde.	Formül	APS (LEL)	ÜPS (UEL)	Madde	Formül	APS (LEL)	ÜPS (UEL)
Parafinli Hidrokarbonlar				Asitler			
Metan	CH ₄	5.00	15.00	Asetik asit	C ₂ H ₄ O ₂	5.40	—
Etan	C ₂ H ₆	3.00	12.50	Hidrosiyanik asit	HCN	5.60	40
Propan	C ₃ H ₈	2.12	9.35	Esterler			
Bütan	C ₄ H ₁₀	1.86	8.41	Metil formiyat	C ₂ H ₄ O ₂	5.05	22.70
İsobütan	C ₄ H ₁₀	1.80	8.44	Etil formiyat	C ₃ H ₆ O ₂	2.75	16.40
Pentan	C ₅ H ₁₂	1.40	7.80	Metil asetat	C ₃ H ₆ O ₂	3.15	15.60
İsopentan	C ₅ H ₁₂	1.32	7.60	Etil asetat	C ₄ H ₈ O ₂	2.18	11.40
2,2 dimetil propan	C ₅ H ₁₂	1.38	7.50	Propil asetat	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.77	8.00
Heksan	C ₆ H ₁₄	1.18	7.40	İsopropil asetat	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.78	7.80
Heptan	C ₇ H ₁₆	1.10	6.70	Butil asetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.39	7.55
2,3 Dimetilpentan	C ₇ H ₁₈	1.12	6.75	Amil asetat	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.10	—
Oktan	C ₈ H ₁₈	0.95	—	Hidrojen			
Nonan	C ₉ H ₂₀	0.83	—	Hidrojen	H ₂	4.00	74.20
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	0.77	5.35	Azotlu Maddeler			
Olefinler				Amonyak	NH ₃	15.50	27.06
Etilen	C ₂ H ₂	2.75	28.60	Siyanojen	C ₂ N ₂	6.60	42.60
Propilen	C ₃ H ₆	2.00	11.10	Piridin	C ₅ H ₅ N	1.81	12.40
Büten-1	C ₄ H ₈	1.65	9.95	Etil nitrat	C ₂ H ₅ NO ₃	3.80	—
Büten-2	C ₄ H ₈	1.75	9.70	Etil nitrit	C ₂ H ₅ NO ₂	3.01	50.00
Amilen	C ₅ H ₁₀	1.42	8.70	Oksitler			
Asetilenler				Karbon monooksit	CO	12.50	74.20
Asetilen	C ₂ H ₂	2.50	80	Etilen oksit	C ₂ H ₄ O	3.00	80.00
Aromatikler				Propilen oksit	C ₃ H ₆ O	2.00	22.00
Benzen	C ₆ H ₆	1.40	7.10	Dioksan	C ₄ H ₈ O ₂	1.97	22.25
Toluen	C ₇ H ₈	1.27	6.75	Dietil peroksit	C ₄ H ₁₀ O ₂	2.34	—
o-Ksilen	C ₈ H ₁₀	1.00	6.00	Sülfürler			
Siklik Hidrokarbonlar				Karbon disülfür	CS ₂	1.25	50.00
Siklopropan	C ₃ H ₆	2.40	10.40	Hidrojen sülfür	H ₂ S	4.30	45.50
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	1.26	7.75	Karbon oksisülfür	COS	11.90	28.50
Metilsikloheksan	C ₇ H ₁₄	1.15	—	Klorürler			
Terpenler				Metil klorür	CH ₃ Cl	8.25	18.79
Terpentin	C ₁₀ H ₁₄	0.80	—	Etil klorür	C ₂ H ₅ Cl	4.00	14.80

Alkoller				Propil klorür	C ₃ H ₇ Cl	2.60	11.10
Metil alkol	CH ₄ O	6.72	36.50	Butil klorür	C ₄ H ₉ Cl	1.85	10.10
Etil alkol	C ₂ H ₆ O	3.28	18.95	Isobutil klorür	C ₄ H ₉ Cl	2.05	8.75
Alil alkol	C ₃ H ₆ O	2.50	18.00	Alil klorür	C ₃ H ₅ Cl	3.28	11.15
n-Propil alkol	C ₃ H ₈ O	2.15	13.5	Vinil klorür	C ₂ H ₃ Cl	4.00	21.70
Isopropil alkol	C ₃ H ₈ O	2.02	11.80	Etilen diklorür	C ₂ H ₄ Cl ₂	6.20	15.00
n-Butil alkol	C ₄ H ₁₀ O	1.45	11.25	Propilen diklorür	C ₃ H ₆ Cl ₂	3.40	14.50
Isobutil alkol	C ₄ H ₁₀ O	1.68	—	Bromürler			
n-Amil alkol	C ₅ H ₁₂ O	1.19	—	Metil bromür	CH ₃ Br	13.50	14.50
Isoamil alkol	C ₅ H ₁₂ O	1.20	—	Etil bromür	C ₂ H ₅ Br	6.75	11.25
Aldehidler				Alil bromür	C ₃ H ₅ Br	4.36	7.25
Asetaldehid	C ₂ H ₄ O	3.97	57.00	Aminler			
Krotonik aldehid	C ₄ H ₈ O	2.12	15.50	Metil amin	CH ₅ N	4.95	20.75
Furfural	C ₅ H ₄ O ₃	2.10	—	Etil amin	C ₂ H ₇ N	3.55	13.95
Paraldehid	C ₅ H ₁₂ O ₃	1.30	—	Dimetil amin	C ₂ H ₇ N	2.80	14.40
Eterler				Propil amin	C ₃ H ₉ N	2.01	10.35
Metiletil eter	C ₃ H ₈ O	2.00	10.00	Dietil amin	C ₄ H ₁₁ N	1.77	10.10
Dietil eter	C ₄ H ₁₀ O	1.85	36.50	Trimetil amin	C ₃ H ₉ N	2.00	11.60
Divinil eter	C ₄ H ₆ O	1.70	27.00	Trietil amin	C ₆ H ₁₅ N	1.25	7.90
Ketonlar							
Aseton	C ₃ H ₆ O	2.55	12.80				
Metiletil keton	C ₄ H ₈ O	1.81	9.50				
Metilpropil keton	C ₅ H ₁₀ O	1.55	8.15				
Metilbutil keton	C ₆ H ₁₂ O	1.35	7.60				

Tablo 1. 4. Bazı yakıtların oksijenle tutuşma limitleri [7]

Bazı Yanıcı Gaz Ve Buharların Oksijendeki Tutuşma Limitleri							
Madde	Formül	APS (LEL)	ÜPS (UEL)	Madde	Formül	APS (LEL)	ÜPS (UEL)
Hidrojen	H ₂	4.65	93.90	Propilen	C ₃ H ₆	2.10	52.80
Döteryum	D ₂	5.00	95.00	Siklopropan	C ₃ H ₆	2.45	63.10
Karbonmonoksit	CO	15.50	93.90	Amonyak	NH ₃	13.50	79.00
Metan	CH ₄	5.40	59.20	Dietileter	C ₄ H ₁₀ O	2.10	82.00
Etan	C ₂ H ₆	4.10	59.50	Divinileter	C ₄ H ₆ O	1.85	85.50
Etilen	C ₂ H ₄	2.90	79.90				

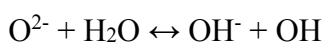
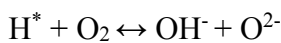
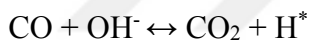
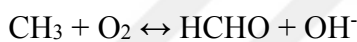
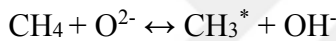
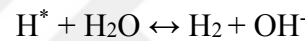
1.2.10. Patlama

Sürtme, darbe, vibrasyon, ısı ve ışık etkisi altında sabit olmayan katı, sıvı ve gaz maddelerin fiziksel genleşme veya kimyasal reaksiyon sonucu aniden genleşme ve

sıcaklık artışı meydana getirmelerine **PATLAMA** denir. Patlamalarda alev iletimi çok dalgalarıyla olur. Aynı zamanda gaz karışımı kimyasal bir reaksiyon ile yanar.

1.3. Alevde Kimyasal Reaksiyonlar

Yaygın polimerlerin çoğunluğu hidrokarbon esaslı olduğu için, yanan polimerlerin üzerindeki alevler genellikle hidrokarbon alevleridir [8]. Hidrokarbon alevlerinin yanma gazı fazı reaksiyonları bir miktar ayrıntılı olarak incelenmiştir [9] ve işlemlerin birçoğu nicel olarak tanımlanmış ve doğada ağırlıklı olarak serbest radikal olduğu gösterilmiştir. Metanın oksidasyonunda yer alan zincir reaksiyonların bir örneği, Reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir.



Hidrokarbonların tamamen oksidasyonu karmaşık bir dizi serbest radikal reaksiyonu içerir. Tüm hidrokarbon alevlerinde en önemli radikaller, H^+ , O^{2-} ve OH^- gibi basit türlerdir. Zincir dallanma reaksiyonları, bu radikallerin konsantrasyonunda üssel bir artışa yol açar. Çoğu organik polimerde ilk adımda üretilen büyük hidrokarbon radikalleri CH_3^* gibi daha küçük türler vermek üzere hızla parçalanır. Bu nedenle alev yayma türleri ilk yakıttan büyük ölçüde bağımsızdır. Başka bir deyişle, bir polimerin yanması, bir hidrokarbon alevi veren kimyasal bir reaksiyon olarak görülebilir. Kimyasal bileşim açısından farklı yanan organik polimerlerin üzerindeki alevler bir polimerden diğerine büyük ölçüde farklı değildir. Alev cephesine keyfi bir oranda yakıtın verildiği gaz halindeki alevlerin bulunduğu durumun aksine, yanan bir polimer kendi yakıtını oluşturur. Yoğunlaşmış fazdaki yakıt oluşumunu gaz fazındaki yakıt tüketimi takip ettiğinden sabit bir yanma durumunu sürdürmek için bu işlemlerin hızı dengede olmalıdır.

Her iki işlemin de hızlanması veya yavaşlaması, alevi çökertme veya söndürme eğiliminde olacaktır.[10]

1.3.1. Alevlenme Gecikmesi

Polimer malzemelerin günlük hayatımızdaki yoğun kullanımı, düşük ağırlıkta ve işlem kolaylığı açısından dikkat çekici özelliklerin kombinasyonlarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, polimerler çoğu zaman yanma sırasında aşındırıcı veya toksik gazların üretilmesi ve duman açığa çıkaran nispeten yüksek yanıcılıklarıyla da bilinir. Sonuç olarak, polimerlerin yangın geciktirici davranışını geliştirmek, kullanımlarını çoğu uygulamaya yaymak çok önemlidir. Halojenli katkı maddeleri gibi çeşitli alev geciktirici katkı maddeleri, çevre güvenlik gereklilikleri ve çevresel kısıtlamalar üzerinde kanıtlanmış veya şüpheli olumsuz etkileri nedeniyle ortadan kaldırılırken, polimerlerin yangına tepkisi ve yangına dayanıklılığı bakımından performansları gittikçe daha zorlayıcı olmaktadır. Bu zorluklar nedeniyle, polimer malzemeler için etkili ve çevre dostu yeşil alev geciktirici sistemler geliştirilmesi sağlanmıştır. Bilimsel ve teknik literatür, birincil olarak ayrışma modu ve istenen yangın güvenliği seviyesi ile ayrıca elde edilen sonuçların küresel performansına bağlı olarak, söz konusu polimerin kimyasal yapısına bağlı olan, polimer yangın dayanımını iyileştirmek için çok farklı ve etkili stratejiler içermektedir. Alev geciktirici malzemelerin geliştirilmesi ve yanma sırasında meydana gelen olayların anlaşılması, genellikle makro moleküler, fiziksel kimya, kütle ve ısı transfer fiziği, jeoloji vb. gibi çeşitli bilimsel uzmanlık alanları arasında yakın işbirliği gerektirir. [11]

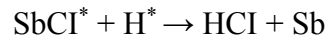
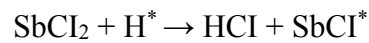
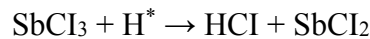
21. yüzyılda, doğal ve sentetik polimer malzemeler birçok alanda ve daha zorlu çevre koşullarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, can ve mal kaybına neden olan polimerik malzemelerin kullanımıyla ilgili yangın tehlikeleri, hükümetin denetleyici kurumları, tüketiciler ve üreticiler arasında önemli bir endişe kaynağıdır. Alev geciktiricilerin polimerlerin yanıcılığını ve duman veya toksik duman üretimini azaltmak için kullanılması, bu nedenle yeni malzemelerin geliştirilmesinde ve uygulanmasında önemli bir yer tutar. Alev geciktiricilere ihtiyaç duyulan başlıca pazarlar arasında, inşaat, elektrik ve elektronik bileşenler ve taşımacılık ile uğraşan endüstriler en büyük önemdedir. Örneğin, havacılık endüstrisinde, mühimmat miktarını arttırırken, ağırlıktan tasarruf etmek için güçlü bir ekonomik zorunluluğa cevap olarak metallerle yer değiştirmesi için

ileri bileşik malzemeler geliştirilir. Bununla birlikte, bu yeni malzemeler, termooksidatif stabilite, düşük yanıcılık ve yüksek sıcaklıklarda malzeme mukavemetinin tutulması, düşük korozyon ve daha iyi yorulma direnci, düşük takım maliyetleri ve nispeten imalat kolaylığı metallere rekabet edebilecek yapısal malzemeler için çok önemlidir. [12]

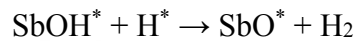
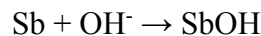
1.3.2. Alev Geciktirici Sinerji

Genel olarak, alev geciktirici katkı maddeleri, yangın ve yayılma riskini sınırlamak için kullanılır. Tutuşma süresini artırmak, polimerin kendiliğinden sönebilirliğini artırmak, yanma sırasında ısı tahliye oranını azaltmak ve yanıcı damlaların oluşumunu önlemek için polimer matrisine dahil edilirler. Yüksek yangın performansı seviyelerine ulaşmak için, farklı alev geciktirici etkenlerin kombinasyonuna dayanan bir alev geciktirici sistem geliştirmek gereklidir. Sinerjizm kavramı, alev geciktirici formülasyonları optimize etmek ve iki veya daha fazla katkı maddesinin karışım performansını arttırmak için kullanılır. Belirli bir özellik (P) için $x_A + y_B$ ($x + y = 1$) katkı maddelerinin bir karışımından kaynaklanan performans seviyesi, her birinin tekli etkilerinin doğrusal kombinasyonu ($x_{PA} + y_{PB}$) için tahmin edilenden daha büyük olduğunda, sinerjizm sağlanır. Katkı maddesi (PA ve PB) tersine, ters etkiler tespit edilebilir. Yukarıda tartışıldığı gibi, polimer alev geciktiriciliği, gazda veya yoğunlaştırılmış fazda gerçekleşen bir veya daha fazla kimyasal ve / veya fiziksel mekanizma yoluyla gerçekleştirilebilir. Sinerjik fenomenler, halojenli bir alev geciktirici tarafından bir gaz fazı etkisiyle birleştirilmiş bir fosforlu alev geciktirici tarafından kömür oluşumu gibi alev geciktirme mekanizmalarının bir kombinasyonu veya örneğin, aynı mekanizmayı kuvvetlendiren alev geciktirici maddelerin bir kombinasyonu ile elde edilebilir; her ikisi de yoğunlaştırılmış fazda etkiyen nanoksiller ve fosforlanmış alev geciktirici maddelerdir.

Örneğin, halojenli katkı maddelerinin gaz fazı alev geciktirici etkisi, antimon oksidin (Sb_2O_3) dahil edilmesi ile geliştirilebilir. Antimon oksit, halojenli alev geciktiricilerin oluşturduğu hidrasitler (HCl veya HBr) ile reaksiyona girerek, doğal hidrasitlerden çok daha ağır olan antimon oksihalidleri oluşturur ve böylece alev içinde kalma sürelerini uzatır. Tüm bu oksihalidler H^+ gibi radikallerin temizleyicileri olarak işlev gören $SbCl_3$ veya $SbBr_3$ 'ün oluşumuna yol açar.



Dahası, antimon oksit ve Sb, paralel bir oksidasyon mekanizmasıyla da reaksiyona girebilir ve radikallerin temizlenmesine katılabilir. [13]



Sinerjik etkiler ayrıca, halojen türlerinin gaz fazı etkisiyle fosfor bazlı bileşiklerin yoğunlaştırılmış faz etkisi ile birleştirilerek elde edilebilir. Böylece, geliştirilmiş yangın performansları, halojenli ve fosforlu alev geciktirici bileşiklerin karışımlarının kullanılmasıyla veya hem fosfor hem de halojen gruplarını içeren maddelerin moleküler yapılarına dahil edilmesiyle başarılabilir. Gerçekten de, fosfor halojenürler veya oksihalidler, hidrojen halojenürlerden (HX) daha iyi, mükemmel serbest radikal temizleyicilerdir ve P-X bağının C-X bağından daha zayıf olması nedeniyle daha fazla halojen bazlı radikal salgılayabilir. Ek olarak, fosfor halojenürlerde veya oksihalidlerde bulunan fosfor ayrıca koruyucu bir kömür tabakasının oluşumunu teşvik etmek için yoğunlaştırılmış fazda da hareket edebilir.

Bununla birlikte, toksikolojik ve çevresel kaygılar nedeniyle, halojen alev geciktirici katkı maddeleri şu anda aşamalı olarak değiştirilmekte ve en son araştırma eğilimleri çoğunlukla, bir araya getirildiklerinde yüksek verimlilik sağlayan geleneksel alev geciktirici katkı maddelerinin kombinasyonları ile birlikte yeni halojen içermeyen alev geciktirici sistemlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. [14]

Örneğin, fosforlu alev geciktiricilerle birleştirilmiş azotlu katkı maddelerinin kullanılması ilginç sinerjistik etkiler yaratabilir [15]. Fosfor-azot ara bileşiklerinin oluşumu, yerinde fosforik asit ve dolayısıyla polimer fosforilasyon üretimini hızlandırabilir. P – N bağları fosforilasyon işleminde P – O bağlarından daha reaktiftir. Yoğunlaştırılmış fazda fosforu korurlar ve daha yoğun kömür oluşumunu teşvik eden

çapraz bağlanmış bağlar oluştururlar. Fosfor-azot sinerjizmi genel bir fenomen değildir, ancak fosforun ve azot alev geciktiricilerin ve polimerin kimyasal yapısının doğasına bağlıdır.

Diğer sinerjizm türleri düşünülebilir. Örneğin, alev geciktirici etkisinin 400 °C'nin ötesinde korunması ve toplam dolgu doldurma hızının düşürülmesi için, metalik hidroksitlerin endotermik etkisi, diğer alev geciktirici sistemlerin kullanılmasıyla iyileştirilebilir. Metal boratlar ve özellikle çinko boratlar, poliolefin matrikslerde metal hidroksitlerin sinerjistik ajanı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. EVA (ağırlıkça %40 genel dolgu yüzdesinde ağırlıkça %8 vinil asetat) çinko borat ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$) ile %3 MDH'nin kısmi ikame edilmesi [16], LOI değerini % 38,5'ten %43'e yükseltir ve azalır koni kalorimetrisi ile kaydedilen en yüksek ısı salım hızı (HRR). Bu sistemde, MDH'nin termal ayrışması, çinko boratın ayrışmasını katalize ederek düşük sıcaklıkta bor oksit oluşturur. Daha sonra malzeme yüzeyinde bulunan MgO ile birlikte vitreuslu bir tabaka oluşur [16]. Ayrıca, her iki dolgunun kombinasyonu, yalnızca magnezyum dihidroksit ile oluşturulan kabuktan daha mekanik olarak dirençli olan genişletilmiş bir vitröz tabakanın oluşumuna karşılık gelen fiziksel bir etki tetikler. Oluşan koruyucu tabakanın fiziksel bariyer etkisi, üçlü sistemlerde magnezyum dihidroksit ve çinko boratlara lamel talk parçacıklarının eklenmesi ile iyileştirilebilir [17]. Küçük bir organomodifiye edilmiş montmorillonit fraksiyonunun ve talk ile magnezyum hidroksitin birlikte kullanılması, pHRR değerini önemli ölçüde azaltır ve yapışkan bir tortu oluşturur.

Sadece nano parçacıkların polimerindeki etki, gerekli standartları karşılamak için yeterli yangın dayanımı sağlamak için yetersizdir. Bununla birlikte, fosforlanmış bileşikler gibi diğer alev geciktirici sistemler ile ilişkileri potansiyel olarak çok ilginç bir yaklaşım olabilir. Son zamanlarda yapılan birkaç çalışma bu tür yöntemlere odaklandı. Örneğin, Laachachi ve diğerleri [18], nanometrik metalik oksitlerin (TiO_2 , Al_2O_3) alev geciktirici etkisini PMMA'da fosforlanmış alev geciktirici sistemler (amonyum polifosfatlar ve fosfinatlar) tarafından indüklenen kömür oluşumu ile birleştirildi. Exiantit OP930 (fosfinat) ticari ismi altında Clariant tarafından tedarik edilen alüminyum fosfinat durumunda, koni kalorimetre sonuçları, kısmi fosfinatın alümina nanopartiküller tarafından ikame edilmesinin, en yüksek HRR'de belirgin bir düşüşle sinerjistik etkileri arttırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, TiO_2 nanoparçacıkları ile önemli bir etki elde edilememiştir.

1.4. Yangın Önleme Yöntemleri ve Çalışma Prensipleri

Yangın önleyici veya geciktirici yöntemler; alevlenmeyi, tahrip derecesini ve kor halinde yanmayı önlemelidir. Ayrıca tutuşmayı geciktirmeli ve alev kaynağı yokluğunda ya da söndürme sonrası yanmayı engellemelidir. Yangından kaçma zamanını artırmak ve yangından ek korunma önlemleri almak için yangına dayanıklı eşyalar geliştirilmektedir. Diğer yandan ucuz, temini ve kullanımı kolay olması, etkisini uzun süre devam ettirip korozyon, üst yüzey işlemlerini bozma, direnç azalması ve çevrede zehirli etki oluşturma gibi yan etkilerin olmaması istenir.[19].

Yangın geciktiriciler (Fire Retardants) sentetik ve doğal polimerlere katıldığında polimer yangın geciktirici özellik kazanır. Bunlar yanma olayı başlamadan önce malzemeye düşük yanma hassasiyeti veya düşük yanma yayılımı özelliği sağlar. Bazı polimerler kararlı katı polimer yapısında olduğundan dolayı düşük yanıcılığa sahiptir. Fakat çok yüksek maliyetli polimerlerdir. Örneğin polimitler, polibenzimidazoller ve polietilkenonlar böyle polimerlerdir.

Yangın geciktirici sistemler, sentetik veya organik polimerlerde 5 şekilde rol oynar.

Gaz Seyreltme (Gas Dilution) : Bu yöntemde yanma esnasında çok fazla miktarda yanıcı olmayan gaz oluşturan katkı maddeleri kullanılır. Bu gazlar, yanma için gerekli oksijeni ve yanıcı gazları yanma için gereken seviyenin altında seyreltirler. Metal hidroksitler, metal tuzları ve bazı azot bileşikleri bu şekilde hareket eder.

Soğutma Yöntemi (Thermal Quenching) : Bu yöntemde yangın geciktiricinin bozunması endotermik olduğundan soğuma meydana gelir. Metal hidroksitler, metal tuzları ve azot bileşikleri yüzey ısısını düşürme ve yanma bileşikleri bu şekilde hareket eder.

Koruyucu Tabaka Oluşturma (Protective Coatings) : Bazı yanma geciktiriciler koruyucu sıvı tabaka veya yüzeyde kül (char) şeklinde bariyer oluşturur. Bu yakıtları tabaka; ateşten polimere gelen ısı transferini azaltır. Fosfor bileşikleri, melaminli köpük sistemleri (intumescent) ve diğer azot bileşikleri bu kategoriye girer.

Fiziksel Seyreltme (Physical Dilution) : Reaksiyona girmeyen dolgu maddeleri (inert fillers) (glass fibres ve microspheres) ve mineraller toz halinde yakıt içeriğini veya polimerin ısısal kapasitesini artırmak için kullanılır.

Kimyasal Bağlama (Chemical İnteraction) : Halojenler ve katı fosforlu yanma geciktiriciler kimyasal bağ yaparak yanmaya karşı direnç sağlar. Bu yanma geciktiriciler zincir yanma reaksiyonlarıyla yansımali olarak radikal türlere dönüşür.

Bu yöntemler tek başına veya bunların kombinasyonları halinde kullanılabilir. Yanma geciktiriciler olarak kullanılan kimyasallar; inorganik, mineral, halojen içerikli veya fosfor içerikli olabilir. Yanma geciktiriciler çok eski zamanlardan beri kullanılmıştır.

1.5. Yangın Geciktiricilerin Tarihsel Gelişimi

Yanma geciktiricilerin kullanımı çok eski tarihlere kadar uzanmaktadır. Mısırlılar M.Ö. 450 yıllarında ağaç malzemenin tutuşmasını belli oranda geciktiren Şap'ı (Alüminyum sülfat, şap adı verilen bir dizi çift tuz oluşturur. $MA[(SO_4)_2]_2H_2O$ veya H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; bu tuzlarda M, Li hariç Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(NH_4)^+$, Ag^+ veya Ti^{4+} gibi herhangi bir +1 yüklü iyon olabilir. Li^+ çok küçük olduğundan bu tür çift tuzlarda bulunmaz. Al^{3+} den başka Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Rh^{3+} , ve Ir^{3+} gibi M^{3+} türleri de çift sülfat tuzları oluştururlar.) [20] kullanmışlardır. Daha sonra bu çözelti M.Ö 83 yılında Piracus'un kuşatılmasında kulelerin yangına karşı korunması amacıyla kullanmışlardır. Benzer şekilde 4.yy.'da Aeneas yangına karşı dayanıklılığının artırılması amacıyla ağaç malzemenin sirke emperyesini tavsiye ettiği ve aynı işlemin daha sonra Romalılar tarafından kullanıldığı bildirilmektedir. [21]

Kumagai (1975), ağacın yanması üzerine fosforik asidin etkisini araştırmıştır. Yaptığı deneyler sonucunda H_3PO_4 konsantrasyonunun azalmasıyla O_2 sarfiyatının arttığını ancak CO'in tedrici olarak arttığını yanma sıcaklığındaki artmanın da CO'in CO_2 'ye dönüşmesiyle orantılı olduğunu tespit etmiştir. [22]

Uesugi (1981) çeşitli kimyasallarla işlem görmüş ağaç malzemedeki oluşan zehirli gazların belirlenmesine yönelik olarak çeşitli kimyasallarla değişik tür ağaçların emperyesini ve yanma deneylerini yaparak çıkan gazların zehirliliğini fareler üzerinde denemiştir. Buna göre amonyum bromür veya sodyum hidrür ile işlem gören örneklerde hayatta kalan fare

sayısı en az iki iken diamonyum fosfat veya boraks ve borik asidin bir karışımıyla işlem görmüş örneklerde bu sayı en fazla olarak belirlenmiştir. [23]

Shukla (1981) dışarıda kullanılan ağaç malzeme üzerine sürülen yangın geciktirici nitroselüloz boyaların hareketlerinin araştırılması amacıyla 10 x 0,8 x 0,8 boyutlarında değişik tür ağaç örnekleri yangın geciktirici amonyum fosfat, çinko klorür, borik asit, bakır sülfat ve sodyum dikromat çözeltisi ve boyadıktan sonra 48 saat süreyle akan su içinde yıkamıştır. Yaptığı yanma direnç testleri sonuçlarında yalnız başına boyalar yangın geciktiricilerin yıkanmasını önlemede etkisiz kalmalarına rağmen boyanmamış örneklerle karşılaştırıldığında yanmaya karşı bir miktar koruma sağladığı tespit edilmiştir. [24]

İnzhenerno (1983), sarıçam, Norveç ladini ve kayın odunu üzerine trikloretilfosfat esaslı yangın geciktiriciyi, fırça ile yüzeye sürmüş, yaptığı yanma deneyleri neticesinde trikloretilfosfat esaslı kimyasalın çam ve yumuşak yayvan yapraklı ağaç türleri için koruma sağladığını tespit etmiştir [25].

Lee (1984) farklı özgül kütlede olan akkavak örneklerini amonyum sülfat, mono amonyum fosfat, diamonyum fosfat ve alüminyum klorür ile 1:15:30:60 dakika ve 1:3:7 gün süreyle muamele etmiştir. 1800°C sıcaklıkta yaktıktan sonra örneklerin absorblanan kimyasal madde miktarına bağlı olarak kütle kaybı ve eğilme direnci değerlendirilmiştir. Buna göre absorblanan kimyasal madde miktarının artmasına bağlı olarak deney örneklerinde ağırlık kayıplarının azaldığını ve kopma modülünün arttığını mono amonyum fosfat ve alüminyum klorürde tespit etmiştir. Ağırlık kaybı ile kopma modülü arasında negatif bir bağıntı olduğunu ve bu ilişkinin alüminyum klorürde bariz bir şekilde görüldüğünü belirtmektedir [26].

Brenden (1986), duvarların ısı geçirme oranlarının tespitine yönelik olarak yalıtım için iç boşluğu olmayan, yük taşımayan iç duvarlara benzer şekilde duvarlar oluşturmuştur. Duvar elemanlarını ASTM-E-119-1981'e göre yanma deneylerine tabi tutmuştur. Deney sonucu olarak yangın geciktiricilerle empenye edilen ahşap duvarların ısı geçirme oranlarının düşük olduğunu ve tutuşma ateşine maruz kaldıktan 23 dakika sonra aktif ısı geçirgenliğine başladığının tespitini yapmıştır.[27]

Indrea (1987) Çam örneklerini 24-172 saat süreyle brom buharına tuttuktan sonra %8 sodyum silikat içerisinde tepkimesiz bromu nötrleştirmek için 24 saat süreyle daldırmıştır. 0-168 saat süreyle akan su içerisinde yıkamıştır. % 10 rutubete getirdiği deney örneklerinin yanma direncini “Yanma Borusu Deney Aletinde” belirlemiştir. Yanmanın başlamasından iki dakika sonra ağırlık kaybı, akkor halinde yanma süresi ve maksimum sıcaklığını kaydetmiştir. 96 saat brom su buharına tuttuktan sonra sodyum silikat içerisinde daldırdığı örneklerin ağırlık kaybını 2 dakika sonrasında yıkanmış örnekler için %24,6 ve yıkanmamış örnekler için %27 olarak tespit etmiştir. Ayrıca akkor halinde yanmayı bu şekilde en az ve maksimum sıcaklığı önemli derecede düşük olarak belirlemiştir. Brom buharına tutulmadan önce sodyum silikat ile ön hazırlık yaptığı örneklerde ağırlık kaybını yıkanmamış örnekler için %20,8 ve yıkanmış örnekler için %42,6 olarak belirlemiştir. 168 saat süreyle yalnız bromlandırma yapılan örneklerde en etkili sonucun alındığını belirtmektedir [28].

Yanenko (1988), yangın geciktiricilerle işlem görmüş ağaç örneklerinin yanmayla oluşan birleşik etkilerinin ve zehirliliğin değerlendirilmesi amacıyla 15 farklı yangın geciktirici ile emprenye edilen çam örneklerinin test işlemleri Sovyet standardı GOST 12.1.044-84’e göre yapmıştır. Termik bozunmayla oluşan gaz ürünlerinin etkisi ve ana bileşim maddesine katkısı, çıkan gaz ürünlerinin (CO, CO₂, HCN, H_x O_y) analizleriyle belirlemiştir. Yangın geciktirici işlemlere tabi tutulan malzemelerin zehirli gaz çıkarma oranlarının azaldığı, bu azalmanın daha fazla koruyucu boya katmanı içeren işlemlerde olduğunu belirlemiştir. CO çıkan gazların genel zehirlilik etkisine en büyük katkıyı sağladığı ve bu deneye göre CO ağaç malzemenin yanma ürünlerinin potansiyel tehlikelerini belirlemede temel etken olduğunu tespit etmiştir [29].

Lee (1989) yangın geciktiricilerle emprenye edilmiş kontrplağın yanma deneylerinde oksijen muhteviyatının belirlenmesine yönelik olarak yaptığı bir çalışmada 3,5 mm kalınlıkta 3 kat Meranti kontrplağını 5 farklı ticareti yangın geciktirici ile emprenyesini yaptıktan sonra basınç altında kurutmuştur. Daha sonra oksijen indisini (tutuşma alevini sağlayan minimum oksijen konsantrasyonu) Dixon ve Massey metoduna göre belirlemiştir. Amonyum sülfat için oksijen muhteviyatını %28,4 mono amonyum fosfat için %26,7, diamonyum fosfat için %43,4 boraks ve borik asit için %30,1 metalamin için %32,4 olarak tespit ederek diamonyum fosfatın en iyi yangın geciktirici olarak tavsiye edilebileceğini belirtmektedir. [30]

Baysal (1994) değişik oranlarda boraks - borik asit – stiren – metil meta akrilat – poli etilen glikol ve parafin çözeltilerini kullanarak kızılçam odununun yanmaya karşı direncini artırmada parafin - borik asit - boraks maddelerinin %15'lik çözeltilerinin en etkili olduğu bulunmuştur [31].

Sulu çözeltideki inorganik tuzların kullanımının eskiden çok fazla etkisi yoktu veya hidrofobik malzemeler ile kullanımları çok azdı bu nedenle sentetik polimerlerin icadı yaygın geciktiriciler için özel bir öneme sahiptir. Modern teknolojiyle birlikte yangın geciktiricilere uyumlu polimerlerde geliştirilmiştir. 2. Dünya Savaşı'nın çıkmasıyla askeriye tarafından yanmaz çadır bezi üretiminde klorlu parafinlerle metal oksit çözeltisi (Sb_2O_3 duman bastırıcı) yapışkan bir reçineyle birlikte kullanılarak yapılmıştır. Savaşın sonra termoplastik reçinelerde yapılmıştır [32].

Uzun yıllardan beri insanoğlu yangının zararlı etkilerinden korunmaya çalışmaktadır. Bunun içinde çeşitli araştırmalar yapmaktadırlar. Bunu sonucunda parafin – boraks – borik asidin %15'lik çözeltisi, diamonyum fosfat, trikloretil fosfat, esaslı kimyasalların yanmayı geciktirdikleri bulunmuştur. Ancak yoğunlukla boraks ve borik asidin kullanıldığı ve araştırıldığı gözlenmektedir.

1.6. Alev Geciktiriciler

Alev geciktiriciler; plastikler, tekstil ürünleri, köpükler, kereste gibi malzemelere eklenebilecek veya bir işlem olarak uygulanabilecek katkı maddeleridir. Alternatif olarak, üretim sürecinde bazı plastik malzemelerin kimyasal bir modifikasyonu olarak kullanılabilirler. Her durumda, etkili yangın güvenliği, yalnızca işlenecek malzemeye özel olarak uyarlanmış alev geciktiriciler uygun şekilde kullanılırsa sağlanacaktır. Etkileri, tutuşmaya karşı daha fazla direnç sağlayarak yangın başlama şansını azaltmaktır. Ateşleme meydana gelse bile, alev geciktiriciler, alevin yayılmasını geciktirecek ve yangının söndürülebileceği veya bir kaçış yapılabileceği zamanın erken evrelerinde ekstra zaman sağlayacak şekilde hareket edecektir. Alev geciktiriciler, yangınların başlamasını veya yayılmasını önlemeye yardımcı olarak can ve mal tasarrufu sağlar ve çevreyi korur.

Modern dünyadaki potansiyel yanıcı maddelerin çoğunun, tutuşmalarını zorlaştırmak ve yangının yayılmasını önemli ölçüde azaltmak için özel katkı maddeleri ile işlenmesi

mümkündür. Alev geciktiricilerin kullanımı, yangın güvenliğinde, can kurtarmada, yaralanma ve mal hasarını önleme konusunda önemli bir rol oynamaktadır. 2002 yılında alev geciktirici katkı maddelerinin genel tüketim yüzdeleri Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5. ABD ve Batı Avrupa'da alev geciktiricilerin kullanımı [33]

Flame Retardants	USA	West Europe
Consumption Percentage (%)		
Al(OH) ₃	39	47
Bromine Based	27	13
Phosphorus Based	12	23
Chlorine Based	11	3
Antimony Oxides	8	7
Mg(OH) ₂	1	2
Zinc Borates	2	5

1.7. Alev Geciktirici Katkılar

İmalat açısından bakıldığında, alev geciktirici katkı maddelerinin kullanılması şüphesiz bir polimeri daha az yanıcı hale getirmenin en kolay yoludur. İki ana katkı maddesi türü vardır: reaktif alev geciktiriciler ve katkı maddeli alev geciktiriciler [34]. Reaktif alev geciktiriciler, bir dereceye kadar alev geciktirmesi sağladığı bilinen heteroatomlar içeren bileşiklerdir ve kimyasal olarak polimer molekülünün içine yerleştirilirler. Alternatif olarak katkı maddeli alev geciktirici, mevcut polimerlerle fiziksel olarak karıştırılabilir. Bu durumda bileşikler polimerler ile kimyasal olarak reaksiyona girmezler. Günümüzde en bol kullanılan alev geciktiriciler, büyük ölçüde altı elemente dayanır: bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve brom ek olarak, azot ve silikon bir dereceye kadar alev geciktirmesi sağlayabilir. Diğer elementler ve bunların bileşiklerinin daha az etkili olduğu kanıtlanmıştır. Alev geciktiricilerin kombinasyonları çoğu zaman sinerjik veya antagonistik etkilere sahiptir. Bazen polimer omurgasında zaten mevcut olan bir heteroatom bir alev geciktirici ile etkileşime girebilir ve böylece sinerjizm veya antagonizm sergiler.

Her ne kadar ilave alev geciktiriciler polimerlerde yaygın olarak kullanılsa da; zayıf uyumluluk, polimerlerin özelliklerinde yüksek uçuculuk etkisi, karbon monoksit (CO) ve duman üretiminin artması gibi bazı sınırlamalar vardır [35].

Alev geciktirici katkı maddeleri, yoğunlaştırılmış fazda veya gaz fazında çeşitli mekanizmalarla hareket edebilir [36]. Yoğunlaşmış fazdaki serbest radikal, reaksiyonları sonlandırabilirler, ısı kapasiteleri nedeniyle ısı alıcıları gibi davranabilirler, gaz fazında yanıcı olmayan bir koruyucu kaplama veya yanıcı polimeri ısı ve oksidan kaynağından izole etmek ve alevi kesmek için bir kömür oluşturabilirler. Bununla birlikte, belirli bir katkı maddesine veya bir sınıf katkı maddesine tek bir etki tarzını kesin olarak atfetmek zordur. Çoğu alev geciktiricinin, çoğu zaman organik polimerlerin yapısına bağlı olarak, birkaç farklı mekanizma ile eşzamanlı olarak çalışabileceği görülmektedir.

1.7.1. İnorganik Hidroksit Alev Geciktiriciler

İnorganik hidroksitler, nispeten düşük maliyetleri, kullanım kolaylığı ve düşük toksiteleri nedeniyle çok önemli bir alev geciktirici sınıfıdır [36]. Alüminyum oksit trihidrat, polimerler için inorganik bir alev geciktirici olarak çok büyük miktarlarda kullanılır [37]. Normal olarak, önemli bir alev geciktirici etki elde etmek için büyük miktarlarda (ağırlıkça >% 50) polimerler içine sokulur. Bu ekleme, ayrışma için mevcut yanıcı maddelerin miktarını azaltır. Ayrışma sırasında, bu bileşik bir ısı emici görevi görür ve bu nedenle polimerin ayrışma sıcaklığına ulaşmasını geciktirir [38]. Isıtıldığında susuz alümin oluşturmak üzere ayrışır ve endotermik bir reaksiyon olan suyu serbest bırakır. Bu enerji tüketimi, ıyıyı substrattan çıkarabilir, substratın ayrışmasını yavaşlatabilir ve tutuşma sıcaklığının altında tutabilir. Ayrıca, buhar fazına salınan su, yanıcı gazların konsantrasyonunu seyreltir. Ayrışma sırasında ortaya çıkan oksit kalıntısı nispeten yüksek bir ısı kapasitesine sahiptir ve bu da alt tabakalara ısı transferini azaltabilmektedir. İnorganik hidroksitlerin kullanılmasının bir başka avantajı, yanma sırasında ortaya çıkan duman miktarını azaltabilmeleridir [39]. Düşük termal kararlılığından dolayı, alüminyum oksit trihidrat 200 ° C 'nin altında kullanılmalıdır. Diğer inorganik hidroksit ve hidroksi karbonatlar [40] alev geciktirici etkiye sahiptir. Örneğin, magnezyum hidroksit termal olarak daha karardır ve 300 ° C 'nin üstünde kullanılabilir.

1.7.2. Antimon Bileşikleri

Antimon trioksit direkt olarak yangını geciktirmez sadece destekleyici olarak kullanılır. Bu bileşikler organo klorür ve organo bromür ile birlikte kullanılmaktadır. Antimon oksit ve antimonatlar yüksek sıcaklıklarda halojen asitlerinin uçucu hale gelerek serbest kalmasına neden olurlar. Halojen asitleri antimon ile antimon halojen oksitleri veya antimon trihalojenleri vermek üzere reaksiyona girerler. Bunlarda yoğun fazda ateşin yayılmasını önlerler, kül oluşumunu artırarak yoğun fazda ateş ile yanan madde arasında fiziksel bariyer oluştururlar ve yanıcı gazların buharlaşmasını azaltırlar. Yangın esnasında sıcaklık etkisiyle antimon halojenürler ve antimon oksitler yeterli hacme gelindiğinde maddenin üzerini reaksiyona girmeyen gazların oluşturduğu bir gaz örtüsü ile kaplar. Dolayısıyla da oksijen teması kesilmiş ve yangının yayılması önlenmiş olur.

Bu kimyasal maddeler özetle yanma sıcaklığındaki kimyasal reaksiyonları değiştirir. Oksijen uçucu maddelerle birleşerek ortamdan uzaklaşmış olur. Oksijen yangın esnasında oluşan halojen ile antimonoksiklorür veya triklorürleri oluşturup halojenin gaz fazındaki oranını azaltır. Antimon triklorür yoğun faz üzerinde ağır bir duman tabakası oluşturarak ateş ile oksijen temasını keser dolayısıyla da ateş boğulmuş olur. Sıvı ve katı antimon triklorür partiküllerinin gaz fazında olduğu düşünülmektedir. Diğer antimon bileşikleri (Sb_2O_5) ilk başta katı koloidal olarak veya dağılmış toz halindedir

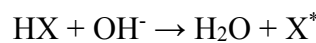
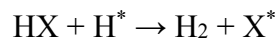
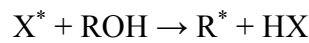
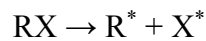
1.7.3. Halojenli Alev Geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktiriciler, plastik endüstrisindeki en büyük katkı maddesi gruplarından birini oluşturur. Reaktif alev geciktiriciler olarak, halojen içeren alkenler, siklo alkanlar ve stiren, karşılık gelen halojen olmayan monomerler ile doğrudan kopolimerize edilebilir. İlave alev geciktiriciler olarak, bu organik halojenli bileşikler en çok fosforlu bileşiklerle veya metal oksitlerle, özellikle antimon oksitle birlikte kullanılır. Halojen bileşiklerinin stabilitesi $F > Cl > Br > I$ olarak gider. İyot bileşikleri ticari olarak kullanılmak için yeterince kararlı değildir, oysa flor bileşikleri genellikle yararlı olmak için çok kararlıdır. Brom ve klor bileşikleri, en yaygın kullanılan halojen içeren alev geciktiricilerdir. Brom bileşikleri ağırlık bazında klor bileşimlerinden daha etkilidirler, ancak oldukça pahalıdırlar. Halojen içeren alev geciktiriciler, buhar fazında veya yoğun fazda çalışabilir [41]. Alev geciktiricinin etkisi, katkı maddesinin ve polimerin yapısına

bağlıdır. Genel olarak, halojenli bir alev geciktiricinin ısı ayrışması sonucu üretilen radikaller, hidrojen halojenür (HX) oluşturmak üzere polimer ile etkileşime girebilir. Hidrojen halojenürler, en aktif radikal R ve OR ile reaksiyona girerek alevde meydana gelen radikal yayılma reaksiyonlarını inhibe eder. Ayrıca aromatik bromlu bileşiklerin büyük miktarda kömür üretebileceği de belirtilmelidir. Halojen bileşikleri, alev geciktiricilerin kendi başlarına oldukça yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, etkinlikleri, bazen serbest radikal bir başlatıcı ve antimon trioksit ile önemli ölçüde artırılır. Antimon - halojen sistemleri, polimerlerin yanmasını hem gaz fazında hem de yoğun fazda hareket etme yetenekleriyle etkileyebilir. Halojenli bileşiklerin geri dönüştürülmesi veya toprağa doldurulması gereken tek kullanımlık atılabilir ürünlerde kullanılmasına karşı artan bir mevzuat olmasına rağmen, alev geciktirici pazarın en büyük payını elinde bulundurmaktadır.

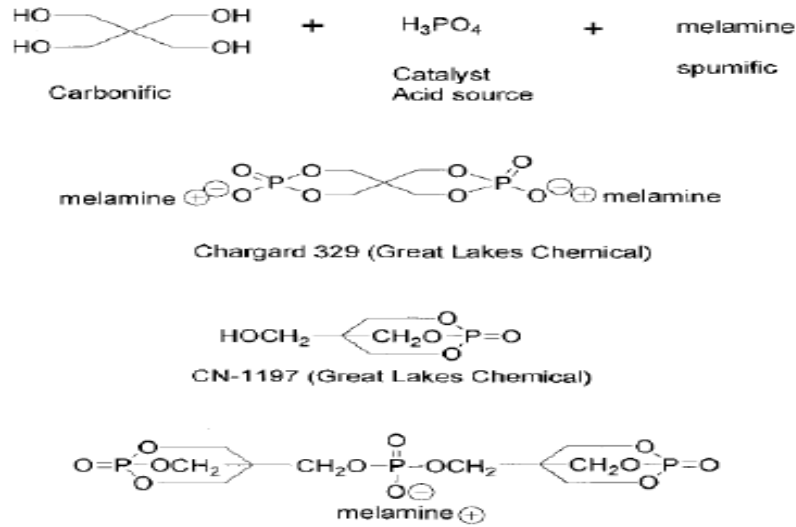
Halojenli alev geciktiricilerin etkinliği, halojen tipine bağlıdır. Flor ve iyot bazlı bileşikler kullanılmaz, çünkü polimer yanma işlemine müdahale etmezler. Florlu bileşikler çoğu polimerden termal olarak daha karardır ve aynı sıcaklık aralığında veya polimerlerin ayrışma sıcaklığının altında halojen radikalleri salmazlar. İyotlanmış bileşikler, çoğu ticari polimerden ve bununla birlikte polimer işleme sırasında serbest halojenli türlerden termal olarak daha az karardır. Brom ve klor, karbon atomları ile düşük bağlanma enerjileri nedeniyle, özellikle gaz fazında meydana gelen daha önce tartışılan serbest radikal mekanizma ile yanma işleminde kolaylıkla serbest bırakılabilir ve yer alabilir.

Yukarıda belirtildiği gibi, termal olarak indüklenen polimer ayrışması, gaz fazında bir kaskad zincir mekanizması ile yanmayı koruyan H ve OH gibi çok reaktif serbest radikal türlerini serbest bırakır. Halojenlenmiş alev geciktiriciler, bu türlerle reaksiyona girerek zincir ayrışmasını ve dolayısıyla polimerin yanmasını durdurabilir. Reaksiyonlar da görüldüğü gibi, RX alev geciktirici katkı maddesini (X'in Br veya Cl'yi gösterdiği) belirtir ve reaksiyonlarda inhibisyon adımı görülebilir.



1.7.4. Fosforlu Alev Geciktiriciler

Hem inorganik hem organik fosfor bileşikleri, birçok polimere alev geciktirici vermek için faydalıdır. Fosforlu alev geciktiriciler arasında elementel kırmızı fosfor, suda çözünür inorganik fosfatlar, çözünmez amonyum polifosfat, organofosfatlar, fosfonatlar, fosfin oksitler, kloroalifatik ve bromoaromatik fosfatlar [42] bulunmaktadır. Hem katkı maddesi hem de reaktif alev geciktiriciler ticari olarak temin edilebilir. Ek bileşikler, özellikle fosfatlar, selüloz gibi yüksek oranda hidroksile edilmiş polimerler için yaygın olarak kullanılır. En yaygın kullanılan reaktif alev geciktiriciler, poliüretan köpüklerde kullanılan fosfor içeren poliollerdir [43]. Diğer reaktif alev geciktiriciler vinil ve allil fosfonatları içerir [44]. Bu fosfor bileşiklerinin alev geciktirici mekanizmaları, alt tabakayı oksijen ve alevden korumak, kömürleşmeyi teşvik etmek ve genellikle halojenler için önerilen serbest radikal önleme için bir yüzey camının oluşumunu içerir. Fosfor için alev geciktirici mekanizma, fosfor bileşiğinin tipine ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Halojen veya azot içeren fosfor alev geciktiricilerin sıklıkla, ayrışmada fosfor halojenürleri, oksihalidleri veya P-N bağlarının oluşması nedeniyle sinerjistik davranış göstermediği belirtilmektedir [45, 46]. Son zamanlarda, yanma sırasında polimerik malzemelerin yüzeyinde köpüren bir kömür geliştirebilen şişen sistemlere ilgi artmaktadır. Amonyum polifosfat, dipentaeritritol ve melamin kombinasyonu en sık kullanılan şişen alev alıcı sistemdir [47]. Genel olarak, şişkinlik, bir poliöl gibi bir karbonlu (eski), bir fosfat gibi bir katalizör veya asit kaynağı ve bir azot kaynağı gibi bir spumifik (gaz jeneratörü) gerektirir. Mekanizma, fosfatın fosforik aside ayrışmasını, poliölün esterleşmesini ve ardından fosforik asidin ayrışmasını ve yenilenmesini içerir. Yüksek amonyak içerikli amonyum polifosfat, şekillendirme kömürünü gözenekli bir ürüne üfleme yardımcı olur. Yüzey kömürü substratı alev, ısı ve oksijenden izole eder. Ayrıca, tek bir moleküldeki üç gerekli işlevi de içeren bazı kendi kendine şişen bileşikler de vardır. Bu gibi şişen kaplamalar çevresel ve toksite sorunlarını giderebilir çünkü kaplamalar halojen içermez ve ayrışma gazları su ve amonyaktır.



Şekil 1.6. Şişen fosfor bileşikleri

1.7.5. Azot Esaslı Alev Geciktiriciler

Doğal polimerlerde azot mevcudiyeti, yün, ipek ve derinin nispeten düşük yanıcılığı ile gösterildiği gibi bir dereceye kadar alev geciktirici etki göstermektedir [48]. Azot içeren sentetik polimerler yanmaya o kadar dayanıklı değildir. Bazı polimerler için reaktif alev geciktiriciler olarak azot içeren organik bileşikler kullanılır. Bunlara triazinler, izosiyanatlar, üre, guanidin ve siyanürik asit türevleri dahildir [49]. Bu bileşiklerin bazıları, selülozik tekstillerin yanıcılığını azaltmak için, genellikle fosfor bileşikleriyle birlikte, ilave alev geciktiriciler olarak da kullanılır. İkinci durumda, azotun, fosforun polimere bağlanmasını güçlendirerek ciddi ölçüde etki ettiği görülmüştür, ancak etki mekanizmaları hakkında henüz hiçbir şey kesin değildir. Mümkün olan bir açıklama azot veya amonyağın salınmasının uçucu polimer ayrışma ürünlerini seyreltmesi ve dolayısıyla onları daha az yanıcı hale getirmesidir. Amonyum tuzları ve metal amin kompleksleri de, ahşap için amonyum fosfatlar gibi bazı uygulamalar için alev geciktiriciler olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [48].

Melamin, ağırlıkça % 67 azot atomu içeren 345 °C'ye kadar yüksek bir erime noktası ile karakterize edilen, termal olarak kararlı bir kristalli üründür. Melamin, yaklaşık 350°C'de süblime olur. Süblimasyon üzerine, sıcaklık düşürülerek önemli miktarda enerji emilir. Yüksek sıcaklıkta, melamin, oksijeni ve yanıcı gazları seyrelten ve termal olarak kararlı kondensatların oluşumuna yol açan amonyağın ortadan kaldırılmasıyla ayrışır.

Bu melamin ayrışma reaksiyonları, melamin volatilizasyon reaksiyonları ile rekabet eder ve melamin volatilizasyonunun engellenmesi durumunda daha belirgindir; koruyucu bir tabaka oluşturulması ile. Termal olarak kararlı kondensatların oluşumu, yoğunlaştırılmış fazda artıklar oluşturur ve alev geciktirici için de etkili olan endotermik işlemlerle sonuçlanır. Ek olarak, melamin, kuvvetli asitlerle termal olarak stabil tuzlar oluşturabilir: melamin siyanürat, melamin fosfat ve melamin pirofosfat. Melamin ve melamin tuzları, çeşitli alev geciktirici mekanizmalar ile karakterize edilir. Isıtmanın ardından, melamin bazlı tuzlar ayrışır ve yeniden düzenlenmiş melamin, temiz melamin gibi uçar, fakat melaminin büyük bir kısmı, saf melamin durumunda olduğundan daha fazla yoğunlaşmaya maruz kalır. Bu nedenle, yoğunlaştırılmış fazdaki tuzların etkisi, önemli ölçüde daha yüksektir.

Melamin fosfatın termal ayrışması, melamin ve fosforik asidin salınması ile melamin polifosfatın oluşumuna yol açar. Salınan fosforik asidin birçok polimeri fosforile ettiği (bir organik moleküle bir fosfat grubunun eklenmesi) ve fosfor bazlı alev geciktirici katkı maddelerine benzer bir alev geciktirici etki ürettiği bilinmektedir.

Melamin polifosfatın termal ayrışması, melamin salınımı ile birlikte, amonyum polifosfat oluşumuna yol açar. Bununla birlikte, gaz halindeki melamin, yoğunlaşma ürünlerinin oluşumu ile rekabet eder. Melaminin yoğunlaşmasına böylece polifosforik yapıların oluşumu eşlik eder. Melamin pirofosfat, termal ayrışma sırasında melamine dönüşür, ancak termal performansı melamin ve diğer tuzlarından farklıdır. Karbonlu yapıların oluşumu burada daha önemlidir ve etki şekli amonyum polifosfatinkine benzerdir.

1.7.6. Silikonlu Alev Geciktiriciler

Halojen veya fosfor yerine silisyum esaslı alev geciktiricilerin kullanılmasına yönelik yeni bir ilgi vardır [50]. Neredeyse tüm silikon biçimleri keşfedilmiştir. Silikonlar, silikalar, organosilanlar, silseskioksan ve silikatlar. Silisyum bazlı en yaygın alev geciktirici, poliorganosiloksan, özellikle polidimetilsiloksan (PDMS) formundadır. PDMS [51] ile çeşitli tipteki polikarbonat (PC) ve polieterimid (PEI) blok kopolimerlerinin yanıcılıkları önemli düşüşler göstermektedir. Polimer zincirlerinin dallarına silikon da eklenebilir [52]. Bazı durumlarda, silika ilavesi ayrıca malzemelerin yanıcılık özelliklerini de etkileyebilir [53]. Silikon bazlı bir koruyucu yüzey tabakasının

oluşumu, silikon ve silika sistemleri için alev dayanıklı bir mekanizma gibi görünmektedir. Polikarbosilan (PCS), polisilastiren (PSS) ve polisilseskioksan seramik polimerleri ayrıca çeşitli termoplastiklerle karıştırmak için kullanılır. Çalışmalar [54, 55], hepsinin etkili alev geciktirici olduğunu göstermektedir. En yüksek ısı bırakma oranını (HRR) ve ortalama HRR'yi düşürebilirler, ancak serbest bırakılan toplam ısı değişmeden kalır. Karışımlar için daha düşük HRR'nin birincil nedeni, azaltılmış kütle kaybı oranıdır; yani, yakıtın gaz fazına bırakılma oranı, seramik kömürün varlığı ile yavaşlar. Son zamanlarda, polimer katmanlı-silikat (kil) nanokompozitlerin yanıcılık özelliklerine büyük ilgi vardır. Konik kalorimetri verileri, düşük silikat kütle fraksiyonlu (% 3-5) interkalasyonlu ve delaminli nanokompozitler için hem tepe hem de ortalama ısı bırakma oranının önemli ölçüde azaldığını, ancak char veriminde çok az gelişme olduğunu göstermektedir. Polimer kil nanokompozitler, yüksek performanslı, katkı tipi bir alev geciktirici sistemin gereksinimlerini karşılayabilen malzemelerdir. Genel olarak, silikon bazlı alev geciktiriciler için koruyucu bir yüzey tabakası içeren yoğunlaştırılmış faz mekanizması önerilmektedir.

1.7.7. Bromlu Bileşikler

Bu bileşikler kütle ağırlığı 200 den çok büyük polimerlere kadar uzanan bromlu organik bileşiklerdir. Daima %50-85 oranında brom içerirler. Günümüzde kullanılan bromlu yangın geciktiricilerden en çok kullanılan tetrabrombisfenol A (TBBPA) daha sonra dekabromdifenol eter (DeBDE) gelmektedir. İkisi de aromatiktir. TBBPA'ya temel olarak devre tahtalarına yazmada kullanılan yangın geciktirici epoksi reçinelerinin üretimi sırasında reaktif olarak kullanılır. DeBDE bromlu bileşikler içinde hacimce ikinci sırada gelmesine rağmen katkı maddesi olarak bromlu bileşikler içinde hacimce en geniş kullanıma sahiptir.

Polistiren ABS'de termoplastiklerde, poliolefinlerde termosetlerde PVC'de ve elastomerlerde kullanılmaktadır. Tekstilde de fazlaca yer tutar. Hekzabromsiklodekan (HBCD) sikloalifatik yanma geciktiricilerin başlıcasıdır ve polistiren köpük tekstilde kullanılmaktadır.

1.7.8. Klorlu Bileşikler

Üç grupta toplanırlar; Sikloalifatik, Alifatik, Aromatik.

Klorlu parafınler alifatik klorlu yangın geciktiricilerin en geniş kısmını oluşturur. Bunlar plastik tekstil boya üretiminde kullanılmaktadır. Bis (heksaklorsiklopentadien) siklo oktan klorlu alifatik bir maddenin sahip olabileceği en iyi termal kararlılığa sahip bir yangın geciktiricidir. Gerçekte bu bileşik bazı durumlarda bromlu aromatiklerle karşılaştırılır. Çeşitli polimerlerde özellikle poliamitler, poliolefinlerde kullanılır. Aromatik klorlu yangın geciktiriciler yangın geciktirici polimerlerde kullanılmaktadır.

1.7.9. Organofosforlu Bileşikler

Plastik ve tekstilde kullanılan yangın geciktirilen temel bileşenleridir. Bunlar fosfor, fosfor - azot ve fosfor halojen bileşikleridir. Fosfat esterleri, halojensizlerle predominant fosforlu yangın geciktirici verir. Tekstilde fosforlu maddeler selüloza karşı dayanıklılık kazandırır. Bu tekstil yangın geciktiricileri azot veya / ve halojenleri içerir.

1.7.10. Polimerik Alev Geciktiriciler

Polimerik alev geciktiriciler, birçok avantaja sahip olmalarına rağmen, küçük molekülü emsallerinden daha az çalışılmıştır. Polimerik bir alev geciktiricinin eklenmesiyle, polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri daha az etkilenir. Ayrıca sistemdeki dışa yayılma ve bunun sonucu olarak çevresel kirlenme riskini önleyebilir. Polidibromostiren ve polifosfazenler, bu alev geciktiricilerin bazıları arasındadır [56, 57]. Geniş anlamda, yangına dayanıklı tüm polimerler, yangın geciktiriciliği arttırmak için diğer bazı polimerlerle harmanlanmak üzere polimerik alev geciktiriciler olarak kullanılabilir. Nitekim bu, polimer yanıcılığını bileşime göre ayarlamak için çok uygun bir yoldur.

1.7.11. Nanometrik Parçacıklar

Polimer matrislerde teke tek ele alındığında ve uygun şekilde dağıldığında nanometrik parçacıkların termal, mekanik veya yangına dayanıklılık gibi özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunduğu bilinmektedir. Polimer ve nano dolgu maddesi arasındaki ara yüzey alanı büyük ölçüde arttığından, yükleme hızında önemli bir azalma sağlarlar. Daha kesin

olarak, her bir nanoparçacık tipinin alev geciktiriciliğine olan katkısı değişebilir ve kesinlikle kimyasal yapısına ve geometrisine bağlıdır. Yaygın olarak araştırılan üç nanopartikülün alev geciktirici etkileri ve alev geciktirici mekanizmaları şunlardır:

- 2D nanopartiküller olarak adlandırılan bir nanometrik boyut ile karakterize edilen nanokiller (örneğin, montmorillonit: MMT) gibi tabakalı malzemeler;
- İki nanometrik boyutlu uzun yapılarla karakterize edilen ve 1D nanopartiküller olarak adlandırılan karbon nanotüpler ve sepiyolit gibi lifli malzemeler;
- Çokyüzlü oligosilseskioksan (POSS) ve üç nanometrik boyutla karakterize edilen ve bazen 0D nanopartiküller olarak adlandırılan küresel silika nanopartikülleri gibi partiküllü malzemeler.

1.7.12. Bor Bazlı Alev Geciktiriciler

Borat uygulamaları ilk olarak pamuğa, sonra yüne yoğun olarak uygulanırlardı. Borik asit ve boraks birlikte sıkça kullanılmaktadır [58]. Hidrasyon suyunun buharlaştırılmasında polimerler şişer ve yüzeyde polimerin kütlesini ısı kaynağından izole eden şişen bir kaplama oluşur. Kömür oluşumunun arttırılması, endotermik dehidrasyon işlemi ve gaz halindeki kırılma ürünlerinin salınan su ile seyreltilmesi, bor içeren katkı maddelerinin alev geciktirici nedenleri olabilir. Selüloz için dayanıklı katkı maddeleri olarak siklik borat esterler kullanılmış ve sert poliüretan köpüklere borik asit ve polioller eklenmiştir.

Bunlar arasında $2ZnO_3-B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ gibi çinko boratlar en sık kullanılanlardır. Endotermik ayrışmaları (503 kJ / kg) 290 ila $450 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında su, borik asit ve bor oksidi (B_2O_3) serbest bırakır. Oluşan B_2O_3 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yumuşar ve koruyucu cam bir tabaka oluşmasına yol açan $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde akar. Oksijen atomu içeren polimerler söz konusu olduğunda, borik asidin varlığı dehidrasyona neden olur ve bu da karbonlaşmış bir tabaka oluşmasına neden olur. Bu tabaka polimeri ısıdan ve oksijenden korur. Yanıcı gazların salınımı böylece azalır.

1.8. Yangın Geciktirici Kimyasal Maddelerin Çalışma Mekanizması

Yangın geciktirici maddeleri anlayabilmek için öncelikle yanma reaksiyonlarını anlamak gereklidir. Yanma olayı bir gaz fazı reaksiyonudur. Bu nedenle bir maddenin düzenli

yanması için gaz oluşmalıdır. Bir mumun erimesi sırasında kapiler hareketiyle fitiller ayrılır. Mumu 600-800 °C'da piroliz olarak yüzeyindeki hidrokarbon kısmı buharlaşır. Ateşin iç kısımlarında oksijen bulunmaz. Bazı hidrokarbonlar is (kurum) kokusu verir. Ateşin parlak bölgesinde su ve CO₂ ile CO'ye dönüşür. Piroliz gazlarının çoğu iç kısımlarına yayılmaya çalışan oksijeni ateşin dışına taşır, ekzotermik reaksiyonlardır. Dışarı ısı verir yanmayı devam ettirir. Balmumunu bozundurur ve eritir. Yeterli oksijen varsa mumun yanma ürünleri CO₂ ve H₂O'dur. Doğal ve sentetik polimerler ısıyla buluştuğunda tutuşur. Bu tutuşma kendiliğinden veya ateşle veya kıvılcımla meydana gelir. Eğer sıcaklık polimerin bozunması için yeterli sıcaklıktan fazla ise kendi kendine bir yanma zinciri kurulur. Bu yanma zinciri gaz fazını ve yoğun fazı oluşturur. Yanma geciktiriciler fazların birinde veya her ikisinde oluşan yanma zinciri fiziksel ve/veya kimyasal prosesin etkisiyle kırar. Kendi kendine oluşan yanma zincirini yarıda kesmenin birçok yolu vardır. Kullanılan metot ne olursa olsun polimere gelen ısı akışı durdurulmalı ve yakıtın yer değiştirmesi sağlanmalıdır.

Temel olarak polimerin yazıcılığında 4 proses vardır.

- Ön ısıtma (Preheating)
- Tutuşturma (ignition)
- Bozunma (decomposition)
- Yanma, tutuşma (combustion, propagation)

1. Ön ısıtma (Preheating) : Dış kaynaklar tarafından madde ısısının artmasıdır. Bu kaynaklar malzemenin buharlaşması ve erimenin görülemeyen ısısı malzemenin özel ısısı, malzemenin termal iletkenliği, tutuşma kaynağının termal yoğunluğu üzerinde bir oranda malzeme sıcaklığı artar. Yeterli ısınma yapıldığında maddedeki bağlar kırılmaya başlar, zayıflar ve orijinal özelliklerini kaybederek küçülür, büzülür. Bozunma oranı, bozunma için gerekli sıcaklık, dış sıcaklığın yoğunluğu bazı faktörlere bağlı olarak gaz yanma ürünlerinin türü oluşur. Yanıcı gazların konsantrasyonu, oksidasyonu durdurmaya yetecek seviyeye ulaşmaya kadar artar. Gaz ve oksijen yanında yanma karakteristiklerinin yanma sırasında 2 önemli değişkeni vardır.

Yanma sırası ve yanma kaynağının yer değişimi ile yeterli yanma oluşur ve bozunmanın devamı için madde geri ışın yayarsa yanma kendiliğinden artar. Yanma prosesi, ısı oluşum oranı, yzeye yapılan ısı transferi oranı, yzeye bglgesi ve bozunma oranı gibi değişkenlerle idare edilir. Yangının geciktirilmesi işlemi bu değişkenlerden birinin atılmasıyla başarılır. Bir yanma geciktirici yangını bastırmalı (suppress) ya da azaltmalıdır (inhibit). Yanma geciktiriciler yapılarına bağlı olarak katı, sıvı gaz fazında fiziksel ve/veya kimyasal rol oynayabilir. Bu yanma geciktiriciler ısınma sırasında, yanma, bozunma veya ateşin yayılması sırasında yangına özel bir evrede yangına mzdahale eder.

1.8.1. Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Fiziksel Yasası

Bazı alev geciktirici katkı maddelerinin endotermik ayrışması, ısı tüketiminde bir sıcaklık azalmasına neden olur. Bu, reaksiyon ortamının polimer yanma sıcaklığının altına kadar bir miktar soğutulmasını içerir. Bu kategoride, sırasıyla yaklaşık 200 ve 300°C 'de su buharını serbest bırakmaya başlayan hidratlanmış tri-alümin veya magnezyum hidroksitten söz edilebilir. Böyle işaretlenmiş bir endotermik reaksiyonun bir ısı emici olarak görev yaptığı bilinmektedir.

Alev geciktiriciler inert gazların (H₂O, CO₂, NH₃, vb.) oluşmasıyla ayrıştırıldığında, yanıcı gaz karışımı seyreltilir ve bu da reaktif konsantrasyonunu ve tutuşma olasılığını sınırlar. Ek olarak, bazı alev geciktirici katkı maddeleri, yanmanın meydana geldiği gaz halindeki faz ile termal bozulmanın geręekleřtięi katı faz arasında koruyucu bir katı veya gaz halinde tabaka oluşmasına yol açar. Böyle bir koruyucu tabaka yanıcı uçucu gazlar ve oksijen gibi maddelerin transferini sınırlar. Sonuç olarak, üretilen ayrışma gazlarının miktarı önemli ölçüde azalır. Ayrıca, yakıt gazları, yanma işleminin sürdürülmesini önleyen oksijenden fiziksel olarak ayrılabilir.

1.8.1.1. Alev Geciktirici Malzemelerde Su Oluşumu

Günümüzde kullanılan bazı alev geciktiriciler, yanma işlemini soğutarak etki ederler. Bu su oluşturucu malzemeler ayrışırken, işlemi soğutan suyu geliştirir ve endotermik doğa nedeniyle işlem sistemdeki enerjinin çoğunu emer. Dolayısıyla, üretilen ısı, yanma dölęüsünü devam ettirmek için polimere geri gönderilmez; bunun yerine suyu buhar

olarak yakmak için kullanır. Alüminyum trihidrat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, termoplastikler için en yaygın gelişen su alev geciktiricidir. Bu malzeme bozulmaya başladığında, ağırlığının yaklaşık %35'ini su olarak verir. Su buharının salınımına neden olan normal arıza sıcaklığı yaklaşık $180^\circ C$ ila $200^\circ C$ 'dir [58]. Bu bileşiğin ana avantajlarından bazıları nispeten ucuz olmasıdır; Ek toksik gazlar üretmez, aynı zamanda duman oluşumunu azaltır ve uçucu değildir. Bu malzemenin ana dezavantajları, önemli alev geciktirici yetenekler elde etmek için nispeten yüksek yükler gerektirmesidir. Aynı zamanda, daha yüksek erime sıcaklığı polimer formülasyonlarını işlerken bir problem olabilen düşük bir bozunma sıcaklığına sahiptir. Kullanımı, öncelikle yüksek yükleme seviyelerinden dolayı nihai ürünün uç özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Magnezyum hidroksit, $Mg(OH)_2$, yanma işlemini soğutmak için su oluşturarak, alüminyum trihidrat ile aynı şekilde çalışır. Bu bileşik, yaklaşık $340^\circ C$ sıcaklığa ulaşılan kadar ayrışmama avantajına sahiptir. Bu, $200^\circ C$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda işlenen daha geniş bir plastik yelpazesi için kullanımını açar. Bu malzeme ayrıştırıldığında, ağırlıkça% 31 oranında su verir. Yeterli alev geciktiriciliğe ulaşmak için nispeten% 40-60 aralığındaki yüksek yükler hala gereklidir [59].

1.8.1.2. Alev Geciktirici Malzemede Şişen Kaplama Oluşumu

Şişen sistemler, uygulandığı substratı alev sıcaklığından koruyan kömür benzeri bir köpük üreterek çalışır. Tarihsel olarak bu sistemler ahşapta ve alev geciktirici bir bileşik yardımı olmadan yanan plastik üzerinde kullanılmıştır. Birkaç yıl boyunca, bu tip sistemler plastikler için koruyucu kaplamalar olarak mevcut olmuştur. Son zamanlarda, plastiklerde alev geciktiriciler olarak kullanılmışlardır, Aslında sadece bir yüzey işleminden ziyade polimer formülasyonlarına dahil edilmektedirler. Şişen maddelerden kömür elde etmek için fosfor bazlı bileşikler kullanır. Onları kömür oluşturan fosforlu alev geciktirici sistemlerinden ayıran şey, polimerin omurgasında ihtiyaç duyulan oksijenin olmamasıdır. Oksijen katkı maddeleri [60] ile sağlanır. Tüm şişen sistemler için gerekli ana bileşenler aşağıdaki gibidir:

Bir asit kaynağı: En yaygın olanları borik, sülfürik veya fosforik asit gibi inorganik uçucu olmayan bir asidin tuzlarıdır. Amonyum fosfat gibi tuzlar, $150^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda fosforik asit verirler. Bu asit daha sonra karbonlu bileşiğin dehidrasyonu ile başlayan bir dizi olay başlatır.

- **Karbonik bileşikler:** Susuz kaldıklarında asit saldırısı nedeniyle kömür üreten bu polihidroksi bileşikleridir.
- **Üfleme etkenleri:** Kloroparafınler, melamin ve guanidin gibi malzemeler, şişen alev geciktiricinin bu yönü için yaygın olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıkların başlamasıyla bu bileşikler, HCl, NH₃ ve CO₂ gibi yanıcı olmayan miktarlarda gazları serbest bırakacaktır. Bu gazlar, iç plastik için koruyucu bir bariyer görevi gören iyi bir kömürleşmiş köpük tabakası sağlar.
- **Bağlayıcı:** Şişirici madde tarafından üretilen köpüğü örtmek için oluşturulan gazları salmamak için bir reçine bağlayıcı kullanılır. Bu malzeme sertleşmemeli, optimum etkiye sahip olması için biraz erimiş kalmalıdır.

1.8.2. Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kimyasal Yasası

Yangın sürecinin kimyasal modifikasyonu ile alev geciktiriciliği gaz halinde veya yoğunlaşmış fazda meydana gelebilir. Yanma işleminin serbest radikal mekanizması, gaz fazında tercihen belirli radikalleri (örneğin Cl ve Br) serbest bırakan alev geciktirici katkı maddelerinin dahil edilmesiyle durdurulabilir. Bu radikaller daha az reaktif ve hatta inert moleküller oluşturmak için yüksek oranda reaktif türlerle (H ve OH gibi) reaksiyona girebilir. Yanma reaksiyon yolunun bu modifikasyonu, reaksiyonun ekzotermiteinde belirgin bir düşüşe yol açar, sıcaklıkta bir düşüşe ve dolayısıyla üretilen yakıtta bir düşüşe yol açar.

Yoğunlaşmış fazda, alev geciktiriciler tarafından tetiklenen iki tip kimyasal reaksiyon mümkündür: ilk önce alev geciktiriciler, polimer zincirlerinin kopmasını hızlandırabilir. Bu durumda, polimer damlar ve böylece alev hareket bölgesinden uzaklaşır. Alternatif olarak, alev geciktirici, parçalayıcı polimer zincirlerinin kimyasal transformasyonu ile polimerin yüzeyinde karbonlanmış (belki de genişlemiş) veya camsı bir tabaka oluşumuna neden olabilir. Bu kömür veya vitrifiye tabakası, gaz fazı ve yoğunlaştırılmış faz arasında fiziksel bir yalıtkan katman görevi görür.

1.8.2.1. Kömür Oluşturan Reaksiyonlar

Halojenli alev geciktiriciler, öncelikle yanma bölgesinin gaz fazında hareket ederken, fosfor bazlı bileşikler, çoğunlukla bir kömür katmanı oluşturmak için yoğunlaştırılmış fazda çalışır. Etkili bir kömür katmanının özellikleri [61].

- ✓ Tutuşturması zor,
- ✓ Altındaki polimeri termal bozulmadan izole etmek,
- ✓ Oksijen erişimini ve bozunma ürünlerinin salınımını engellemek.

Fosfor esaslı sistemler en etkili kömürü oluşturan alev geciktiricilerdir ve iki ana kategoriye ayrılabilir. İki tip (i) organofosfor bileşikleri ve (ii) inorganik fosfor bileşikleridir. Organofosfor bileşikleri tipik olarak fosfat esterlerdir. Triaril fosfat esterleri, halojenli olmayan fosfat esterlerin en yaygın olanlarıdır. Bu triaril fosfatlar, genellikle termoplastiklerin mühendislik geciktirilmesinde alev almak için kullanılır. Plastik malzemeler için en yaygın kullanılan inorganik fosfor alev geciktiriciler, amonyum fosfatlar ve kırmızı fosfordur.

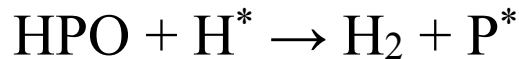
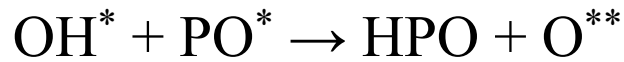
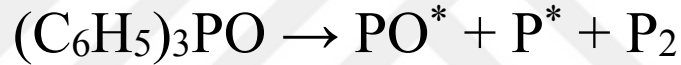
Bu alev geciktiricilerin yapısal omurgasında oksijen bulunan plastiklerle en etkili şekilde çalıştığı gösterilmiştir. Oksijen içeren polimerlerin örnekleri selüloz, polyesterler, asetaller ve poliüretanlardır. Poliolefinler gibi primer hidrokarbon yapıya sahip polimerlerde, diğer alev geciktirici katkı maddeleri ile birlikte fosfor bileşiklerinin bulunması yaygındır.

Fosforlu bileşiklerin temel mekanizması, yangın için yakıtı keserek polimer substratı koruyan bir kömürün oluşumudur. Bu, alev geciktirici bileşiğin alevlerden gelen ısının getirdiği bir ayrışma işlemi ile fosforik aside dönüştürülmesiyle gerçekleştirilir. Bu fosforik asit reaksiyonu yanan substrattan su çeker ve bu da kömürleşmesine neden olur. Bu kömür, iç plastiği oksijenden ve yangının radyant sıcaklığından koruyan camsı bir kaplamadan yapılmıştır [58].

Fosforlu yangın geciktiricilerin avantajları, işleme sırasında polimer formülasyonuna kolayca dahil edilir, uygun alev geciktiriciliği için gereken düşük konsantrasyonlar, ürünün fiziksel özellikleri üzerinde çok az etkisi vardır ve orta derecede düşük maliyetlerdir. Bu sistemlerin dezavantajları, bazı ortamlardaki malzemelerin higroskopik niteliği ve bazı organik materyallerin yanması halinde toksik gazların salınmasıdır

İnorganik ve organik fosfor bileşikleri, birçok polimer için alev geciktirici maddeler olarak faydalıdır. Hem katkı maddesi hem de reaktif alev geciktiriciler ticari olarak temin edilebilir.

Fosfor bileşiklerinin etki şekli birbirinden farklıdır ve katkı maddelerinin ve polimerlerin yapısına bağlıdır. Genel olarak, uçucu fosfor bileşikleri verimli gaz fazı inhibitörleridir. Bir örnek, trifenil fosfin oksittir. Bu bileşiğin 900°C'de buharlaşmaya maruz kaldığı bulunmuştur [62]. Trifenil fosfin oksit, polyester ile birlikte kullanıldığında, polimerin parçalanmasından önce fosfor bileşiğinin önemli bir kısmı kaybedilir [89]. Alev bölgesinde, trifenil fosfin oksit, PO, PO₂ ve P₂ gibi ara maddeleri vermek üzere ayrışır [62, 63], gaz fazı inhibisyonunun, radikal PO'nun rekombinasyonu katalize ettiği hidrojen radikallerinin imha edilmesini içerdiğini ileri sürmüştür (reaksiyonlar, M, üçüncü bir cisim, örnek, H₂O.N₂'dir).



Tablo 1.6. Alev geciktirici içeren tipik fosfatlar [47].

Tip	Alev Geciktiriciler	Polimer
İnorganik Katkı Maddeleri	Kırmızı Fosfor	Poliolenfinler, polistiren, Polyesterler, Epoksi
	Amonyum Fosfor	Selülozik, Akrilik
Organik Katkı Maddeleri	Trietil-Trioktil Fosfat	Selülozik, Polyesterler
	Trifenil Fosfat	Selülozikler, termoplastikler
	Difosfatlar	Poliüretan, Akrilikler, Epoksi
	Trifenil Fosfin Oksit	Polyester
	Tri (2,3-dibromopropil) Fosfat	Selülozik, akrilikler polistiren, poliüretanlar
Organik Reaktifler	Tetarakis Hidroksimetil Fosfonyum Tuzları	Selülozikler, termosetler
	Alil Fosfatlar ve Fosfonatlar	Poliolenfinler
	Oligomerik Vinil Fosfonatlar	Selülozik, polyester

1.8.2.2. Kimyasal Etkiler

Yanmayı önleyen en önemli kimyasal reaksiyonlar katı ve gaz fazlarında yer alır.

a. Gaz Fazı Reaksiyonları:

Gaz fazındaki yangının serbest reaksiyon zinciri yangın geciktirici maddeler tarafından yarıda kesilir. Böylece ekzotermik prosesler oluşur. Sistem sıcaklığı düşer. Yanıcı gazlar azdır ve sonuçta yangın söner.

b. Katı Faz Reaksiyonları:

Bu fazda iki tip reaksiyon vardır. Birincisinde yangın geciktirici polimer bozunur ve polimerin belirgin şekilde akması sağlanır, dolayısıyla ateşin etki alanı sınırlanır. Daha sonra da yangın geciktirici polimer yüzeyinde bir karbon tabakası oluşur. Bu olay polimerde çift bağlı olan yangın geciktiricinin dehidrasyon reaksiyonuyla olur. Bunlar karbonlu tabakayla çapraz bağlıdır. Yanmayı düşürme olayı ısı iletkenliği olan yüzey filmi ile olur ve sıcaklık oranı düşer. Yangın geciktirici yüksek sıcaklıkta bozunmalıdır. Sonuçta yangın önlenmiş olur.

Yangın geciktirici madde yanıcı gazları sınırlı miktarda tutar veya yüzeyde kül oluşumunu hızlandırır. Kül oluşumuyla ısı iletkenliği de azalacaktır. Yanıcı gazların daha düşük konsantrasyonda olmasıyla yangın sıcaklığı düşer ve yangın söner.

Fosfor katı fazda fosforik asit şeklinde veya yanıcı buharlaşabilen uçucu maddelerin serbest kalışını önleyerek küllenmeyi artırır. Bununla beraber bazı fosfor bileşikleri serbest radikalleriyle birlikte gaz fazında da rol oynayabilir. Halojenli ortamda antimon yoğun fazda fosforlar, gaz fazında da yanma için gerekli serbest radikaller halojenlerle birleşerek yangını önler.

Azot fosforla birlikte yangını önler veya poliamitler ve aminoplastlar kendiliğinden yanmayı geciktirirler. Brom ve klor serbest radikallerle gaz fazında reaksiyon verir.

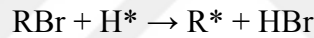
c. Yoğun Faz Reaksiyonları (Condensed Phase Mechanisms):

Yangın geciktirici olarak uçucu metallerin fosfor tuzları ve organofosfor bileşiklerinin tümü selüloz ve termoplastiklerde etkili olmaktadır. Yüzeyde kül oluşturur. Örneğin trifenilfosfat, trifenilfosfit ve trifenilfosfin eşit miktar fosfor içermesine rağmen selülozun karbon ve suya bozunmasını sağlayan formik fosfor asidi daha etkilidir. Fosfor

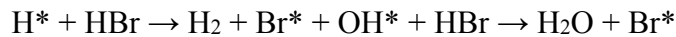
bileşiklerinin reaksiyonu selülozun önce fosforizasyonu ile başlar. Fosforik asit veya polifosforik asit oluşur. Fosforilize selüloz, su, fosforik asit ve benzeri selülozlar sonuçta kül olur. Bu kül tabakası ısıya gazlara fiziksel bir bariyer oluşturur. Kırılgan poliüretan köpüklerinin fosforlu madde reaksiyonlarında çok fazla kül oluşturduğu görülür.

d. Gaz Fazı Reaksiyonları:

Yoğun faza ek olarak fosforlu kimyasallar gaz fazına da geçebilirler. Trimetilfosfat uygulandığında, Sb_2O_3 gibi etki yaparak metan-oksijen yangını geciktirdiği görüldü. Yanma ürünlerini oluşturan mekanizmaların çoğu korozif ve toksiktir. Termoplastik maddelerin yangın geciktirme özelliğini düzenleyen bir mekanizmasının bu maddelerin erime noktalarından düşük olmasıdır. Ateş yüzeyindeki bu serbest radikallerin azalmasıyla yanıcı gaz oluşumu azalır, ısının etkisiyle peroksit ve hidroksit radikalleri okside olup hidrojen ve oksijen verir. Bazı yangın geciktiriciler bu radikallerin oluşmasına engel olur. Brom, kloro göre daha etkilidir.



Son bileşik R^* radikalinden daha yavaş okside olursa reaksiyon yer değiştirir ve yangında yavaşlar. Polimerlerin sınır oksijen indeksi değerlerine göre bromun etkisi gaz oksidantının artışına bağlıdır, klorlu bileşikler ise buna zıttır. Buna göre bromlu bileşikler yanma reaksiyonlarında birkaç yerde rol oynar ve polimerlerin yoğun fazda bozunma etkisi olsa da bunların temel bir hareket yöntemi olduğu sanılmaktadır. Gaz fazında bromlu bileşiklerin serbest kalmasını sağlayarak geciktirir. Bromlu bileşikler yangının yayılması için gerekli radikallerle HBr çıkarır ve nispeten reaktif olmayan brom atomuyla bromlu yanma geciktiriciler yer değiştirir.



Özel bir polimer sisteminde işleyen mekanizma bromlu yanma geciktiricisinin bozunmasına ve kullanılan yöntemle bağlıdır. Bu bileşiklerin bazıları ısıl kararlılığa sahiptir ve bu polimer yeterli sıcaklığa ısıtıldığında uçucu olur. Diğer bileşiklerde bozunarak önemli miktarda ya da daha düşük molekül ağırlıklı organik bromlu bileşikler ya da HBr 'yi verir. Ortamda kimyasal bağlı brom olması yoğun fazdaki organik polimerin ısıl bozunma yöntemleriyle oranlarını da etkileyebilir. Bromlu bileşikler uçuculuğu ve

ısısal kararlılığı oldukça etkiler. Bazı çok kararlı uçucu kimyasallar değişirse de diğerleri polimer içinde kırılır veya yoğun fazda direkt reaksiyona girer. HBr genelde ürün olarak ortaya çıkar ve diğer bileşiklerle karşılaştırıldığında etkisi küçük olsa da polimerin bozunma yönünü ve oranını önemli derecede etkileyebilir. Bununla birlikte yanma geciktiricilerin termal kararlılığı bile yoğun fazdaki polimerin bozunma yönünü ve oranını belirgin şekilde değiştirir. Bu yüzden HBr'i yoğun fazdaki polimerin bozunmasını etkileyen tek bromlu bileşik olmadığı açıktır. Düşük C-Br bağ enerjisine bağlı olarak bromlu bileşikler (200-300°C) düşük sıcaklıklarda bozunurlar. Bu aralıktaki sıcaklıklarda yaygın kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklığıyla çakışır. Bu olayda klor bileşikleriyle karşılaştırılan brom bileşiklerinin olağanüstü yangın geciktirme etkisini belirleyen bir faktördür.

1.9. Yangın Geciktiricilerle Birlikte Kullanılan Katkı Maddeleri

Bromlu bileşiklerin etkisi katkı maddeleriyle artar. Yani diğer bileşik veya elementlerle birlikte daha fazla etkili olur. Bu nedenle örneğin polistirene organik peroksit katılarak yangın geciktirme köpüğü için gerekli hekza bromosiklodekan miktarı düşürülür, diğer serbest radikal başlatıcılarda aynı şekilde davranır. Bu bileşikler polimerin sıcakta depolimerizasyonunu ilerletmede rol oynar daha fazla akışkan hale getirilir. Polimerin tutunmasını sağlamak için daha yüksek sıcaklık gerekir. Ateşin sıçramasıyla malzeme yüzeyi daha fazla polimerle kaplanmış olur. Brom bileşiklerinin yangın geciktirme özelliği bazı metaller, antimon, fosfor ve diğer heteroelementlerle bağlanma için kullanıldıklarında yanma geciktirme özellikleri oldukça artmaktadır. Aynı zamanda bromlu polimer sistemlerindeki fosforun bulunması yanma geciktiricinin derecesini artırsa da brom ve fosfor genelde destek maddesinden çok katkı maddelerini etkiler. Bazen aynı molekülde 2 element vardır. Örneğin (2,3 dibrompropil) fosfat gibi. Bromlu yangın geciktiriciler gaz fazında baskın rol oynarlar, fakat fosforlu bileşikler oksijenli polimerlerle yoğun fazda görev alırlar.

Poliolefinler ve polistiren gibi hidrokarbon polimerlerinde bulunan fosforun büyük kısmı buharlaşır ve gaz fazında tepkimeye girer ve fosfor, fosforik asit serbest radikallerine dönüşür. Bu türler aktif serbest radikallerin tekrar birleşmesini sağlayan reaksiyonları katalizleyerek yanma zincirini önleyebilir. Bazen brom eşzamanlı olarak Br^+ ve HBr gibi gaz fazındaki doğal türlere de dönüşür.

Genelde Sb_2O_3 oksidi şeklinde bulunan antimonun katkı maddesi olarak etkisi fosfordan daha fazladır. Genelde Sb-Br karışımı Sb-Cl karışımından daha etkilidir ve Sb_2O_3 kullanıldığında, bromun çok fazla kullanılmasına gerek yoktur. Bir organik polimerin yanması sırasında ortamda brom ve antimon varsa antimonun büyük kısmı buharlaşır ve SbB_3 / $SbOH$ oluşur. Bu bileşiklerde daha sonra HBr kaynağı oluşturur ve $SbOH$ gibi ara ürünlerden geçerek ateşin yayılmasını sağlayan serbest radikallerin tekrar bileşimini katalizleyen, katı SbO partiküllerinin ateşin ortasında üretilmesini sağlar.

Diğer metal oksitleri, Sb_2O_3 yanında yedek olarak kullanılır. Burada en önemli nokta bromun buharlaşmasıdır. C'nun kolaksit ile birlikte buharlaşıp etkili olmadan gözden kaybolur. Bromlu yangın geciktiriciler için katkı maddesi olan metal oksitlerinin büyük kısmı brom bileşiklerinin bozunmasını katalizler ve dolayısıyla uçucu brom bileşikleri gaz fazına geçer. Bununla beraber metal-brom bileşikleri şekillenebilir ve bunlarında polimerin yanmasını azaltmada özel rolleri vardır.

Duman Bastırıcılar: (Smoke suppressant): Duman oluşumu çeşitli parametrelerle belirlenir. Duman oluşumunu ve doğasını açıklamak için var olan kapsamlı bir teori bulunmamaktadır. Dumanı bastırmada köpüksü sistemlerde etkili olmaktadır. Bunların çok fonksiyonlu olan etkilerini ayırmak çok zordur.

Yoğun Fazda Duman Bastırıcıları: Bunlar yoğun fazda fiziksel ve kimyasal rol oynayabilirler. Katkı maddeleri yangın geciktiricilerle aynı şekilde davranır. Bunlar, tabaka oluşumu (coating) (glossy coating), köpüksü yapılar (intumaent) veya seyreltme (dilution) (glossy coating), köpüksü yapılar (intumakert) veya seyreltme (dilution) (addition of inert fillers) olaylarının oluşumu ürünlerin pirolizi ve duman ile sınırlanır. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$, talk) genellikle dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Yalnız fiziksel seyretmede değil kimyasal olarakta örneğin PVC'de HCl'ı absorblar ve çapraz bağlanma yapar. Böylece duman yoğunluğunu çeşitli şekillerde azaltır. Duman bastırma prosesi çok kompleks olabilir. Duman örneğin; polyester reçinelerindeki organik fosfatlarla maddenin yüzeyi kaplanarak bastırılabilir.

Halojenli polimerler (PVC, demir bileşikleri $FeCl_3$) kuvvetli lewis asitleri oluşturarak kül meydana getirirler. Bazıları da (ferrocene vb.) yoğun fazda oksidasyona sebep olarak korlanma meydana getirirler. CO ve CO_2 'in yayılması şeklinde gaz fazına daha az

aromatik tür verilir. MoC_3 gibi bileşikler ise PVC'nin bozunması sırasında benzen oluşumunu azaltır bu olayda muhtemelen yoğun fazda kimyasal absorblanma ile olur.

Gaz Fazında Duman Bastırıcılar: Burada da fiziksel ve kimyasal rol oynayabilir. Başlıca temel yolu, termal ortağa karşı ağır gazlarla madde korunur. Böylece duman gazları seyreltilir ve yoğunluğu azaltılır. Aslında gaz fazında dumanı bastırmanın iki yolu vardır. Ya kurum oluşturur ya da kendisi kurum dur. Geçiş metali kompleksleri ile oluşan aromatik türlerin oksidasyonu ile kurum yer değiştirir. Metal oksitleri veya hidroksitlerinin katalitik reaksiyonuyla oluşan OH^* radikallerinin yüksek enerji ile oksidatif bozunması ve parçalanmasından da kurum oluşur. Metal oksitlerinin yardımıyla kurum için gerekli iyonize atomları azaltarak duman bastırılır. Sonuçta kurum partikülleri bazı geçiş metallerinin oksitleriyle topaklanma yapılabilir.

İnorganik Maddeler;

Amonyum Tuzları: Bu tuzlar ısınma sonucu amonyak meydana getirirler. Açığa çıkan amonyak yanıcı gazların yoğunluğunu düşürürken geriye kalan serbest mineral asitler odunun kömürleşmesini hızlandırır. Bazı amonyum tuzları;

- ✓ Diamonyum fosfat (DAP) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- ✓ Mono amonyum fosfat (MAP) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- ✓ Amonyum sülfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- ✓ Amonyum klorür (NH_4Cl)
- ✓ Amonyum tetraborat $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Alkali Tuzlar: Alkalite derecesi arttıkça yüksek sıcaklık derecelerinde kömürleşme oranı da artar. Bazı önemli tuzlar

- ✓ Potasyum karbonat $(2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$
- ✓ Potasyum fosfat $(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$
- ✓ Sodyum tetraborat veya boraks $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

- ✓ Sodyum asetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Metal Tuzları :

- ✓ Alüminyum klorür ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Potasyum Alüminyum Sülfat (ŞAP) ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Çinko klorür ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Çinkoborat ($3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) (31)

İnorganik Yüzey Örtücüler: Malzemeye uygulandıklarında yüzeyi örterek ateşe karşı izolasyon tabakası oluştururlar. Açık hava koşullarına duyarlı, yüzeylere güç sürülen ve dekoratif özellikleri örten bu maddelerden inorganik olanların en önemlisi alkali silikatlardır. Bunlar ağaç malzemeye sürüldüklerinde yangın esnasında eriyecek yüzeyde izole edici bir köpük tabakası meydana getirirler. Ancak bu maddeler hava ile temas sırasında CO_2 'in etkisi ile karbonatlara ve silis asidine ayrışarak etkisiz kalırlar.[31, 64]

Organik Maddeler: Bu maddeler karbon esaslı damarlarından dolayı yanıcı özellik taşırlar. Ancak, bu maddelerden geliştirilen bileşiklerde azot ve yangın geciktirici etkisi olan halojenler ve fosfatlar olduğundan etkinlikleri yüksektir. Bu maddeler;

Polimerler ve reçineler: Reçinelerin bu alanda kullanımları bazı inorganik tuz bileşimlerini oduna bağlama amaçlıdır.

Diğer Organik Maddeler: Bu maddeler bazı halojenlenmiş organik maddelerle organofosforların organik çözücüler içinde çözünmesiyle elde edilir. Bunlarda yüksek derecede uçucu olmayan çözücüler kullanılır. Bu amaçla kullanılan bazı organik çözücülü maddeler)

- ✓ Bis (2-brometil) 2-bromo etan fosfonat
- ✓ Bis (2-hab-alkil) alkanil fosfonat [32]

1.10. Duman Yayma

Polimer yakma sırasında duman oluşumunda yapılan çalışmaların çoğu, son 20 yılda yakıcı maddelerden gelen duman yoğunluğunu ölçmek için test yöntemlerinin geliştirilmesi ile başlamıştır. Şimdi bile, hiçbir duman testi, tahmin edilebilir kabiliyeti veya gerçek yangın durumlarıyla yüksek korelasyonu nedeniyle evrensel olarak tanınmamaktadır. Duman terimi belirsiz bir tanımlamaya sahiptir. Genel kullanımda duman, görünür ışığın saçılması ve / veya emilmesi sonucu opak olan, ayrı ayrı görünmeyen bir parçacık bulutu olarak kabul edilir. Dumanlar daha az opak duman formları olarak kabul edilir.

Yanma gazları arasında, karbon monoksit, CO, temel bir endişe kaynağıdır [64]. Yangınlarda diğer toksik gazlar oluşabilir, hidrojen siyanür, azot oksitler, hidrojen klorür, kükürt oksitler ve bazı çok toksik organiklerdir. Bazı yangın durumlarında, her iki yön de karşılaştırılabilir bir endişe kaynağı olabilir, çünkü ağır duman nedeniyle görünürlük kaybı toksik gaz konsantrasyonları ve sıcaklıklar kritik hale gelinceye kadar kaçmayı engelleyebilir. Muhtemelen, görünür duman oluşumu oranındaki veya yoğunluğundaki azalma, kaçış süresinin artmasına yardımcı olacaktır, bu nedenle polimerler için etkili duman bastırıcılar geliştirme ihtiyacı ortaya çıkacaktır.

Yanan polimerlerden görünen duman, genellikle tamamlanmamış yanmaların bir sonucudur. Polimer alevler difüzyon alevleri olduğundan, tam yanma için uygun karışım kolayca gerçekleşmez.

Piroliz gazı kromatografisi / kütle spektroskopisi ve özel kinetik yöntemler kullanılarak yapılan son araştırmalar, bir alev içinde, yakıtın ısıl çatlamasından oluşan doymamış hidrokarbon moleküllerinin karbon veya kurum oluşturmak için polimerize olacağı ve dehidrojenat olacağını göstermiştir. Bu işlemler sırasında, ara moleküller doymamış türler oluşturabilir veya her ikisi de kurum oluşumuna yol açacak olan polibenzenoid yapılar oluşturmak için siklisler yapabilir. Bu polibenzenoid yapılar, doğrudan aromatik yakıtlardan oluştuğlarında, ara maddeler olarak daha fazla önem kazanmaktadır. Alevlerin kimyası ve kurum oluşumu hakkında daha ayrıntılı incelemeler yayınlanmıştır [66, 67].

Yeterince yoğun bir ısı kaynağının varlığında, bir polimer düşük moleküler ağırlıklı türlere bölünerek pirolize olur. Bu türler, katı fazdan gaz fazına yayılır ve alev olmadığında gözlemlenen dumanı oluştururlar. Yüksek ısıtma hızlarında ve tutuşmayla, bu düşük moleküler ağırlıklı türler polimer alevi besler. Alifatik yakıtlar, oksijenin yokluğunda, radikal, iyonik veya nötr olabilen konjuge polienler veya polibenzenoidler oluşturmak üzere büyüyen küçük alkil radikallerine parçalanır. Sonuçta, oldukça reaktif olan ara ürünler, diğer doymamış türlerle reaksiyona girer ve kurum oluşturmak için yoğunlaştırılır. Aromatik yakıtların doğrudan polibenzenoid ara maddelerine ilerlediği düşünülmektedir. Bu durumlarda, ağır kurum oluşumu hızla gerçekleşir. Karbon oksitlere oksidasyon kurum oluşumu ile rekabet ettiğinden, oksijen içeren yakıtlar genellikle kurum oluşumu için azalmış bir eğilim gösterir. Diğer yandan, halojenler hale kapanmasına yardımcı olan dehidrohalojenerasyon yoluyla kurum oluşumunu ve olefinlerin ve polenlerin oluşumunu teşvik eder, [68].

Bu nedenle üretilen kırık türlerin ve pirolizatların doğası, benzer polimer yanma koşulları göz önüne alındığında duman oluşumunun belirlenmesinde ana faktördür. Bazı yaygın polimerlerin pirolizatları aşağıda listelenmiş:

- ✓ polietilen - etilen, propilen, yüksek olefinler
- ✓ polimetil metaakrilat - metil metaakrilat (monomer)
- ✓ polistiren - stiren, stiren oligomerleri, aromatikler
- ✓ poliüretanlar - aromatik izosiyanatlar ve aminler, aldehitler
- ✓ polivinilklorür - HCl, benzen, diğer aromatikler ve düşük moleküler ağırlıklı alkenler ve alkanlar
- ✓ polietilen tereftalat - asetaldehit, doymamış esterler, karboksilatlı aromatikler

Piroliz ürünlerinin ayrı bir polimerden nispi dağılımı piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve piroliz atmosferine bağlıdır. Örneğin, stiren ve toluen verimlerinin maksimumdan 600-700°C'de [69] geçtiği ve naftalinin 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda bulunduğu nihayetinde bir dizi polyesterde gösterilmiştir. Bir azot atmosferinde üretilen duman miktarı, polyesterlerin birçoğunda artan sıcaklıkla birlikte maksimumdan geçer, diğerlerinde ise

duman sıcaklıkla birlikte sabit bir şekilde artar. 8 doğal ve 12 sentetik polimer grubu için duman yoğunluğunun sıcaklıkla değişiminin bir araştırması, duman yoğunluğunun, poli (metil metaakrilat) dışında, 400-600°C bölgesinde maksimumdan geçtiğini göstermiştir [70]

1.10.1. Polimer Yapısının Duman Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Bir polimerin yapısı hem yanıcılığını hem de duman oluşumunu etkiler [71]. Alifatik omurgaları olan polimerler veya büyük ölçüde alifatik ve oksijenli olan polimerler düşük duman oluşumuna eğilimli olurken polienik polimerler ve pandantif aromatik gruplarına sahip olanlar genellikle daha fazla duman üretir. Bu basit kuralın iki önemli istisnası vardır; doymuş polimerler poli (vinilklorür) ve poli (viniliden klorür). Poli (vinilklorür) 'de, dehidrohalojenasyon, aromatik ürünler oluşturmak için siklize olan polienik bir yapı verirken poli (viniliden klorür) daha fazla kömür oluşturur ve farklı uçucu pirolizatlar verir. Yüksek termal stabiliteye sahip olan veya az miktarda yanıcı pirolizat oluşturan polimerler genellikle az miktarda görünür duman üretir. Kömür oluşumunu arttırmak, pirolizatların verimini en aza indirmenin ve dolayısıyla dumanı azaltmanın bir yoludur. Bu nedenle duman oluşumundaki yapısal faktörler önemlidir, çünkü bunlar polimerin doğal stabilitesine katkıda bulunur ve yanma yakıtlarını oluşturan pirolizatların yapısını büyük ölçüde belirler. Yapısal faktörler hakkında aşağıdaki çok basitleştirilmiş genellemeler yapılabilir:

- Aromatik ve polienik polimerler, alifatik veya oksijenli polimerlerden daha fazla duman üretme eğilimindedir.
- Omurgada aromatik birimleri olan polimerler, pandantif aromatik grupları olan polimerlerden daha düşük duman azaltma eğilimindedir.
- Düşük veya orta seviyelerde halojenasyon, oluşan duman miktarını artırma eğilimindedir, ancak yüksek halojenli polimerler, duman oluşturma eğilimini azaltır.
- Üretilen duman miktarı, bozulma sırasında oluşan yakıt türleri ve polimerlerin ısı kararlılık derecesi ile ilgilidir.

Numune büyüklüğü, numune oryantasyonu, havalandırma, ısı akışı vb. gibi diğer birçok faktör de oluşan duman miktarına katkıda bulunur.

1.10.2. Duman Önleyici Teknoloji

Polimerlerin yanması, birkaç fazda meydana gelen çeşitli işlemleri (hem fiziksel hem de kimyasal) içerir. Böylece, polimer erimesi ve bozulması, hem katı hem de sıvı fazlarda ısı transferi ve bozunma ürünlerinin bozucu polimerden gaz fazına difüzyonu meydana gelen çeşitli yanma reaksiyonlarına eşlik eder. Sonuç olarak, polimerler ve polimer formülasyonları modifiye edilebilir, böylece ilave duman bastırıcı bileşikler yanma sırasında dumanı azaltmada etkilidir. Brülör yakıtlarında etkili olduğu bilinen duman önleyici katkı maddelerinin bir kısmı polimerlerde de etkilidir. Yanma sırasında dumanı azaltmak için kullanılan yaklaşımlar, dolgu maddelerinin, katkı maddelerinin, yüzey işlemlerinin ve polimerlerin kendisinin yapısal modifikasyonunun kullanımını içermiştir. Yanma işlemleri sırasında meydana gelen bazı kimyasal reaksiyonlar görünür duman oluşumunu etkiler.

Duman bastırıcıların gaz fazı hareketi; kurumun oksidasyonu ve engellenmiş çekirdeklenmesi, kurum partiküllerinin flokülasyonu ve büyümesi, yakıtın seyreltilmesi, pirolizatların tip ve kompozisyonunun değiştirilmesi ve alev sıcaklıklarının modifikasyonu.

Duman bastırıcıların katı ve sıvı faz performansı; Yanıcı polimer içeriğinin seyreltilmesi, ısının dağıtılması, yanma yüzeyinin izolasyonu ve yanıcı substratın korunması, kömür oluşumunun teşvik edilmesi, piroliz reaksiyonlarının değiştirilmesi ve enerji akışı, polimer kütle yanma hızının azaltılması.

1.10.3. Polimerler İçin Duman Bastırıcılar

1.10.3.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri, polimer kütlelerinin yaklaşık %20'sinden daha büyük konsantrasyonlarında ve genellikle % 40'a kadar yüksek konsantrasyonlarda kullanılan polimerik olmayan bileşik malzemelerdir. Belirgin duman bastırıcı fonksiyonlarına bağlı olarak iki dolgu sınıfı bilinmektedir: inert ve aktif duman bastırıcı dolgu maddeleridir.

İnert dolgu maddeleri, mevcut bir yanıcı substratın miktarını seyreltmek veya azaltmak ve aynı zamanda yanma oranını azaltmak için ısıyı absorbe etmek suretiyle belirli bir kütleden veya polimerin hacminden üretilen duman miktarını azaltır. Bu tür dolgu maddelerinin örnekleri, silika (SiO_2), killer, CaCO_3 ve karbon karasıdır. Dolgunun bir polimer sisteminde inert olması, diğerinde aktif olması mümkündür. Örneğin, CaCO_3 , polipropilenin yanması sırasında sıklıkla değişmeden kalır, ancak klorlanmış polimerlerin yanması sırasında oluşan HCl ile reaksiyona girer. Asal dolgu maddeleri, çok yüksek konsantrasyonlarda mevcut değilse, genellikle alev geciktiriciliğinde yalnızca marjinal iyileşmeler sağlar.

Aktif dolgular aynı seyrelticileri ve ısı emilim işlevlerini etkisiz dolgu maddeleriyle destekler, ancak endotermik işlemlerle birim ağırlık başına daha fazla ısı emerler. Isıtma sırasında salıverilen su, karbondioksit veya amonyak gibi gazlar da yakıt uçucularını sulandırabilir ve alev reaksiyonlarını değiştirebilir. Hali hazırda kullanılan aktif dolgu maddelerinin örnekleri, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [72, 73], bazik magnezyum karbonat, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [74, 75] ve talkları içerir. Bunlarda hidrasyon suyu ve / veya karbondioksit, hem polimerin ayrışmasına eşlik eden sıcaklıklarda, hem de alev geciktirici hem de duman bastırıcı etkilere neden olacak şekilde salınır.

Polimerlerin fiziksel özellikleri, dolgu maddelerinin eklenmesinden sıklıkla kötü etkilenir. Diğer polimerlerde darbe kaybı ve gerilme özellikleri, darbe değiştiricilerin eklenmesiyle bir miktar azaltılabilir.

1.10.3.2. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri, genellikle polimer reçinenin yaklaşık % 20 'sinin altındaki seviyelerde kullanılan polimerik olmayan bileşik maddelerdir. Birkaç farklı katkı maddesi tipi gösterilmiştir veya duman bastırıcı özelliklere sahip oldukları iddia edilir. Bugüne kadarki en büyük duman bastırıcı sınıfı, polivinilklorür (PVC) ve diğer halojen içeren polimerlerde kullanılan metal bileşiklerdir (çoğunlukla oksitler veya hidroksit). Metalik olmayan katkı maddeleri arasında bazı dikarboksilik asitler, kükürt ve çeşitli plastikleştiriciler ve yüzey aktif maddeleri bulunur.

Aşağıdaki bölümde daha etkili ve en çok kullanılan metal bazlı katkıların bazılarının kısa bir tartışması verilmiştir:

Antimon oksitler, ör. Sb_2O_3 ve Sb_2O_5 , PVC gibi halojen içeren polimerlerde yaygın olarak kullanılan alev geciktirici katkı maddeleri olmasına rağmen, duman üretimi üzerindeki etkileri değişken olduğundan, duman bastırıcı olarak kabul edilmez. PVC'de duman oluşumunu azalttığını iddia eden bazı ticari olarak modifiye edilmiş antimon oksitler tanıtılmıştır. Antimon (V) oksit, dumanı azaltmada antimon (III) oksitten daha etkilidir [76].

Ferrosen (disiklopentadienil demir), sinerjistik alev geciktirici ve duman bastırmanın talep edildiği erken katkı maddelerinden biriydi [77, 78]. Diğer, daha az uçucu, organo-demir bileşikleri PVC için potansiyel duman bastırıcılar (sert ve plastikleştirilmiş) olarak araştırılmıştır. Bazik demir (III) oksit (Fe_2O_3) özellikle etkilidir ve çok çeşitli klor içeren polimerler ve bunların diğer polimerleri, özellikle ABS ile karışımlarında mükemmel duman bastırıcı etkilere sahip olduğu gösterilmiştir. Son zamanlarda $FeOCl$, aktif kömür oluşturucu, Fe_2O_3 'nin HCl ile HCl ile reaksiyona sokulmasıyla oluşturulan dumanı önleyici bileşik olarak tanımlanırken, demir (III) oksit ve demir (III) klorit daha yüksek sıcaklıklarda oluşturulmuştur. Demir (III) ve ferrisenium klorürlerin, PVC ve CPVC'de benzen ve duman oluşumunu bastırıldığı gösterilmiştir.

Çinko bileşiklerinin ayrıca büyük ölçüde klorlu polimerlerde duman bastırıcı özellikler verdiği gösterilmiştir. Duman önleyici etkilerin 1 phr veya daha düşük seviyede optimum olduğu görülüyor. Sinerjik alev geciktirici ve duman önleyici etkiler, PVC formülasyonlarında antimon oksit ile birlikte kullanıldığında bulunur. Yanıcılık ve duman oluşumu üzerindeki sinerjik etkilerin bazı örnekleri, klor içeren polimerlerde çinko borat gibi diğer çinko bileşikleriyle de bilinmektedir.

Metal bileşikleri (esas olarak oksitler) tek başlarına veya antimon oksit veya alümina trihidrat ile kombinasyon halinde eklenir. Bununla birlikte, iki veya daha fazla metal oksidin ilave bir sistemde birleştirilmesiyle birçok durumda güçlü duman bastırıcı etkiler elde edilmiştir. Kroenke, geniş bir yelpazedeki metal bileşiklerin (başlıca oksitler) dumanı bastırma aktivitesini ayrı ayrı ve kombinasyon halinde gözden geçirmiştir [79]. Bunun ilk örnekleri, bakır (I) oksit veya molibden trioksit ile kombinasyon halinde demir tozu kullanılmasını talep eden patentlerdir [80].

1.11. Çinko Borat

1.11.1. Çinko Borat Özellikleri ve Kullanımı

Çinko borat, $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ kimyasal bileşimine sahip, bor bazlı inorganik bir yangın geciktiricidir. En yaygın kullanılan kalite $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ yapısına sahiptir. Farklı çinko borat türleri vardır; $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, $ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7-7.5H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 9H_2O$, $3ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$, $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ ve $2ZnO \cdot 3B_2O_3$.

Çinko borat, $2ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 7H_2O$, yaklaşık $70^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çözünen çinko tuzlarının sulu çözeltilerine boraks ilave edildiğinde oluşturulur. Bir x-ışını yapısı tayini, bu bileşiğin ortorombik olduğunu ve bir çinko triborat mono hidrat yapısına sahip olduğunu göstermiştir, $Zn [B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ [80]. Çinko $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ve $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ boratları 130 ila $250^\circ C$ 'ye ısıtıldığında hidrasyon suyunu kaybeder [81]. Çinko borat, PVC, poliolefinler, elastomerler, poliamidler, epoksi reçinelerinde yangın geciktirici olarak kullanılabilir. Halojen içerikli sistemlerde, antimon oksit ile birlikte halojen içermeyen sistemlerde kullanılır; normalde alümina trihidrat, magnezyum hidroksit veya kırmızı fosforla birlikte kullanılır [82] ve bazı özel uygulamalarda çinko borat tek başına kullanılabilir. Çinko borat, özel bir ticari öneme sahiptir. Hidrasyon suyu yaklaşık $290^\circ C$ 'ye kadar korunur.

Çinko borat etkisi [83]

- Halojen kaynaklarının ayrışmasını hızlandıran ve kömür oluşumunu destekleyen çinko halojenür veya çinko oksihalid.
- Serbest bırakılan B_2O_3 kısmı ile, kömürü stabilize edebilen düşük erime noktalı bir cam. Salınan B_2O_3 ayrıca ATH veya magnezyum hidroksit içeren sistemlerde seramik oluşumunu teşvik edebilir.
- Köpüklü kömür oluşumunu teşvik edebilen endotermik, kademeli su salımı.

Tablo 1.7. Farklı polimer matrislerinde çinko boratın kullanımı

Polimer	Faydaları
PVC	Duman bastırıcı, alev geciktirici, antimon oksit sinerjisti, toplam yangın geciktirici maliyetini düşürücü, kömür organizatörü
Poliolefinler	Duman önleyici / kömür organizatörü, kızılötesi bastırıcı, uzama özelliklerini iyileştirici, arklanma önleyici faktör
Poliamidler	İzleme karşıtı faktör, halojen kaynakları sinerjisti, kızılötesi bastırıcı, hem halojen içeren hem de halojen içermeyen naylonlarda kullanılır
Elastomerler	Duman bastırıcı, kızılötesi bastırıcı, kömür organizatörü, arklanma önleyici ve izleme karşıtı faktör
Epoksi reçineleri	Duman bastırıcı, kömür organizatörü, antimon oksidin kısmi veya tam olarak değiştirilmesi

Halojen kaynakların sinerjisti olduğundan, kısmen veya tamamen antimon oksidin yerini alabilen, bir duman bastırıcı olarak işlev görebilen, bir kızılötesi bastırıcı olarak işlev görebilen, kömür oluşumunu teşvik edebilen ve çoğu polimerde damlamayı önleyen çinko borat aşağıdaki özellikler için not edilmiştir. Anti-izleme maddesi olarak işlev görebilir ve kırılma indisi, çoğu şeffafın tutulmasına neden olan ve düşük pigmentli yükleme kullanımına izin veren çoğu polimerinkine benzer.

Borax ve yayınlanmış literatürdeki son araştırmalar [84, 85, 86], çinko borat kullanımıyla yeni keşfedilen faydalarını bildirdi; PVC ve mühendislik plastiklerinde ısı yayılma hızını azalttığı, poliolefinlerin yaşlanma uzama özelliğini arttırdığı, brom / antimon oksit sistemlerinin ısı kararlılığını arttırdığı, işleme ekipmanının korozyon direncini artırdığı, alüminyum trihidrat ile seramik oluşumunu teşvik ettiği, bazı halojen içermeyen sistemlerde alev geciktirici olarak işlev görebileceği gibi.

1.12. Alev Geciktirici Test Yöntemleri

Birçok ulusal ve uluslararası kuruluş, ana yangın özelliklerinin çoğunu ele alan belgelere ve yöntemlere kılavuzluk eden polimer malzemeleri yanıcılık testi yöntem standartlarını belirlemektedir. Bunlar arasında aşağıdaki beş ana tür vardır.[87]

1. Yanıcılık testleri (veya UL94);
2. Alev yayılma testleri;
3. Oksijen endeksinin sınırlandırılması (LOI);
4. Isı salma testleri (Koni kalorimetresi);
5. Duman testleri.

LOI, mum benzeri aşağı doğru alevli yanmayı desteklemek için gereken akışkan bir oksijen ve azot gazı karışımı içinde bulunan minimum oksijen konsantrasyonunu ölçer. LOI aşağıdaki formül (II.5) olarak ifade edilir,

$$LOI = 100 \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \quad (II.5)$$

21'in altında bir LOI olan malzemeler "yanıcı" olarak sınıflandırılırken, 21'in üzerinde bir LOI olanlar "kendi kendini söndürme" olarak sınıflandırılır, çünkü yanmaları harici bir enerji katkısı olmadan çevre sıcaklığında sürdürülemez. LOI'nin yükselmesi, alev geciktirici özelliğinin daha iyi olduğu anlamına gelir. [34] Malzemelerin neslinin tükenme kolaylığının bir ölçüsüdür ve donanım ucuzdur. Ayrıca numune büyüklüğü için gereksinim küçüktür, bu nedenle araştırma ve geliştirme aşaması sırasında alev geciktiricilerin etkinliğinin yarı niteliksel bir göstergesi olarak uygundur. Bir malzemenin gerçek ölçekli yangın performansı, düşük ısı girişi ve simüle edilmiş yüksek oksijen konsantrasyonu nedeniyle LOI değerine dayalı olamaz. [46]

Termal gravimetrik analiz (TGA), araştırma ve geliştirme aşamasında diğer yararlı bir göstergedir, hava veya azot atmosferi altında bir kömür verimidir. Kalın kömür yavaş oksidatif bozulmaya maruz kalır ve ısının kalan polimere ulaşmasını önler ve daha iyi bir

ısı yalıtım katmanı haline gelir. Lewin, şişen sistemlerde elde edilen kömürlerin TGA'dan gelen kömürlerden farklı olduğunu gösterdi. İlki düşük sıcaklıklarda hazırlanır ve tamamen pirolize edilmez veya oksitlenmez. Oluşma hızları yüksektir ve erimiş polimer ve ayrışma gazlarının geçişine engel teşkil eden aynı amaca hizmet etmelerine rağmen termo-oksidasyon içerir.

Bazı laboratuvarlar UL'i benimsemiştir; Underwriters Laboratories, ör. UL94. Bu yöntemler Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) veya Ulusal Yangın Koruma Birliği (NFPA) standartlarına benzer. Genellikle dikey yanma testi yapılır ve yanıcılık V0 ile V2 arasında derecelendirilir. Olan V0'ı elde etmekten iyi alev geciktirme derecesi, yanma, her bir alevin bir test çubuğuna 10 sn'lik iki uygulamasından sonra 10 saniye içinde durmalıdır ve alev almasına izin vermemelidir. [87]

2. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

2.1. Yöntem ve Materyal

Deneyleer için seçilen kimyasallar %99 saflıkta temin edildi.

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- H_3BO_3
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
- ZnO
- Saf Su
- Etil Alkol (Teknik)

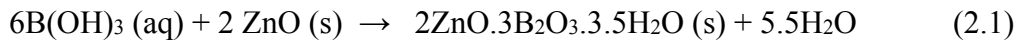
Yanma testlerinde kullanmak üzere saf su ile farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Çözelti hazırlamak için; Hassas terazi, Etüv, manyetik karıştırıcı, mekanik karıştırıcı, 5 L kapasiteli mantolu ısıtıcılı reaktör, sentez reaktörü, soğutma sistemi için mini Çiller kullanılmıştır. Ayrıca kâğıtların yakılması deneyleeri için 3x10 cm ebatında kesilmiş kurutma kâğıtları ve ahşap yonga levhalar kullanılmıştır. Kâğıtları tutmak için ise pens ve alev oluşturmak için alev kaynağı (Propan bütan karışımı gaz) kullanılmıştır. Alev verildikten sonra yanma süreleri kronometre ile tutulmuş tablolara kayıt edilmiştir.

2.2. Çinko Borat Sentezi

3.5 Hidratlı Çinko Borat sentezi deneysel çalışması için malzemeler; 3.5 mol hidratlanmış çinko boratın sentezi için kullanılan Çinko oksit HB Kimya Ankara %99.5 saflıkta 25

µm partikül boyutunda temin edilmiştir. Çinko borat sentezi için kullanılan diğer kimyasallar aşağıdaki gibidir. Borik asit, Eti Maden İşletmeleri tarafından molekül ağırlığı 61.83 olan ve B(OH)₃ molekül formülü ile % 99.9 saflıkta temin edildi.

2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O'nun sentezi, aşağıda verilen reaksiyona uygun olarak yapıldı.

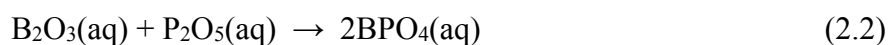


Bu çalışmada çinko borat, 5 litre cam kesikli reaktörde sentezlendi. Reaktör manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılarak bir termostat yardımıyla ısı sabit tutuldu.

Deneyle önce gerekli miktarda borik asidi reaktöre ilave ederek gerçekleştirildi. Borik asit miktarı 85°C' de doygunluk konsantrasyonunda hesaplandı. İlk olarak 3 litre damıtılmış su, reaktöre verildi. Reaktör 85 °C 'ye ısıtıldı. Laboratuvar ölçeğinde üretim B₂O₃: ZnO mol oranı, her durumda 5:1 olarak sabit tutuldu. Borik asit su içinde tamamen çözüldükten sonra, B₂O₃'ün ZnO 'ya molar oranını 5 yapmak için çinko oksit eklenmiştir. 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O oluşumunu sağlamak için borik asidin aşırısı kullanılmıştır. 4 saat sonra, reaktördeki bulamaç süzüldü ve sistemdeki fazla borik asitten kurtulmak için sıcak damıtılmış su-etanol karışımı ile yıkandı. Filtreleme işleminden sonra, nihai ürün 24 saat boyunca oda sıcaklığında filtre kâğıdı üzerinde etüvde kurutuldu.

2.3. Bor Fosfat Sentezi

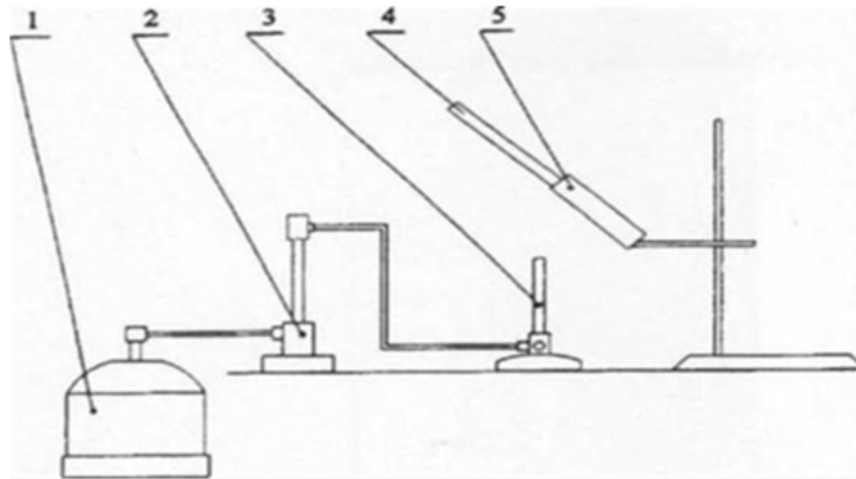
Bor fosfatın sentezi, HB kimya LTD laboratuvarında 6:1 mol oranında H₃B₃O₃ ve P₂O₅ karışımlarından başlayarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon cam bir kaptaki 1,5 litre saf su içerisinde karıştırıcı altında ve HNO₃ ilavesiyle berrak çözelti oluşana kadar sürdürüldü. Suyun 500 ml kadar buharlaştırılmasından sonra elde edilen konsantre kapalı ortamda 180 °C' de 24 saat bekletildi. Oluşan kristal vakum altında süzüldü, damıtılmış suyla yıkandı ve 50 °C 'de kurutuldu. Aşağıda verilen reaksiyona göre bor fosfat elde edildi.



2.4. Özel Karışımın Hazırlanması

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Amonyum Sülfat)
- $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (Amonyum Fosfat)
- Üre
- Karbomer
- Çinko borat ile Bor fosfattan oluşan özel bir karışımdır.

Karışım mekanik karıştırıcı kullanarak 5 litrelik bir balonda gerçekleştirildi. 5 litrelik balona önce sıcaklığı yaklaşık 50°C olan 2 litre ılık su ilave edildi. Daha sonra sırası ile Amonyum sülfat, Amonyum fosfat, üre ve Çinko borat ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Oluşan emülsiyona karbomer ilave edilerek ürünün jelleşmesi sağlandı. Sıcaklığın 85°C çıkması sağlanarak ürünün 5 saat daha balonda karışması sağlandı. Elde edilen jöle kıvamındaki akışkan %50 su ile seyreltilerek sprey başlıklı bir şişeye alındı. Deneylede Zilina Üniversitesi Güvenlik Mühendisliği Fakültesi Yangın Mühendisliği bölümünde geliştirilen test düzeneğinin benzeri kullanılmıştır.(Şekil 2.1)



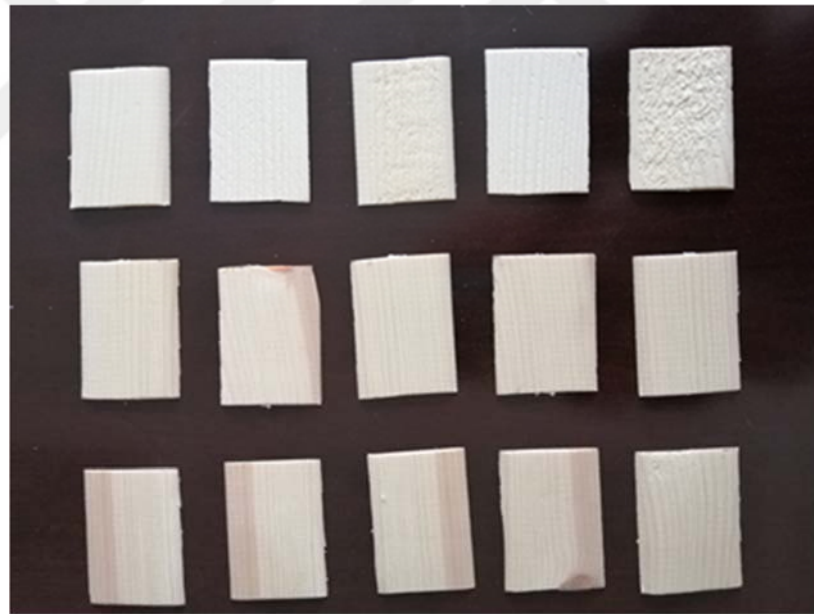
Şekil 2.1. Test tezgahının şeması

1. Propan gazı silindiri, 2. Debimetre, 3. Gaz Ocağı, 4. Test numunesi, 5. Test numunesi tutucu. [88]

Bu yöntem orta yükseklikte bir alev maruz kalan bir malzemenin, alev boyutunu ve yanma gecikme işlemlerini test etmek için 45°'lik bir açıda alev ile örtüştürülmesi prensibine dayanır.

Test tezgahında; Propan gaz tüpü, akış kontrol vanası, gaz brülörü, test cihazı tutucu kısıkaç ve kısıkaç sabitleme ayağı, numunelerin kütle ölçümleri için hassas terazi ve alev maruz kalma süresinin belirlenmesi için kronometre bulunmaktadır. Deneyler üç kez tekrarlandı. Sonuçlar grafiksel olarak verildi.

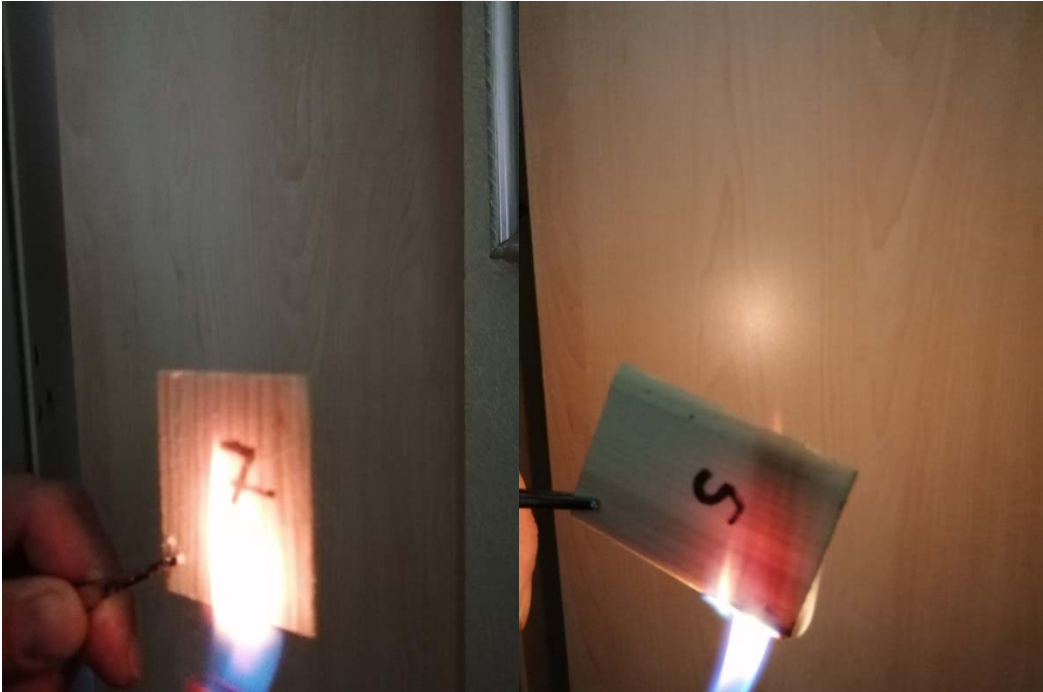
Test numuneleri 45°C'lik açıyla tutucu kısıkaca yerleştirildi ve 3 dakika alev etkisine maruz bırakıldı. Her bir ölçümde test numunesi ile gaz ocağının ağzı arasındaki mesafe ve alev yüksekliği sabit tutuldu.



Şekil 2.2. Deneyde kullanılan ahşap yongaların resmi



Şekil 2.3. Ahşap yongaların yanma resmi



Şekil 2.4. Retardant ilaveli ahşap yongaların yanma resmi

3. BÖLÜM

BULGULAR

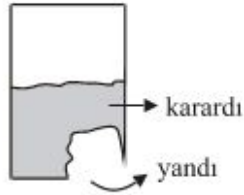
3.1. Bulgular

Test için seçilen kurutma kâğıdı örnekleri 30x20x0.2 mm boyutlarında kesildi. Kağıtlar çözeltilere batırıldı ve pense tutturularak yakıldı. Veriler tabloya geçirildi.(Tablo 3.1)

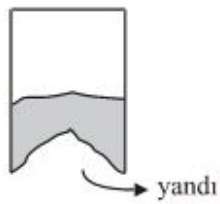
Tablo 3.1. Kurutma kağıtları için yapılan deneylerde elde edilen veriler.

Kullanılan Çözelti ve Derişimi	Gözlem	Yanma Süresi(sn)	
H_3BO_3 (Borik Asit)	0,5M	Yanma hemen	1-3
	1M	Yanma yavaş	3-7
	2M	Önce kararırma sonra yanırma	10-15
$Al_2(SO_4)_3$ (Alüminyum Sülfat)	0,5M	Yanma hemen	1-3
	1M	Yanma hemen	2-4
	2M	Kararırma yok hemen yandı	3-5
$(NH_4)_2HPO_4$ (Amonyumbifosfat)	0,5M	Yanma yavaş kararırma var	4-6
	1M	Yanma yavaş kararırma var	7-15
	2M	Kararırma var yanma çok yavaş	16-20
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (Boraks)	0,5M	Yanma yavaş kararırma var	8-12
	1M	Yanma çok az ve kararırma çok	15-18
	2M	Yanma yok denecek kadar az kararırma var	20-30
B_2O_3 (Bor oksit)	0,5M	Yanma çok az kararırdı	18-20

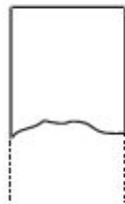
Bulgular kullanılan kimyasal madde, derişimi ve uygulama yöntemi açılarından karşılaştırmalı olarak incelendi. Elde edilen deneysel sonuçlar ve gözlemlerle ilgili açıklamalar ve örnekler aşağıda verilmiştir.



⇒ **Deneme 1:** Yanma devam etmedi. Bir miktar kararma oldu.

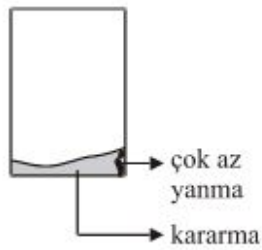


⇒ **Deneme 2:** Bir miktar yanma oldu ve etrafında kararma oldu.

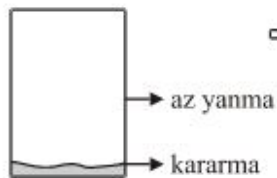


⇒ **Deneme 3:** Yine yanma oldu. Fakat devam etmedi.

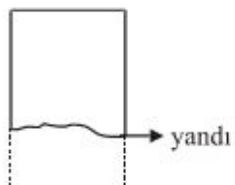
0,2m 20ml Boraks Çözeltisi



⇒ **Deneme 1:** Çok az miktarda yanma oldu ve hemen durdu yine az miktarda kararma oldu.

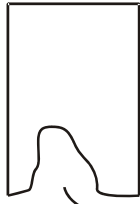


⇒ **Deneme 2:** Bir miktar yanma oldu. Çok az da kararma oldu



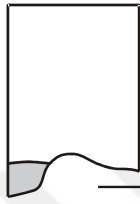
⇒ **Deneme 3:** Ateşi çok tutunca yanma oldu. Ama devam etmedi.

0,2m 20ml Boraks Çözeltisi



⇒ **Deneme 1:** Az miktarda yanma oldu.

az miktar
yanma



⇒ **Deneme 2:** Çok az miktarda yanma ve kararma oldu.

az yandı



⇒ **Deneme 3:** Çok çok az miktarda yanma oldu.
Yok denecek kadar az.

çok çok az
yanma

0,2m 20ml B(OH)₃ Çözeltisi



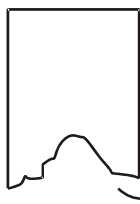
⇒ **Deneme 1:** Sadece ucunda kararma oldu.

sadece ucunda
kararma



⇒ **Deneme 2:** Ateşi çok tutunca bir miktar yanma oldu.

yanma



⇒ **Deneme 3:** Ateşi fazla tutunca yanma devam etti.

yanma oldu

1m 20ml B(OH)₃ Çözeltisi



ucu karardı

⇒ **Deneme 1:** Ucunda az miktarda kararma gözlemlendi.



biraz yanma

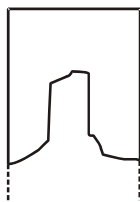
⇒ **Deneme 2:** Ateşi çok tutunca yanma gözlemlendi.



yanma devam etti

⇒ **Deneme 3:** Yanma bir süre devam etti.

0,2m 20ml B(OH)₃ Çözeltisi



yandı

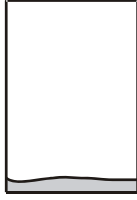
⇒ **Deneme 1:** Yanma oldu ve devam etti.

Tamamen yandı

⇒ **Deneme 2:** Ateşi çok tutunca tamamen yandı.



⇒ **Deneme 3:** Önce yanmadı ateşi çok tutunca yanma gözlemlendi.

(NH₄)₂ HPO₄ Çözeltisi**0,5m 20ml (NH₄)₂ HPO₄ Çözeltisi**

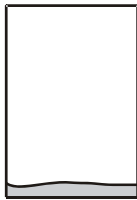
⇒ **Deneme 1:** Sadece ucunda kararma oldu.



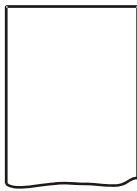
⇒ **Deneme 2:** Ateşi fazla tutunca az yanma oldu birazda kararma gözlendi.



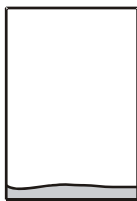
⇒ **Deneme 3:** Ateşi fazla tutunca az yanma oldu birazda kararma gözlendi.

0,2m 20ml (NH₄)₂ HPO₄ Çözeltisi

⇒ **Deneme 1:** Sadece kararma oldu.

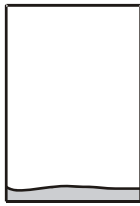


⇒ **Deneme 2:** Ateşi biraz tutunca çok az yanma oldu.



⇒ **Deneme 3:** Sadece kararma oldu.

0,1m 20ml (NH₄)₂ HPO₄ Çözeltisi



⇒ **Deneme 1:** Sadece kararma gözlendi.

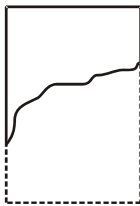


⇒ **Deneme 2:** Ateşi bekletince çok az yanma gibi oldu.

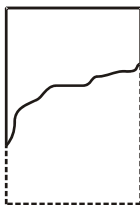


⇒ **Deneme 3:** Kararma oldu. Yanma gözlenmedi.

0,5m 20ml Al₂(SO₄)₃ Çözeltisi



⇒ **Deneme 1:** Epeyce yanma oldu ve devam etti.



⇒ **Deneme 2:** Yanma gözleniyor.

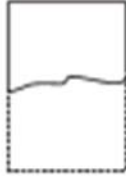
Tamamen
yandı

⇒ **Deneme 3:** Ateşi çok tutunca tamamen yandı.

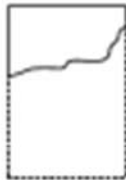
0,1m 20ml $Al_2(SO_4)_3$ Çözeltisi



⇒ Deneme 1: Yanma gözlemlendi ve kendiliğinden durdu.



⇒ Deneme 2: Yine yanma gözlemlendi.



⇒ Deneme 3: Ateşi çok tutunca yanma fazla okdu.

0,1m 20ml $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Çözeltisi



Deneme 1: Sadece ucunda kararma oldu.

0,2m 20ml $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Çözeltisi



Deneme 1: Sadece çok az kararma gözlemlendi.

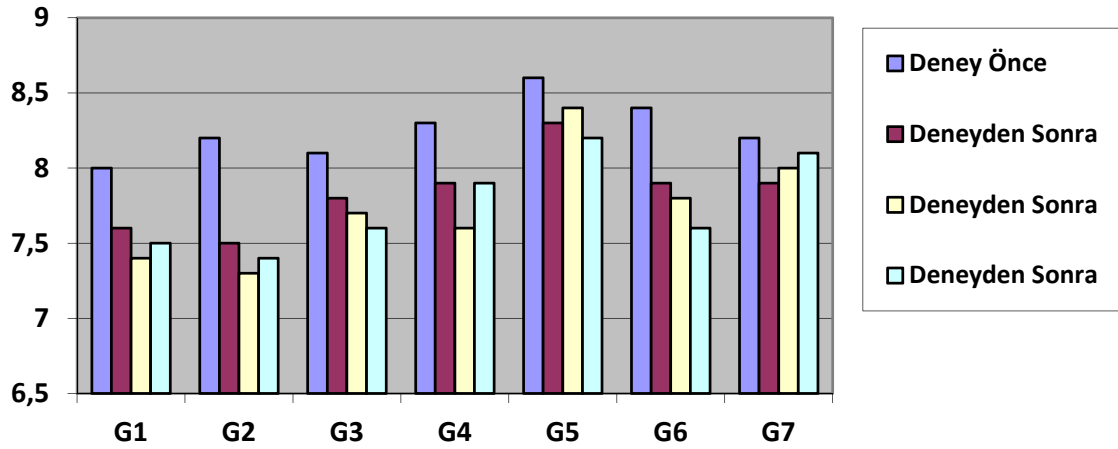
0,1m 20ml $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Çözeltisi



Çok çok az yanma oldu.

Saf Su : Numuneler yandı.

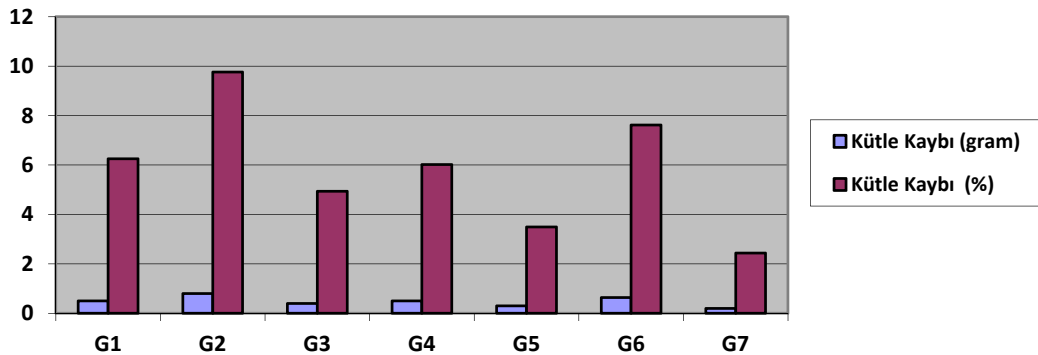
Şekil 3.1. Yanma testinden örnekler.



Şekil 3.2. Ahşap yongaların deneyden önceki ve sonraki kütleleri

(G1:H₃BO₃, G2:Al₂SO₄, G3:(NH₄)₂HPO₄, G4:Na₂B₄O₇ 10H₂O, G5:B₂O₃, G6: 2ZnO 3B₂O₃ 3,5H₂O, G7: Özel Karışım)

Çözeltilerin tümü 1 M derişimde hazırlanmıştır. Ahşap yongalar hazırlanan karışımında 20 dk. bekletilmiş ve kurutma fırınında 60 °C de 15 dakika kurutulduktan sonra yakılma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Ahşap levhalardaki kütle kaybı

(G1:H₃BO₃, G2:Al₂SO₄, G3:(NH₄)₂HPO₄, G4:Na₂B₄O₇ 10H₂O, G5:B₂O₃, G6: 2ZnO 3B₂O₃ 3,5H₂O, G7: Özel Karışım)

Deneylerin ikinci grubunda 3 dakika alevde yakılan yonga levhalar üzerine hazırlanan karışımlar püskürtülerek bu kez alev geciktirme boyutu incelendi. Bu amaçla 50x40x1,5

mm ebatlarında 10 adet levha seçildi ve alevin bastırılması ve yangın söndürme etkisi ayrıca incelendi ve gözlemler bir tabloya aktarıldı.

Test örnekleri 50x40x1,5 mm boyutlarında sarıçam yonga ahşaptan kesilmiş tahtalardır. Ahşap tahtalar 5'li gruplar halinde seçilmiş ve her bir gruba hazırlanan karışımlar püskürtme yöntemi ile uygulanmıştır. Tablodaki veriler 5'li grupların davranışlarının ortalaması alınarak grafiğe geçirilmiştir.



4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma, sonuç ve öneriler

Bu çalışmada alev geciktirici ve yanma engelleme özelliğine sahip bilinen bileşiklerden çözeltiler hazırlanmış bu çözeltilerin hem kurutma kâğıdında hem de ahşap yongada yanma davranışlarına etkisi incelenmiştir. Seçilen bazı bor bileşikleri ise laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin özel oranlarda karıştırılması ile elde edilen özel bir karışım hazırlanmış ve yanma geciktirici etkisi incelenmiştir. Özel karışım seçilirken doğaya en az zarar vermesi orman yangınlarında kullanıldığında toprakta gübre olarak kullanılacak bileşikler tercih edildi. Yapılan deneyler sonucu bor bileşiklerinin yanma geciktirici etkisi net olarak gözükmemektedir. Bor bileşikleri arasında çinko borat ve bor oksit daha etkin olduğu görülmüştür. Kütle kaybı grafiği incelendiğinde en başarılı ürünün özel karışım ve çinko borat olduğu gözlenmiştir. Özel karışım uygulanan ahşap yongaların yalnızca karardığı ve yanmanın olmadığı görülmüştür.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan birçok yangın geciktirici doğaya zarar verdiği için yasaklanmıştır. Özellikle halojen bazlı olanların kullanımı sınırlanmıştır. Yanma sonucu toprağa karıştığında gübre özelliği de gösteren bor bazlı geciktiricilerin kullanım alanı sürekli artmaktadır. Bu tez çalışması ile bu alanda kullanılacak yeni bir karışım önerilmiş ve uygulamalarda başarılı olduğu tespit edilmiştir. Ürünün patenti için çalışmalar başlatılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Ahlstrom, D. A., Liebman, S. A., Quinn, E., J. Poly. Prep. Amer. Chem. Soc. Div. Poly. Chem., 14, 1973.
2. Allen, C. W., J. Fire Sci., 11, 1993.
3. Allen, C. W., **Trends in Polymer Science**, 2, 1994.
4. Allen, N. S., Edge, M., Corrales, T., **Polym. Degrad. Stab.**, 56, 1997.
5. Antia, F. K., Cullis, C. F., Hirschler, M. M., **Eur Polym. J.**, 18, 1982.
6. Baysal, E., Çeşitli Borlu ve WR Bileşiklerinin Kızılçam Odununun Fiziksel Özelliklerine Etkisi KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Trabzon 1994. 31. İnchem <http://www.inchem.org>
7. Berkel, A. Ağaç Malzeme Teknolojisi, Ağaç Malzeme Teknolojisi, Ağaç Malzemenin Korunması ve Emprenye Tekniği İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Fakültesi Yayın No : 183, Sermet Matbaası İstanbul cilt 2, 1972.
8. Bolf, A. G. and Lichtenhan, I. D., Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 35, 1994.
9. Bolger, R., Ind. Minerals, 340, 1996.
10. Bonduel, D., Mainil, M., Alexandre, M., Monteverde, F., Dubois, P., Chem. Commun., 781, 2005.
11. Börek, H., Production And Characterization Of Zinc Borate-Polymer Nano Composites. Marmara University Institute For Graduate Studies In Pure And Applied Sciences. Thesis For The Degree Of Master Of Science In Metallurgical And Materials Engineering, İstanbul, 2011 ,95 s.
12. Brenden, J. Heat Release Rates From Wall Assemblies Oxygen Consumption and Other Methods Compared Research Paper Forest Products Laboratory USDA Forest Service, 476, 21, USA, 1986.
13. Brown, S. C. and Herbert, M. J., Flame Retardants 92 Conference Paper, Elsevier Applied Science, London, 1992.
14. C.E.Mortier, Modern Üniversite Kimyası, Cilt 2., İstanbul., 1999.
15. Calcote, H. F., Comb. Flame, 42, 1981.
16. Calcraft, A. M., Green, R. J. S., Mc Roberts, J. S., Plast. Polym., 42, 1974.
17. Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M. L., Delobel, R., Polym. Int., 49, 2000.
18. Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M. L., Delobel, R., Polym. Int., 49, 2000.

19. Carter, H. Fire Fightingh Strategy and Tactics. Fire Protection I Publications, s. 6-9 Oklahama State University, 1988.
20. Carty, P. and White, S., Appl. **Organometallic Chem.**, 10, 1996.
21. Chao, T. C., Sarmah, S. K., Boisvert, R. P., Burns, G. T., Katsoulis, D. E., Page, W. C., Proceedings of 43rd International SAMPE Symposium, Anaheim, 1998.
22. Cullis, C. F. and Hirschler, M., The Combustion of Organic Polymers, Clarendon Press, Oxford, 1981.
23. Cullis, C.F. Hirscher , M.M. The Combustion of Organik Polymerz Clorenden Pres-Oxford, The City Universty-London, 1981.
24. Davis, J., J. Vinyl Addit. Techn., 2, 1, 1996.
25. Dubois, A. B., Fire and Smoke: Understanding the Hazards, National Academy Press, Washington, D. C., 1986.
26. Edgerley, R. G. and Pettett, K., Fire Mat., 2, 1978.
27. Eric, M., Yapılarda Yangının Malzemeye Etkisi, Birinci Yangın Ulusal Kurultayı Bildirileri, ODTÜ Mimarlık Fak Basın İşliğı Ankara, 290-314, 1985
28. Esmer, Ö., ve Boran, Ü.S., 1. Yangın Ulusal Kurultayı Bildirileri, Ank, 1983.
29. Fristrom, R. M., Kinetic and Mechanism of Flame and Flame Suppression, NBS
30. Gökmen, Ş., Yangın Bilgisi, Ege Üniversitesi, Bornova, İZMİR
31. Green, I., J. Fire Sci., 12, 1994.
32. Green, J., Fire Retardancy of Polymeric Materials, Marcel Dekker Inc, New York, 2000.
33. Green, J., Fire Retardancy of Polymeric Materials, Marcel Dekker Inc, New York, 2000.
34. Handbook of Chemitry and Physics 60:the Edition, S:D 122 CRC Press, USA. 1979-1980.
35. Hawkins, W. L., Polymer Degradation and Stabilization, Springer Verlag, Berlin, 1984.
36. Hilado, C. L., Flammability Handbook for Plastics, 3rd ed., Technomic Publication, Westport, CT, 1982.
37. Hirschler, M. M., Carbon Monoxide and Human Lethality: Fire and Non-Firen Studies, Elsevier Applied Science, London, 1993.
38. Hirschler, M. M., Flame Retardants, Interscience Communications: London, 1996.
39. Hirschler, M. M., Heat Release in Fires, Elsevier Applied Science, London, 1992.
40. Horacek, H. and Grabner, R., **Polym. Degrad. Stab.**, 54, 1996.
41. Horacek, H. and Grabner, R., **Polym. Degrad. Stab.**, 54, 1996.
42. Horacek, H. and Grabner, W., Makromol. Chem. 74, 1993.

43. Hornsby, P. R. *Macrol. Symp.*, 108, 1996.
44. Hornsby, P. R., *Fire Mater.*, 18, 1994.
45. Hornsby, P., *Inorganic Fire Retardants*, RSC Conference Paper, London, 1993.
46. Iji, M. and Serizawa, S., *Polym. Adv. Technol.*, 9, 1998.
47. Indrea, D., *Studies on Fire Retardant Treatment of Wood*, Journal of the Timber Development Association of India 4,5-10. 1987.
48. Inoue, K., Nakamura, H., Ariyoshi, S., Takagi, M., Tanigaki, T., *Macromolecules*, 22, 1989.
49. İnzhenerno, S. *Study of Durability of Fire of the Protective Action of a Composition Based on Trichloroethylphosphate for Surface Treatment of Wood* *Lesnoi Zhurnal*, 6, 82-85, 1983.
50. Kadirgan, N., *Yanma ve Patlamalarla İlgili Genel Bilgiler*, Yangın Okulu Ders Notları, s. 1-20, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, 1997.
51. Kadirgan, N., *Yanıcı-Patlayıcı Gazların İşçi Sağlığı ve İş Güvenirliği Açısından Yarattığı Sorunlar*, *İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Okulu-II.* s. 239-252, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, 1994.
52. Kambour, R. P., Klopper, H. I., Smith, S. A., **J. Appl. Polym. Sci.**, 26, 1981.
53. Kılınç, M., 2009. *Production And Characterization Of Boron Based Additives And The Effect Of Flame Retardant Additives On Pet Based Composites*, Middle East Technical University degree of doctor of philosophy in Chemical Engineering, Ankara, 326 s.
54. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.10 & Vol.4, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1994.
55. Koyuncu, R., *Yangından Korunma, Önleme, Söndürme Teknikleri*, Ankara, 1985.
56. Kracklauer, J. J. and Sparks, C., *J. Plast. Eng.*, 11, 1974.
57. Kroenke, W., J., **J. Appl. Poly. Sci.**, 26, 1981.
58. Kumagai, Y. And Ohuchi, T. *Effect of Phosphoric acid on the Combustion of Wood. Measurement of Combustion Heat and Concentration of İnorganic gas in waste gas* *Mokuzai Gakkaishi Journal of the Japan Wood Research Society*, 214, 237-242, 1975
59. Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J. M., Leroy, E., *Mater. Lett.*, 59, 2005.
60. Landrock, A. H., *Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology*, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1983.

61. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.M.; Dubois, Ph.: “New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites”, *Materials Science and Engineering R.*, 63 (2009) 100–125.
62. Lawson, D. F., **J. Appl. Poly. Sci.**, 20, 1976.
63. Lawson, D. F., Kay, E. L., Roberts, D., *Rubber Chem. Technol.*, 48, 1975.
64. Lee, F. T., Green, I., Gibilisco, R. D., *J. Fire Retard. Chem.*, 9, 1982.
65. Lee, P. Studies on the Residual Bending Strength of Burned Wood Treated With Fire Retardant Chemicals *Wood Science and Technology Mogjae ,Gonghak*, 12, 2, 10-19, 1984.
66. Lee. P, Oxygen Index of Fire Retardant Treated Plywood in burning test, **Journal Korean Forestry Society**, 78,4,419-424,1989
67. Lyons, J. W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*; John Wiley and Sons Inc., New York, 1987.
68. Lyons, J. W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*; John Wiley and Sons Inc., New York, 1987.
69. Mark, J. E., Allcock, H. R., West, R., *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
70. Mitchell, L. C., US Patent 3,845,001, 1974.
71. Montaudo, G., Scamporrino, E., Vitalini, D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 21, 1983.
72. Nies, N. P., Campbell, G. W., Adams, M. R., *Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes*, New York, Interscience Publishers, 1964.
73. O'Driscoll, M., *Ind. Minerals*, 318, 1994.
74. Peker, H. Değişik Ağaç Türlerinde Yaygın Geciktirici Kimyasal Maddelerin Eğilme Direnci Üzerine Etkileri K.T.Ü., Fen Bil Enst, Y L. Tezi, Trabzon, 1994.
75. Petrella. R. V., *J. Fire Flammability*, 10, 1979.
76. Pritchard, G., *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Chapman and Hall, 1998.
77. Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S., Delobel, R., *Thermochem. Acta*, 456, 2007.
78. Schubert, D. M., Alam, F., Mandana, Z. V., Knobler, C., *Chem. Mater.*, 15, 2003.
79. Shukla, S. Investigations on the Behavior of Nitro Cellulose Paints of Fire Retardant Treated Wood For Exterior Use, *Van Vigyan*, 19, 2, 47- 50, India, 1981
80. Tektaş, E. and Mergen, A., Zinc Borate Production Feasibility Report, Etibank, May 2003

81. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook*; 2nd ed.; Hanser Publishing: New York, 1990.
82. Uesugi, Y. and Fukui, Y. **Combustive Gas Toxicity For Wood Treated With Chemicals** *Journal of the Japan Wood Research Society*, 27, 5, 428- 436, 1981
83. Van Krevelen, D. W., *Polymer*, 16, 1975.
84. Woods, W. G. and Bhatnager, V. M., *Advances in Fire Retardants, Part 2*, Technomic, Pa., 1973.
85. Yanenko, M., *Evaluation of the Toxicity and Combined Effect of Combustion Wood-Samples Treated With Fire-Retardants*, *Protivo Pazhornia Oborony Klnimiya Drevesny*, 5, 105-107, USSR, 1988.
86. Yu Lu, S.; Hamerton, I.: "Recent developments in the chemistry of halogenfree flame retardant polymers" *Prog. Polym. Sci.*, 27 (2002) 1661–1712.
87. Zaikov, G. E. and Lomakin, S. M., *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 1996.
88. Zingde, G., *ANTEC Technical Conference Proceedings*, 54, 3, 1996.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Yasemin ÇELİK

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 2 Haziran 1982, Ankara

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: +90 506 421 82 82

Email: ysmnclk.82@gmail.com

Yazışma Adresi: Demet gül mahallesi 413. Cadde 66/19 06200 Yenimahalle/ANKARA

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2019
Lisans	GÜ G.E.B.F Kimya Ankara	2006
Lise	M.R.Uzel Kimya And. M. Lisesi, Ankara	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2016- Halen	Tıbbi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi	Uzman
2009–2013	PTT	Tebliğat Kayıt Elemanı

YABANCI DİL

İngilizce, Almanca

YAYINLAR

1. Çelik Y. "Hız ve Renk YGS Kimya Denemeleri" Yayın Denizi, (2017)