ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Mustafa Kemal ÖZ

YANMAYA KARŞI DİRENÇLİ (FR) VE KATYONİK BOYALARLA BOYANABİLEN (CD) POLYESTER ÜRETİMİ VE BU POLYESTERİN ELYAF PROSESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANMAYA KARŞI DİRENÇLİ (FR) VE KATYONİK BOYALARLA BOYANABİLEN (CD) POLYESTER ÜRETİMİ VE BU POLYESTERİN ELYAF PROSESİ

Mustafa Kemal ÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 05/05/2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....……	İmza.....……	İmza.....……..
Prof. Dr. Hunay EVLİYA	Prof. Dr. Halime Ö.PAKSOY	Prof. Dr. Nurettin ÇOLAK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
İmza.....……	İmza.....…….	
Prof. Dr. Hamit Boztepe	Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN	
ÜYE	ÜYE	

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı fikir ve sanat eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

YANMAYA KARŞI DİRENÇLİ (FR) VE KATYONİK BOYALARLA BOYANABİLEN (CD) POLYESTER ÜRETİMİ VE BU POLYESTERİN ELYAF PROSESİ

Mustafa Kemal ÖZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Hunay Evliya

Yıl : 2006, Sayfa: 74

Jüri : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
Prof. Dr. Nurettin ÇOLAK
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN

Bu çalışmada, fosforlu ve katyonik monomerlerin, bis(2-hidroksi etil)teraftalat (BHET) oligomeri ile kopolimerleştirilmesi sonucu, yanmaya karşı dirençli (FR), katyonik boyalar ile boyanabilen (CD) polyester sentezlenmiş, karakterize edilmiştir. Polikondenzasyon metodu ile sentezlenen, kopolimerleştirilen polimer, elyaf haline getirilmiş ve yanmaya karşı dirençli, katyonik boyalar ile boyanabilen FR, CD polyester (kopolimer) elyaf elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: FR, yanmaya karşı dirençli, CD, katyonik boyalar, polyester

ABSTRACT

PhD THESIS

PRODUCTION OF FLAME RETARDANT (FR) AND CATIONIC DYEABLE (CD) POLYESTER AND FIBRE PROCESS OF THIS POLYESTER

MUSTAFA KEMAL ÖZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Hunay EVLİYA

Year : 2005, Pages: 74

Jury : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
Prof. Dr. Nurettin ÇOLAK
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN

Flame retardant (FR) and cationic dyeable (CD) polyester was synthesized by copolimerization of bis(2-hydroxy ethyl)terephtalate (BHET) oligomer and phosphorous, cationic dyeable momomers. And it was also caracterized. Then, the FR and cationic dyeable fibre were produced by using this polymer, which is synthesized by polycondensation method.

Key Words : FR, flame retardant, Cat-D, cationic dyes, polyester

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlamamda bana her türlü yardımı yapan, desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Hunay Evliya'ya candan minnettarlığımı belirtmek ister ve kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Prof. Dr. Hunay Evliya'nın yönlendirmesi, tavsiyeleri, sürekli cesaretlendirmesi ve deneyimi olmadan, bu tez asla tamamlanmamıştı.

Tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. Halime Paksoy ve Prof. Dr. Nurettin Çolak'a yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleri yapmamdaki yardımlarından dolayı Azmi ÇİFTÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez aşamasındaki yardımlarından dolayı Musa YARDIMCI'ya, proje konusundaki yardımlarından dolayı Ahmet TURAN'a, katkılarından dolayı Fevzi ÇELİKÖZÜ'ne, reaktör ile ilgili yardımlarından dolayı Güven KAYA'ya, testleri yapmamdaki yardımlarından dolayı Asuman SÖYLEMEZ'e, genel yardımlarından dolayı Ersoy NİSANOĞLU ve Özgür DOĞAN'a teşekkür ederim.

Ekipmanların, hammaddelerin sağlanmasında ve endüstriyel denemelerde tesislerinin denemeye açılmasındaki katkılarından dolayı ADVANSA SASA'ya, Sn. Can BAYKAM ve Sn. Ali AKDAĞ'a ve denemelerde gösterdikleri özveriden dolayı Batch Elyaf İşletmesi çalışanlarına teşekkür ederim.

Son fakat çok önemli, tüm hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren, maddi ve manevi yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, ailemi, eşim Hamide ÖZ'ü, annem Saliha ÖZ'ü ve babam Mehmet ÖZ'ü takdir eder ve onlara minnettar olduğumu belirtirim.

KISALTMALAR

MEG : Monoetilen Glikol
DEG : Dietilen Glikol
PET : Polietilen teraftalat
POY : Kısmi olarak düzenli yapıya geçmiş iplik (elyaf)
FR : Yanmaya karşı dirençli
CD : Katyonik boyanabilir
BHET : Bis(2-hidroksi etil)teraftalat
IV : İntrinsik Viskozite
Tg : Yumuşama Sıcaklığı
Tc : Kristalleşme Sıcaklığı
Tm : Erime Sıcaklığı
Tcomb : Yanma Sıcaklığı
LOI : Sınırlayıcı Oksijen İndeksi
Dn : Denye
OKF : Orto-kloro fenol
TBPAF : 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol
PPA : Fenil fosfinik asit
TPA : Teraftalik asit
DBBD : Dibromo bütendiol
DBDPO: Dekabromo difeniloksit
%SÇ : % Sıcakta Çekme

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……..……..I
ABSTRACT…….…….....II
TEŞEKKÜR……..III
SİMGELER VE KISALTMALAR……IV
İÇİNDEKİLER……..V
ÇİZELGELER DİZİNİ……...IX
ŞEKİLLER DİZİNİ……XI
1. GİRİŞ……...1
1.1 Çalışmanın Amacı……...……1
1.2. Genel Bilgiler…….2
1.2.1. Risk…….....3
1.2.2. Yanma Prosesi…….4
1.2.3. Malzemelerin Yanması……...5
1.2.4. İzolasyon ve Geciktirme……6
1.2.5. Yanmayı Geciktirici Çözümler Üretme……..6
1.2.6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)……7
1.2.7. Yanma Testi……9
1.2.8. Yanmayı Geciktirmede Ticari Çözümler……..10
1.3. FR Kimyası……..12
1.3.1 Yanmayı Geciktirici (FR) Katkı Maddeleri……...15
1.4. Polyester Lifleri……21
1.4.1. PET Lifleri…….22
1.4.2. Yanmaya Karşı Dirençli (FR) PET Elyaf…….29
1.5. PET'in Boyanması……...30
1.5.1. Katyonik Boyanabilir PET Elyaf……..31
1.6.Kullanım Alanları…….32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……33
3. MATERYAL ve METOD……43
3.1. Materyal……...43

3.1.1. Bis(2-hidroksi etil) teraftalat (BHET) Oligomeri……..43
3.1.2. FR Katkı Maddesi…….43
3.1.3. Katyonik Boyalarla Boyanabilme Özelliği Sağlayan Katkı Maddesi……...……..43
3.1.4. Çapraz Bağlayıcılar……...43
3.1.5. Katalizör……43
3.1.6. Diğerleri……43
3.2. Metod……...44
3.2.1. Sentez……44
3.2.1.1 Pilot Polimerizasyon Tesisinde Yapılan Çalışmalar ...47
3.2.1.2. Endüstriyel Polimer Üretimi Sonrası Polyester Elyaf Üretim Denemeleri…….49
3.2.2. Karakterizasyon…….53
3.2.2.1.Viskozite Ölçümü……53
3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)…….53
3.2.2.3. Polimer ve Elyafta Fosfor, Titan dioksit, Optik Madde tayini……...54
3.2.2.4. Elyaf İnceliği (Lif Denyesi)Tayini……54
3.2.2.5. Polimer ve Elyafta Renk Tayini……54
3.2.2.6. Elyafta Mukavemet ve %Uzama Tayini……55
3.2.2.7. Elyafta % Sıcakta Çekme Tayini……...55
3.2.2.8. Elyafta Kıvırcık sayısı/cm Tayini……..56
3.2.2.9. Elyafta Kesim Boyu Tayini……...56
3.2.2.10. Elyafta % Finiş Tayini…….56
3.2.2.11. Elyafta Katyonik Boyanabilme Tayini……57
3.2.2.12. Elyafta Boya Alma Tayini……58
3.2.2.13. Elyafın FR özellik Tayini…….58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…….59
4.1. Pilot Polimerizasyon Tesisi……..60
4.2. Pilot Polimerizasyon Tesisinde Üretilen Polimerlerin Özellikleri……...62
4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları……..63

4.4. Endüstriyel Elyaf Üretim Tesisinde Üretilen FR ve Katyonik Boyanabilir Elyafın Özellikleri……...65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……70
KAYNAKLAR……..72
ÖZGEÇMİŞ……..74

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Bazı Polimerlerin LOI değerleri: Yanma İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarının Yüzdesi…….…….8
Çizelge 1.2. Bazı Polimerler ve Yanma Sınıflandırması……14
Çizelge 1.3. Bazı Ticari Fosfor İçerikli Yanma Geciktiricileri……..19
Çizelge 1.4. Halojenli Fosfat Yanma Geciktiricileri……..20
Çizelge 2.1. Isı Ayarı ile Boya Almadaki Değişim Yüzdeleri (45sn için)…….33
Çizelge 2.2. Isı Ayarı ile Boyama Sıcaklıklarının CD Polyesterin Mukavemeti (g/dn) Üzerindeki Etkisi (45sn için)……33
Çizelge 2.3. Polifosfatların LOI Değerleri……..35
Çizelge 2.4. PPA Ekleme Stepinin Kopolimerdeki % Fosfor ve DEG'e Etkisi……38
Çizelge 2.5. Normal PET ile Kırmızı Fosfor ve Metal Oksitle Doldurulmuş PET'in Kompozisyonları ve LOI Değerleri……39
Çizelge 3.1. Deney 1–4' ün Proses Koşulları……...49
Çizelge 3.2. Deney 5-9'un Proses Koşulları…….49
Çizelge 3.3. Endüstriyel Denemelerde Üretme Proses Parametreleri……51
Çizelge 3.4. Endüstriyel Denemelerde Çekme – İşleme Parametreleri…….51
Çizelge 4.1. Pilot Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik Boyanabilir Polimerin Analiz Sonuçları……62
Çizelge 4.2. Endüstriyel Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik boyanabilir Polyesterin Analiz Sonuçları……..65
Çizelge 4.3. Endüstriyel Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik boyanabilir Polyesterin Analiz Sonuçları……...67

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Yangın ile İlgili Beş Anahtar……2
Şekil 1.2. Yanma Prosesi……..4
Şekil 1.3. FR'li ve FR'siz Ürünlerin Isı çıkışı –Zaman İlişkisi……5
Şekil 1.4. Koruyucu Tabakalı FR Yapı……...10
Şekil 1.5. Polimer Yanma Prosesi ve Döngüsü……..12
Şekil 1.6. Yanmadan Önce Bozulan Uçuşmuş Yakıtın Olduğu Yerde, Bozulma Alanını Gösteren, Organik Yakıt İçeren Alev……..…...……13
Şekil 1.7. Bromlu Difenil oksit yanma geciktiricileri……..16
Şekil 1.8. Bromlu Fenol yanma geciktiricileri……17
Şekil 1.9. Fosfat yanma geciktiricileri……18
Şekil 1.10. Bazı Alkil-aril Fosfat Yanma Geciktiricileri……21
Şekil 1.11. Alkil Fosfanatların Genel Formülü……...21
Şekil 1.12. Genel olarak Polyesterin Formülü……22
Şekil 1.13. PET Eldesi……23
Şekil 1.14. PET Polimerizasyon Prosesi……24
Şekil 1.15. PET Elyaf Prosesi……..25
Şekil 1.16. PET Lifin Mikroskoptaki Görünüşü……..26
Şekil 1.17. PET İçerisinde Fosfor İçeriğine Karşılık LOI Değerinin Değişimi……..28
Şekil 1.18. Elyaf İçerisindeki Fosforun LOI Değerine etkisi……29
Şekil 1.19. Bazı Katyonik Boyalar...…….....…….32
Şekil 2.1. Flor İçerikli Polifosfatların Sentezi……34
Şekil 2.2. Fosfor İçerikli Diamin'in Sentezi (PAI)……..35
Şekil 2.3. Fosfor İçerikli Diaminin Sentezi (PAII)……..36
Şekil 2.4. FR polyesterin Oluşumu……37
Şekil 2.5. Elde Edilen FR PET ve PEN Kopolyesterlerinin Şematik Diyagramı…...40
Şekil 2.6. FR PET-ko-Poli(etilen DDP) Kopolyesterin Eldesi……...41
Şekil 2.7. LOI Test Sonuçları……42
Şekil 3.1. Çalışmaların Yapıldığı Pilot tesis……...45
Şekil 3.2. Çalışmaların Yapıldığı Pilot Reaktör……..46
Şekil 3.3. Deneylerde Uygulanan FR/katyonik boyanabilir Polimer Üretim Prosesi.48

Şekil 3.4. Endüstriyel Denemelerde kullanılan Polyester Elyaf Üretim Prosesi……50
Şekil 4.1. Yanmaya Dirençli / Katyonik Boyanabilir Polimerin DSC grafiği……64
Şekil 4.2. Yanmaya Dirençli / Katyonik Boyanabilir Elyafın DSC grafiği……64

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Polietilen teraftalat (PET) polimer ve elyaftan üretilmiş malzemeler günlük hayatımızda önemli bir yere sahip olup, tüketimi de günden güne artan bir hale gelmiştir.

Son yıllarda, özel nitelikli polyester elyafa yönelmeler, istekler, ihtiyaçlar olmaktadır. Üreticilere de büyük getirisi olan her üreticinin yapamadığı özel ürünleri üretmek cazip hale gelmiştir. Ayrıca günümüzde insan sağlığına, emniyetine ve çevreye karşı duyarlılık bilinci de gittikçe gelişen ve insanları özel ürünler üretmeye teşvik eden faktörler olmuştur.

PET elyaf katyonik boyalarla boyanamaz ve yanmaya karşı dirençli (FR) özelliği taşımazlar. Ancak, bir şekilde bazı katkı maddeleri kullanmak suretiyle bu iki önemli özellik PET elyafa kazandırılabilir.

FR elyaf özelliği, PET'e fosfor içerikli katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilebilir. FR mekanizması, ısıyı uzaklaştırma, erime yüzeyinin azaltılması ve eriyik damlalarının sönmesi şeklinde gerçekleşir.

Bu çalışmanın amacı, nitelikli ürün tanımına uyan, yanmaya karşı dirençli (FR), yanmayı geciktirici polyester üretmek ve bu polyesteri elyaf haline getirmektir. Ayrıca bu polyesterin dispers boyamanın yanı sıra, katyonik boyanabilir (CD) elyaf olmasını da sağlamaktır. Çalışmada, kopolimerleştirme yöntemi ile asıl zincire fosfor esaslı ve katyonik boyanmayı sağlayan monomerler ilave edilmesi ile hem FR hem de katyonik boyanabilir polyester elde edilmesi amaçlanmıştır.

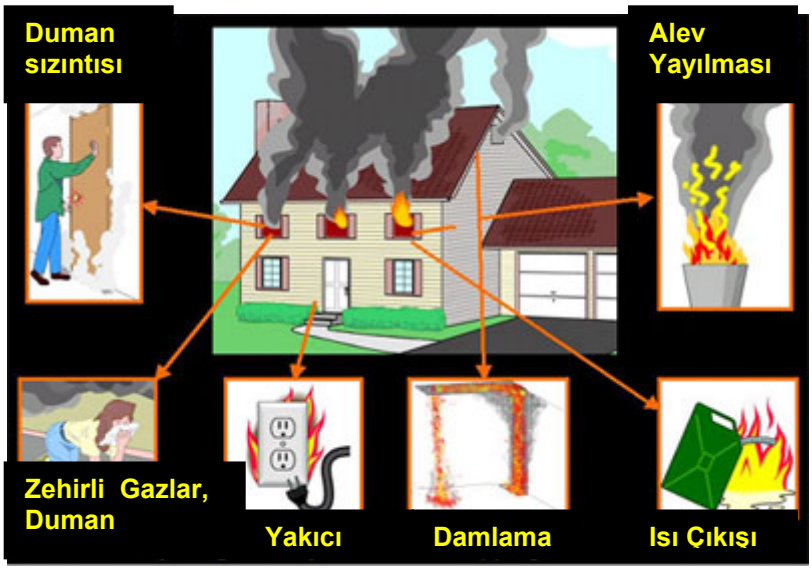
Üretilecek bu CD, FR polyester elyaf ev tekstilinde, döşemelik kumaşlarda, mobilyalarda, yatak malzemelerinde, örtülerinde kullanılabilir olacak, yanmaya karşı dirençli olduğundan insan emniyeti, sağlığını korumuş olacak ve buna ilave olarak katyonik boyalar ile boyanabileceğinden üreticiye maliyet avantajı sağlayacağı kuşkusuzdur.

1.2. Genel Bilgiler

Yangın hem insan hayatında hem de mülkiyetinde sürekli vardır. Bazen trajik, bazen de küçük hasarlarla sonuçlanır. Problemin bazı kaynakları şunlardır:

- Kullanılan malzemelerin çoğu yanıcıdır.
- Kalabalık yerlerde (tiyatrolarda, sinemalarda, toplu taşımacılıkta, klüplerde, yemekhanelerde) yangın çıkması durumunda birçok can kaybı olabilir. Kalabalık yerlerde alınmayan emniyet tedbirleri buna nedendir.
- Yanmayı arttırıcı malzemelerin, elbiselerin ve giysilerin kullanımı kişisel tehlikelerin artmasına yol açabilir.

Yangın ile ilgili beş önemli anahtar Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Yangın ile İlgili Beş Anahtar

Yanabilirliği azaltılmış, geciktirilmiş malzemelerin kullanılması, hem malzemelerin hem de ürünlerin test edilmesi, kurallar ve yasaların uygulanması ölüm ve kayıpların, yaralanma riskinin azaltılmasına ayrı ayrı katkıları olacaktır.

Tehlikelerin azaltılması yönünde birçok çalışmalar ve ilerlemeler kaydedilmiştir, ancak bazı sınırlayıcı faktörlerde mevcuttur. Bunlar;

1. Büyük bir felaket, facia olmadığı sürece, yangın riski insanlar tarafından pek önemsenmiyor.
2. Kişisel özgürlüğü kısıtlayan bazı çözümler, iyileştirmeler insanlar tarafından pek hoş karşılanmıyor.
3. Estetiği bozan, azaltan herhangi bir ürün yanmayı geciktirici olsa bile insanlar tarafından hoş karşılanmıyor.
4. Maliyeti fazla ise direnç gösteriliyor. Tüm bu kısıtlamalar düşünüldüğünde, çözüme ulaşmak gayet zor, aşılması güç engeller olarak karşımıza çıkıyor. Fakat değişen dünya bilinci ise bu kısıtlamaları aşmakta önemli yardım unsurlarından birisi oluyor.

1.2.1. Risk

Yapılan bir araştırmada, tekstil malzemelerinin yanması sonucu, yıllık 16000 yangının olduğu ve bunlarının çoğunun evlerde ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Oulton, 1995). İngiltere'de ev yangınları yıllık 6500 yaralı ve 650 ölüme yol açmaktadırlar. Ölümlerin çoğunun hemen hemen yarısının kaynağı yanma sonucu ortaya çıkan zehirli gazlar ve dumanlardır. Bunların çoğu da mobilyaların, elbiselerin, giysilerin, tekstil türü eşyaların yanması sonucu ortaya çıkmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde her 44 dakikada bir kişi yangın sonucu hayatını kaybetmektedir.

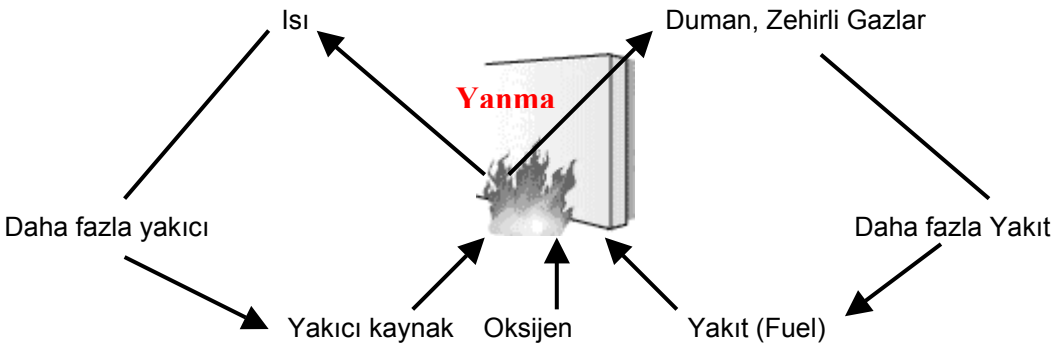
Eğer, yangın kalabalık bir yerde ortaya çıkıyorsa, birçok insan yaşamını yitirmektedir. Birkaç örnek vermek gerekirse;

Viyana'da bir tiyatroda çıkan yangın, 450 kişinin hayatını kaybetmesine yol açmıştır.

Diğer bir örnek ise; 1942 yılında Boston'da bir gece kulübünde çıkan yangındır. Oldukça sıkı, sert, dantelli parti giysileri zamanın modası idi. Sıkılığı veren nitroselüloz olması nedeniyle, ani çıkan bir yangın sonucu, bu malzemenin de etkisiyle 432 kişi ölmüş, 214 kişi de yaralanmıştır.

1.2.2. Yanma Prosesi

Yanma tehlikesini azaltıcı önlemleri almak için, yanma prosesini çok iyi anlamak gerekir. Yanma büyük bir ısı ve zehirleyici gaz üreten besleyici bir olay ile gelişebilir. Yanma için gerekli olanlar hava (oksijen), yanıcı ve yakıcı kaynaktır. Şekil 1.2'den yanma prosesi görülmektedir.



Şekil 1.2. Yanma Prosesi

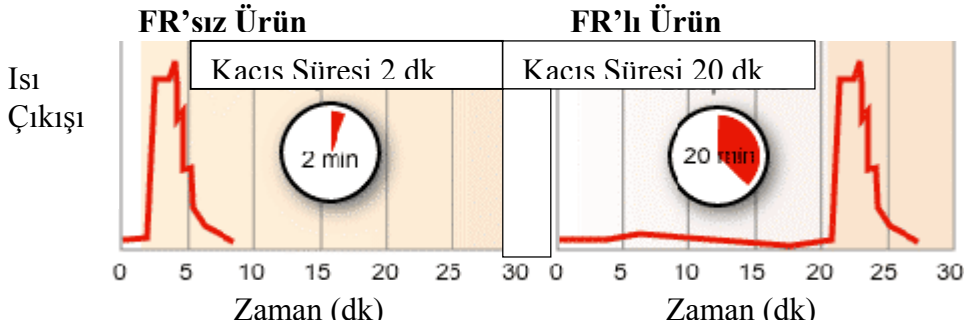
Isı ve duman yanan gazları besler ve tutuşmayı arttırır. Yanma hızı artar, yanma patlamaya kadar gidebilir.

Canlıların hayatını korumanın en büyük yolu, yanmayı geciktirmektir. Yanma geciktirildiği taktirde, yangın esnasında canlılar kaçıp, hayatlarını kurtarabilirler. Zaman çok önemli bir unsurdur.

Yanmayı geciktirici ürünler 10 kat daha fazla kaçma zamanı sağlayabilirler. Yanmayı geciktirici ürünler ilk aşamada ısının 1/4'ünü ortaya çıkarırlar. Benzer yangınlara bakıldığında, yangın FR olmayan ürünlerde, FR olanlara göre iki kat daha fazla hasar verirler.

Yanmayı geciktirici ürünler zehirli gazların 1/3'ünü açığa çıkarırlar (CO vs.)

FR özelliğe sahip bir koltuktan çıkan yangının hızı ile sahip olmayanın hızını karşılaştırdığımızda, yanmayı geciktirici özelliğe sahip koltuk 10 kat daha fazla kaçma süresi sağlayabilir. Şekil 1.3'den bu durumu görmek mümkündür.



Şekil 1.3. FR'li ve FR'siz Ürünlerin Isı çıkışı – Zaman İlişkisi

Duman ve zehirli gazlar en az ısı ve alev kadar öldürücü olabilirler. Yanmayı geciktiriciler her iki durum için önleyici, koruyucu olabilirler. Yanmayı geciktiriciler yakma ihtimalini azaltır. Şekil 1.3'ten görüldüğü gibi, yangın başlar başlamaz, kaçış süresini arttırır. Duman oluşumu tehlikeli olabilir. Fakat yanmayı geciktiriciler bu etkiyi azaltırlar.

1.2.3. Malzemelerin Yanması

Malzemeler, yakıcıya maruz kaldıklarında oksijen ortamı içerisinde yananlar, ve eğer yakıcıya maruz kalmadılar ise kendi kendini söndürenler olarak sınıflandırılabilirler. Serbestçe yanan malzemeler arasında, iki özellik tehlikeyi önemli derecede arttırabilir.

1. Yanma Isısı:

Yanma ısısı yüksek olan malzemeler çevreye daha çok zarar verirler.

2. Termal Özellikler:

Malzeme yanmaya başladığında, farklı termal geçiş sıcaklıkları ortaya çıkacaktır.

T_g: Yumuşama sıcaklığı

T_m: Erime sıcaklığı (Termoplastikler)

T_c: Kristalleşme sıcaklığı (Termoplastikler)

T_p: Piroliz sıcaklığı (Polimerlerin hızlı termal bozunma sıcaklığı)

T_{comb}: Yanma sıcaklığı (Kendiliğinden yanma olur)

1.2.4. İzolasyon ve Geciktirme

Yangını geciktirmenin en önemli özelliği ısı izolasyonudur. Bazı yapılar / malzemeler, sıcaklığın yanabilen malzemelere, canlılara ulaşmasını engeller. Bu malzemelerden bazıları;

1. Karbon elyaf
2. Karbonlaştırılmış tabaka
3. Silika ve silikon bazlı polimerlerdir

Bu tip malzemeler oksijenin yanıcı maddeye ulaşımını engeller.

1.2.5. Yanmayı Geciktirici Çözümler Üretme

Yangın sebebiyle insan kaybına yol açan en büyük 4 etki aşağıda belirtilmektedir.

1. Yanmayı geciktirme ve kaçış için dizayn:

Bu mobilya, döşeme, elbise, insan taşımacılığında vs. çıkan yangınlardaki açıkları kapsamaktadır. Bu dizayna yardımcı olması için yapılan iyileştirmelerden birisi itfaiyecilerin giysilerinin 2000 ^{o}C'nin üzerinde 30 sn süresince dayanıklı olması kabiliyetinin sağlanması idi. Binalar yangın ve duman yayılmasını engelleyici yönde dizayn edilmesi de diğer bir gelişme idi.

2. Bilinen riskleri ortadan kaldıracak kurallar koyma:

Örneğin; İngiltere'de çocuklara gece kıyafetlerinin satılabilmesi için, bazı kurallar gereğince yanma testlerinden geçmeleri gerekmektedir.

3. Yeterli test metotları geliştirmek:

Eskiden laboratuarlarda yanma testleri yeterli olmadığından, tehlikelerin gerçek kaynağı pek açık değildi, tam olarak belirlenemiyordu. Bu testler geliştirilince, yanma olayının gerçek kaynakları belirlenebildi.

4. Yangına karşı dirençli malzemeler geliştirmek:

Uygun FR malzemeler optimum yapıda üretilirlerse birçok yaralanmalar engellenebilir.

1.2.6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Atmosferde %21 oksijen mevcuttur. Geri kalanı (N_2, CO_2, su vs.) yanmayı desteklemez. Deneyle kanıtlanmıştır ki; Oksijenin Azota oranı arttıkça havada kendi kendini söndüren bazı malzemeler yanarlar. Tam tersine bu oran azaldıkça havada kolayca yanan malzemeler, azotun zengin olduğu ortamda kendiliğinden sönerler. Bu olay alevlenme – yanma testlerindeki sınıflandırmalar için çok önemli bir göstergedir.

Farklı polimerlerin yanma davranışlarını belirlemek için Mark ve Atlas LOI'yi geliştirdiler (Mark, 1975).

LOI, oksijen – azot atmosferi içerisinde bir alevi başlatmak ve arttırmak için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunun ölçüsüdür. Bir başka deyişle, LOI değeri, bir malzemenin yanması için gerekli minimum oksijen miktarıdır. LOI testi, malzemelerin yanmasını devam ettireceği atmosferde minimum oksijen miktarını belirler.

LOI Formülü : % LOI = O_2 Hacmi *100 / (O_2 Hacmi + N_2 Hacmi)

Genel olarak, LOI değeri 25'ten büyük malzemeler yani, yanmaları için %25 O_2 gereken malzemeler, havada kendi kendini söndüren malzemelerdir. Yanmaya karşı dirençlidirler. En düşük LOI değerli malzemeler ise kolayca tutuşup, yanarlar.

Atmosferde oksijen miktarı %100'e ulaşsa çok az malzeme yanmaya karşı direnebilir.

Hem PET (LOI= 22) hem de poliamid (LOI=23) havada yanmayı destekler. Bununla beraber, termoplastiklik yanma davranışında önemli etkiye sahiptir. Sentetik elyaflar, erime noktasının altında önemli derecede büzülme-çekme özelliğine sahiptirler. Bu özellik, bu tip malzemelerin yakıcı kaynaktan uzaklaşmasına yardımcı olur.

Yapılan çalışmalar sonucunda, bazı polimerler ve kumaş halinde test edilen polimerler ile ilgili yanmanın bir ölçüsü olan LOI değeri, Çizelge 1.1'de gösterilmiştir. Çizelge 1.1'e bakıldığında, oksijen ve azot ortamında Polietilen ve Polipropilen yanar. Onların oksijen hacmi, bilinenden (%21 O_2) daha düşüktür. Öte yandan, Teflon ise atmosferde hemen hemen saf oksijen altında yanabilir.

Çizelge 1.1. Bazı Polimerlerin LOI değerleri: Yanma İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarının Yüzdesi (Mark, 1975)

Polimer	LOI
Polietilen (PE)	17,4
Polipropilen (PP)	17,5-18
Polimetilen oksit	15,3
Polifenilen oksit	28,5
Poli(2,6-difenil)fenilin oksit	33,7
Polistiren (PS)	18,3
Polibutadien	18,3
Poliizopren	18,3
Polimetil metakrilat	17,3
Naylon 6	23,0-26,0
Naylon 6-6	24,0-26,0
Polietilen teraftalat	22,0-26,0
Polibisfenol teraftalat	37,6
Polivinil alkol	21,6
Polivinil klorit	38,0
Polivinilidin klorit (Saran®)	60
Polivinilidin florit (Kaynar®)	43,7
Politetrafloroetilen (Teflon®)	95,0
Polietilen-ko-klorotrifloroetilen (Halar®)	60,0
Kumaş olarak test edilen Polimerler	**LOI**
Selüloz asetat	18,5
Poliakirilonitril	19,9
PET	20-21
Yün	25,0
Naylon 6	20,0-21,5
Naylon 6-6	20,0-21,5
Poli-m-fenilin izoftalamit (Nomex®)	28-30
Polibenzimidazol	40-42
Karbon/grafit	56-64
Fenol formaldehit Kynol®	35

1.2.7. Yanma Testi

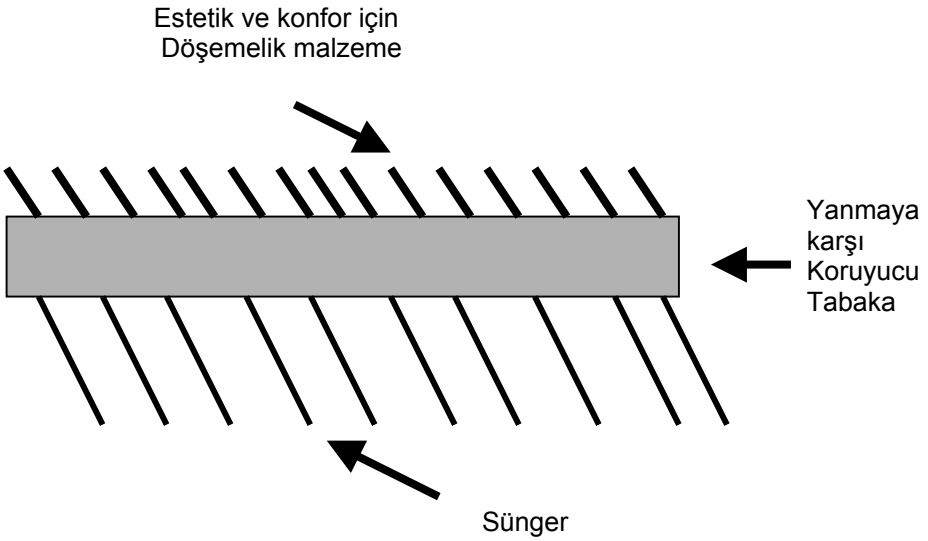
Yanma testleri BS5438 ve ASTM D1230 kodlu ve buna benzer birçok metoda göre yapılabilir. Bunlar, yakma kaynağını kontrol altında tutabilen ve yanmayı ölçebilen sistemlere sahiptirler. Bu ya alev ya da kızgın tabaka şeklinde olabilir. Her bir testte, elbiselerin, mobilyaların ve halıların yanma davranışları dikkatlice karşılaştırılabilir. Ek olarak, uygun test metotları standartlaştırılmış yıkama ve çözünürlük testlerini de tayin ederler. Bu metotlar FR finiş (elyafın yüzeyine uygulanıp, elyafa yağlayıcı, kayganlaştırıcı, antistatik ve FR özelliği veren kimyasal) ile üretilmiş malzemelerde önem taşır. Hem sabun hem de kumaş yumuşatıcı kimyasalları, sert su şartlarında, FR özelliği örten, azaltan birikmeler oluşturabilirler. Sodyum hipoklorit ile elbiselerin ağartılması, kullanılan finişi değiştirebilir veya oksiselülöz oluşturabilir. Bu işlem kalıcı finişleri etkisiz duruma getirir. Bunlar, FR finişlerin dayanıklılığını test etmek için kullanılan ek metotlardır.

Tekstilcilerin karşısına şu önemli soru daima çıkmaktadır. FR finişine sahip ürünlerde dayanıklılık ne kadardır? Bu tip ürünlerin, 200 yıkama sonrasında da FR özelliğini koruduğu cevabı verilebilir.

Mobilya döşemelerindeki yanma testlerinin yapılması sonucu kullanılan malzemelerin yanmaya karşı dirençli olup olmadıkları öğrenilebilir. Bundan sonra alınacak önlemler ile birçok yaralanmalar, kayıplar engellenebilir. Testlerin hepsinin genel amacı yapılan malzemenin FR özelliğe sahip olup olmadığını ortaya koymaktadır.

Mobilyadaki bir süngerle doldurulmuş döşemenin yanması sonucu oluşan kayıplara ilave olarak ölümle de sonuçlanabilir. 3 dakika devam eden ev yangınları kontrol altına alınamayabilir. Yangınlar evlerin yanı sıra trenlerde, uçaklarda da olabilir. Bunlar da yanma testleri sayesinde simüle edilebilirler. Tüm bu testler sonucunda alınabilecek tedbirler ortaya çıkmış olacaktır.

Herhangi bir durumda, kontrol altındaki yakıcı kaynak bu testlerde kullanılır. Zaman, sıcaklık, yanma olayının boyutu kritik faktörlerdir. Yanmanın sonucu malzemenin yapısına bağlıdır. Yanmada eğer var ise malzemenin koruyucu tabakası önemli rol oynar. Şekil 1.4'te koruyucu tabakalı bir FR yapı görülmektedir.



Şekil 1.4. Koruyucu Tabakalı FR Yapı

Koruyucu tabakada olması gereken bazı özellikler;

1. Gaz oluşumundan sonra bile zarar görmemeli.
2. İç tarafa ısı transferini minimum tutmalı.
3. Yanmada kullanılacak oksijeni sınırlandırmalı. Örneğin, karbon elyaf koruyucu tabaka olarak kullanılmaktadır.

1.2.8. Yanmayı Geciktirmede Ticari Çözümler

Birçok malzemenin yapısında alevlenmeye, yangın risklerine karşı değişikler yapılarak ilerlemeler kaydedilmiştir. Yanmayı geciktirici, düşük riskli malzemeleri üretmekteki temel unsur, yanmanın yayılmasının ve yanma ürünlerinin oluşumunun engellenmesidir. Eğer yangın küçük çapta kalırsa, kolayca söndürülebilir veya paniğe yol açmaz.

Bazı doğal malzemeler aslen kendiliğinden sönerler. Birçok sentetik polimerler özel bir yapı oluşturulmadığı sürece yanıcıdırlar. Yanmaya karşı dirençli tekstil elyafını üretmek için birçok çalışmalar yapılmıştır. Bazı poliolefinlerin dışında, birçok polimer yanmaya dirençli tiplerine sahiptirler. Kimyasal yapıdaki değişiklikler genellikle açıklanamadı. Bununla birlikte, elyaf üretilmeden önce

polimere FR kimyasal ilave edilmesiyle, FR özellik kazandığının kontrol edilmesi uygun bulundu.

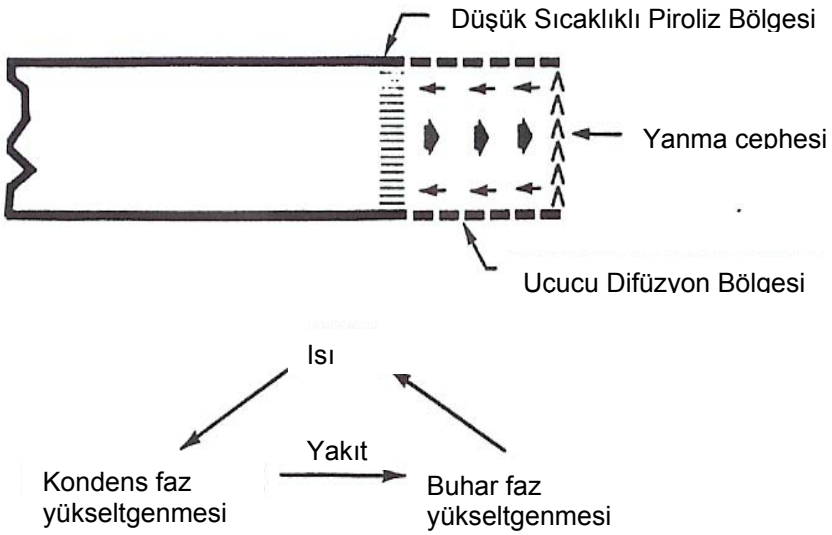
Birkaç ticari FR malzemeye örnek vermek gerekirse;

- Leinzing (Avusturya) tarafından üretilen Viskoz FR. Bu normal viskoz özelliklere de sahiptir. Döşemelik, ev tekstili ve endüstride koruyucu malzemeler pazarında kullanılmaktadır.
- Fidion FR, ve Panox. Enichem Fibre (İtalya) firması tarafından üretilen FR poliesterlerdir.
- Trevira CS FR. Hoechst (Almanya) firması tarafından üretilen diğer bir FR polyesterdir.
- Akrilik kopolimerler. Sironil FR. %30'a kadar ko-monomerler kullanılarak üretilirler.
- Rhovyl ve Chevyl. Polivinil klorür FR elyafları.
- Karbon elyaflar çok yüksek dirence sahiptirler, genellikle engelleyici tabaka malzemesi olarak kullanılırlar.
- Oksitlenmiş akrilikler genellikle karbon elyaflarıdır ve siyah renklidirler. Termoplastik değillerdir. Uzunca bir süre yanmaya karşı direnç gösterirler.
- Aramid elyaflar örneğin Nomex ve Kevlar FR özelliği açısından yeterli derecede LOI değerine sahiptirler. Erime noktaları yüksektir.
- Silikon bazlı malzemeler genellikle yanmaya karşı dirençlidirler. Kemira şirketi (Finlandiya) silisik asit bazlı duman yayılması az, zehirli gaz çıkarmayan yeni bir viskoz elyaf üretmiştir. (VISIL 33 AP)
- Klor bazlı FR ürünlerin potansiyel güçlüklerinden biri maliyet dezavantajı, diğeri ise zehirli gaz oluşturmalarıdır.

FR ürünlere ekstra maliyet bindiren bazı faktörler vardır. Bunlar test, sertifika alma, marka oluşturma ve promosyon maliyetleridir. Ayrıca ürüne güven sağlama diğer bir maliyet getirici unsurdur. Tekstilde kullanılan FR finişler ürüne %10-20 ek maliyet getirmektedir. Bazı FR elyaflar 2-5 kat ek maliyet getirir. Oksitlenmiş akrilik elyaf duman üretimini azaltır, fakat 4 kat daha fazla maliyete neden olur (Oulton, 1995).

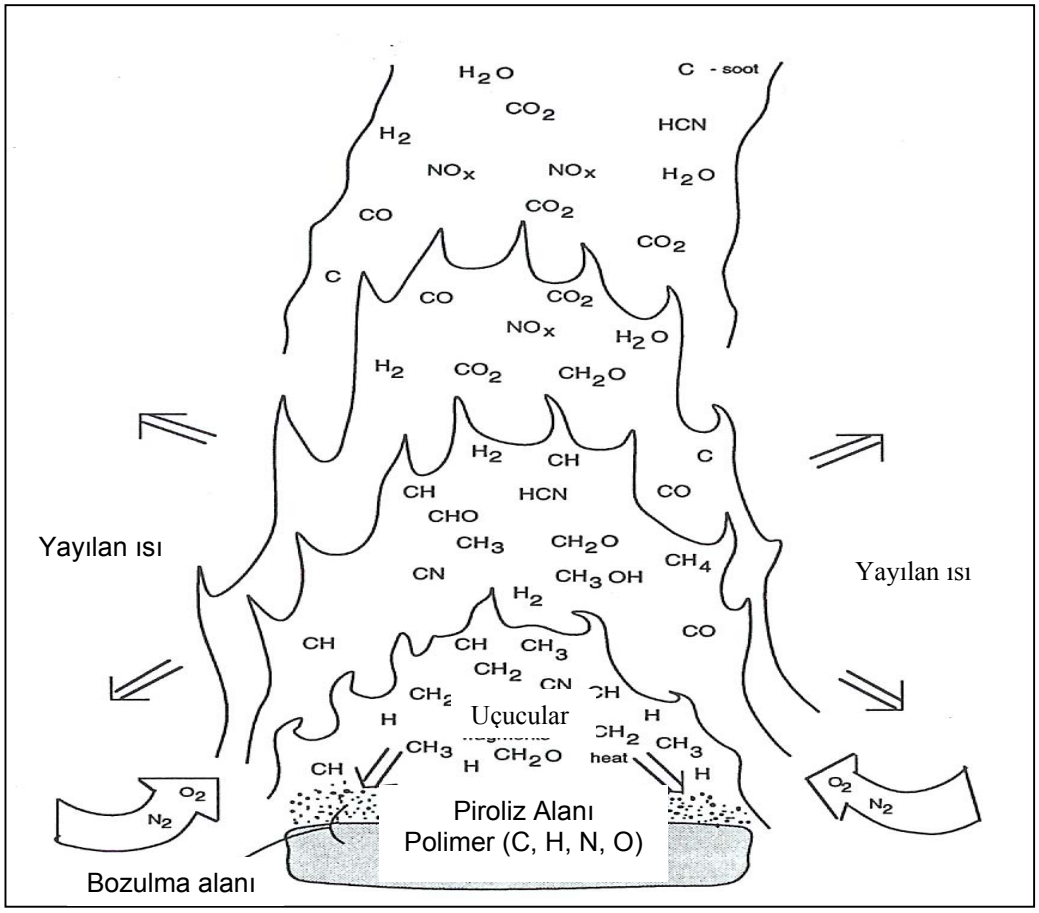
1.3. FR Kimyası

Polimer yanması sürekli bir döngü içerisinde olmaktadır. Şekil 1.5 ve Şekil1.6'dan polimerin yanma prosesi ve döngüsü görülmektedir.



Şekil 1.5. Polimer Yanma Prosesi ve Döngüsü

Yanma sırasında, alev ile ortaya çıkan ısı, uçucular ve küçük parçalar yanan polimerin yüzeyine geri dönerler. Bu küçük parçalar oksijenle reaksiyona gireceği yer olan alev bölgesine yayılırlar. Bu daha fazla ısı açığa çıkartır ve döngüyü devam ettirir. FR özellik işte bu döngüyü bozmakla başarılır. Bu döngüyü bozmanın iki yolu vardır. Birinci metod (katı faz inhibisyonu) polimer yapısını değiştirmektir. Yüzeyde yoğun polimer dallanması yapılmasını sağlayan sistemler ısınma sırasında karbonlu tabakalar oluştururlar. Karbonlu tabaka ısı ile altta kalan polimer arasında engel oluşturur. Daha fazla yanmayı engeller. Diğer sistemler ise su çıkarır, böylece yüzeyi soğutur, sonuçta alev oluşumu için daha fazla enerji olması gereklidir. İkincil yöntem ise buhar faz inhibisyonudur. Reaktif parçalar, yanma sırasında uçucu serbest radikal sonlandırıcılarına dönüşen polimerin içerisinde oluşurlar, bu parçalar alevin içerisine girerler, dallanan radikal reaksiyonunu sonlandırırlar.



Şekil 1.6. Yanmadan Önce Bozulan Uçuşmuş Yakıtın Olduğu Yerde, Bozulma Alanını Gösteren, Organik Yakıt İçeren Alev (Nelson, 1995)

Sonuç olarak, alev oluşumu için artan bir enerji gereklidir ve döngü bozulmuştur. Şüphesiz ki birçok malzeme yukarıda söz edilen her iki metodu da kapsayabilir.

Polimerler yanma özellikleri açısından çeşitlendirilebilirler. Temel olarak üçe ayırabilir: Birinci grup genel olarak FR özelliğe sahiptirler. Ya yüksek halojen içeriklidirler veya yüksek ısı stabilizasyonuna sahip aromatik bileşikleri içerirler. İkincisi, en az FR özelliğe sahip olanlardır. Fakat, uygun kimyasallar ile FR özellik verilebilir. Üçüncü sınıf ise, oldukça yanıcı özelliğe sahip olanlardır. FR özellik verilmesi zordur. Bu tip ürünlere, bazı katkı malzemeleri ile değişik uygulamalar için FR özelliği kazandırılabilir. Çizelge 1.2'den sınıflandırmaya bakılabilir.

Çizelge 1.2. Bazı Polimerler ve Yanma Sınıflandırması (Nelson, 1995)

Bazı FR yapılar (I)	Daha az FR yapılar (II)	Yanıcılar (III)
Teflon	Silikonlar	PS
Aromatik polietersülfon	Polikarbonatlar	Poliasetal
Tüm aromatik poliimidler	Polisülfonlar	Akrilikler
Tüm aromatik polyesterler	Yün	PET
Tüm aromatik polieterler		Poliolefinler
Polivinilidin diklorit		Selüloz (odun, pamuk, kağıt)
		Poliüretanlar

Bazı FR polimerler birkaç dakika 600-1000 ^{o}C'ye kadar dayanıklıdırlar. Bu yapıların üç tipi vardır.

1. Doğrusal
2. Halkalı - heterohalkalı (benzonoid sistem bazlı aromatik poliimidler, poliamidler) yapılara sahip polimerler
3. İki halkaya sahip bir karbonlu spiro polimerlerdir

Yüksek aromatik karakterli, halkalar arasında çok güçlü bağlayıcı köprülere sahip bir polimer ısındığında bir tabaka oluşturur. Polimerin birçok kısmı bu tabakanın önleyiciliği sayesinde yanmaz kalır. İyi bir örnek polifenilindir. Isısal bozunması 500 ^{o}C'de olur. 900 ^{o}C'ye kadar ağırlıkça %20-30 kayba ulaşır.

Aslen FR olan polimerler oldukça pahalıdırlar. II ve III. sınıflardaki ise daha düşük maliyetlidirler. Polimer zincirini değiştirerek veya kimyasal ekleyerek yeterli derecede FR özellik elde edilebilir.

FR katkı maddelerine örnek olarak, organik fosforlu bileşikler, organik halojenli bileşikler ve antimon oksitli organik halojenli bileşikler; anorganik FR katkı maddelerine örnek olarak ise hidratlı alumina, magnezyum hidroksit ve boratlar verilebilir. Tüm geciktiriciler tüm polimerlerde iyi şekilde görev yapmazlar.

Yanmayı geciktirmenin etkili olması için FR katkı maddesinin polimerin bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıkta bozunması gereklidir.

Birçok organik fosforlu bileşikler, karbonlu tabakayı oluşturmak için bozunmaya başlayıp, katı faz inhibisyonu ile alevlenmeyi geciktirirler. Bazı fosforlu bileşiklerde, yanma reaksiyonunun soğuması karbon ile fosforlu parçaların endotermik indirgenmesi ile başarılır. Bazı fosforlu bileşikler ise buhar fazı inhibisyonu özelliği gösterir.

Organik halojenli birçok bileşik buhar fazı inhibisyonu özelliği gösterir. HBr ve HCl oluştururlar. Katı fazda da bazı halojen asitleri tabaka oluşumunu hızlandırırlar.

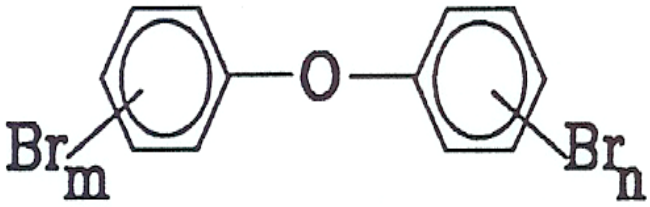
Ticari önem taşıyan yanmayı geciktiriciler fosforlu bileşikler, halojenli bileşikler (klor, brom bileşikleri) ve antimon oksitli halojenli malzemelerin bir karışımıdır. Bununla beraber bazı alkali metal tuzları ve metal oksitlerinin yanı sıra azot ve bor bileşikleri bazı polimerler için yanmayı geciktirici özellik gösterirler.

Polimer zincirinin içerisine giren FR katkı malzemeleri çok etkilidirler. Bu özellik sayesinde kalıcı etki yaparlar.

1.3.1 Yanmayı Geciktirici (FR) Katkı Maddeleri

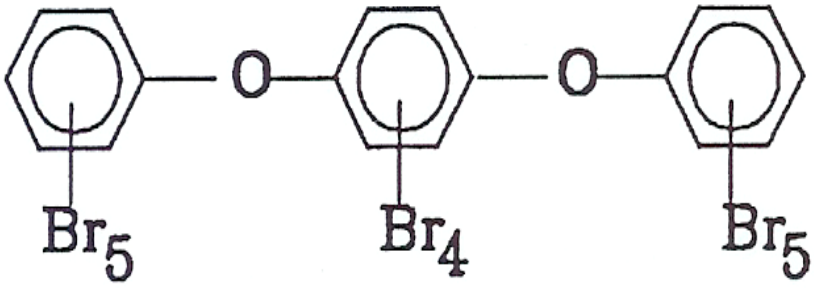
25'ten fazla ticari brom esaslı FR katkı maddeleri ve reaktif bileşikleri bulunmaktadır. Alifatik ve aromatik yapıda olan bileşikler ticari olarak kullanılmaktadır. Bazı brom bazlı FR'lere örnek vermek gerekirse Şekil1.7'de (Green, 1991) görülen bromlu difenil oksitleri, Şekil 1.8'de (Green, 1991) görülen bromlu fenol türevleri, tetrabromoftalik anhidrit ve türevleri örnek verilebilir.

Brom / fosfor içerikli FR katkı maddeleri de bulunmaktadır. Ayrıca klor içerikli FR katkı maddeleri de mevcuttur.



m+n = 10; mp> 300°C; Br = 83%
= 8; 70-150°C; Br = 79%
= 5; glass; Br = 71%

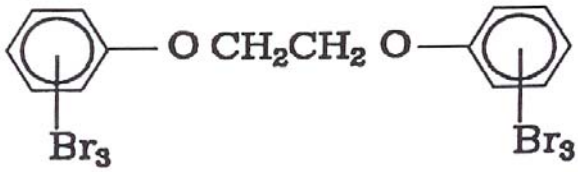
Bromlu difenil oksit; (Sıvı)



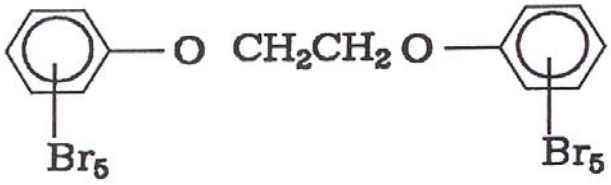
mp = 370°C

Bromlu difenoksi benzen (SAYTECH 120)

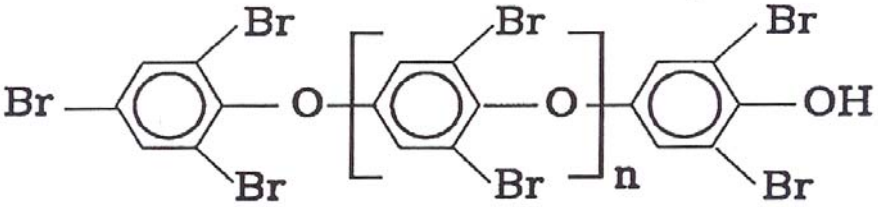
Şekil 1.7. Bromlu Difenil oksit yanma geciktiricileri (Green, 1991)



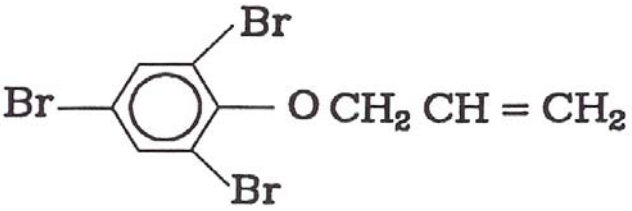
Bis-(2,4,6-tribromofenoksi) etan (FF-690)



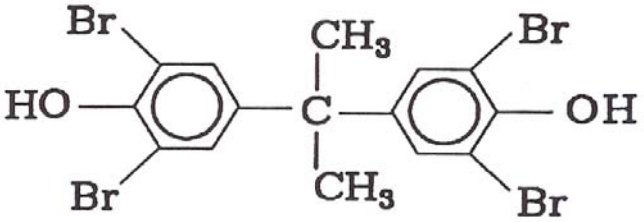
Bis-(pentabromofenoksi) etan (Pyro-Chek 77B)



Polidibromofenilin oksit (PO-64P)



Tribromofenilalil eter



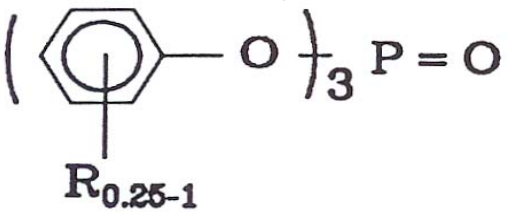
Tetrabromobisfenol A

Şekil 1.8. Bromlu Fenol yanma geciktiricileri (Green, 1991)

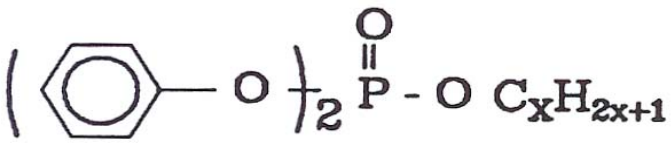
Diğer bir FR katkı maddesi ise fosfor içerikli olanlardır. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir:

1. Fosfat esterleri / fosfanatlar

Fosfat ester yanma geciktiricileri (FR) triaril, alkildiaril ve trialkil olarak üçe ayrılırlar. Şekil 1.9'da bazı örnekler verilmektedir.



Triaril Fosfat
R-'sentetik'—isopropil veya tert-bütil
R-'doğal'--metil



Alkil Diaril Fosfat X = 8 veya 10

$$(C_xH_{2x+1}O)_3 - P = O$$

Trialkil Fosfat (tributil-tris(bütoksietil))

Şekil 1.9. Fosfat yanma geciktiricileri (Green, 1991)

2. Fosfin oksitleri

Fosfin oksitleri P-C bağlarına sahiptirler ve fosfat esterlerinden daha kararlıdırlar. Fosfin oksit diol-triol'leri PET'in içerisinde polimerleşirler. FR-D ve FR-T olarak bilinen ürünler %7-9,5 fosfor içeren triaril fosfatlar ile kıyaslandığında, %14 fosfor içerdiği bilinir. Çizelge 1.3'de bazı ticari FR'ler gösterilmektedir.

Çizelge 1.3. Bazı Ticari Fosfor İçerikli Yanma Geciktiricileri (Green, 1991)

Ticari adı	Kimyasal adı	Firma
Amgard CRP	Kırmızı Fosfor	A&W
Amgard CPC	Kırmızı Fosfor MB	A&W
Antiblaze 19	Halkalı fosfonat	A&W
Antiblaze 1045	Halkalı fosfonat	A&W
Bromlu fosfat	PB-370; PB-460	FMC
Charguard-bkz. CN		
CN-329	Bis-melaminyum pentat	Great Lakes
CN-1197	Pentaeritritol bisayklik fosfat	Great Lakes
Cn-1511	Fosforus intumescent	Great Lakes
Dimetil metil fosfonat	DMMP	A&W
DMMP	Dimetil metil fosfonat	A&W
Exolit	NH_4 Polifosfat	Hoechst
FR-D	Fosfin oksit diol	FMC
FR-T	Fosfin oksit diol	FMC
Fyrol 6	Dietil N,N-bis(2hidroksietil)aminometil fosfat	Akzo
Kronitex	Fosfat ester	FMC
PB-370	Bromlu fosfat	FMC
PB-460	Bromlu fosfat	FMC
Phosflex	Fosfat ester	Akzo
Fosfin oksit	FR-D; FR-T	FMC
Santicizer	Fosfat ester	Monsanto
TPP	Trifenil fosfat	Akzo, FMC

3. Klorlanmış fosfat esterleri

Klorlanmış fosfatlar ve kloro bromo fosfatlar Çizelge 1.4'te gösterilmektedir. FR-2, PCF, Antiblaze 100 belli başlı olanlarıdır.

Çizelge 1.4. Halojenli Fosfat Yanma Geciktiricileri (Green, 1991)

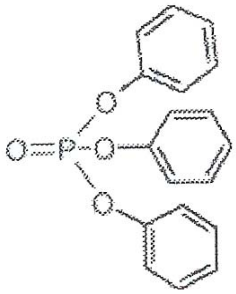
Kimyasal adı	Ticari adı	Firma	% P	% Cl
Bis-kloroetil fosfat	Antiblaze 100	A&W	10,6	24,4
Dibromoneopentil glikol	FR-1138	Ethyl, Dead Sea / Ameribrom	-	61/Br
Halojenli fosfat	Kronitex 1028	FMC	4,2	29/Br,Cl
Halojenli fosfat	FM-642	Great Lakes	6,5	49/Br,Cl
Halojenli fosfat	FM 836	Great Lakes	6-8	36/Br,9Cl
Pentabromodifenil oksit / Kronitex 50 (70 / 30)	DE60F Special	Great Lakes	2,5	50/Br
Tris(2-kloroetil) fosfat	Fyrol CEF	Akzo	10,8	36,7
Tris(2-kloropropil) fosfat	Fyrol PCF	Akzo	9,5	32,5
Tris(1,3-dikloro-2-propil) fosfat	FR-2	Akzo	7,2	49
Tris(2-kloropropil) fosfat	Antiblaze 80	A&W	9,5	32,5

4. Brom Fosfor blendleri

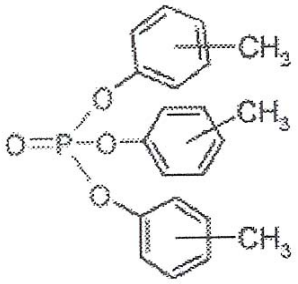
5. Kırmızı fosforlar

6. Aril-alkil fosfat ve fosfanatlar

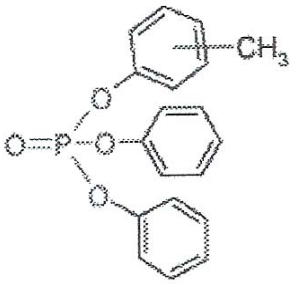
Piyasada birçok ürün vardır, bunlardan bazıları Şekil1.10'da gösterilmektedir.



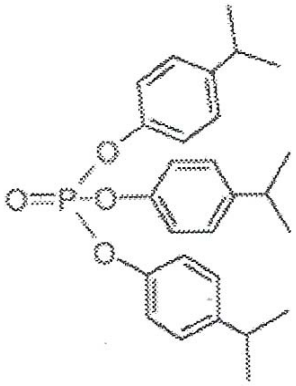
TPP, Trifenil fosfat



TCP, Trikresil fosfat



CDP, Kresildifenil fosfat

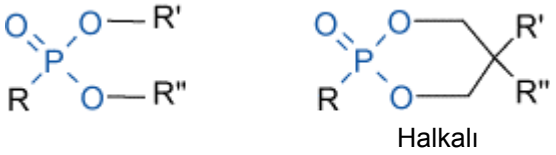


TIPP, Tri(izopropilfenil) fosfat

Şekil 1.10. Bazı Alkil-aril Fosfat Yanma Geciktiricileri

TPP, ABS/PC karışımlarında kullanılır. TCP, PVC'de FR olarak kullanılır.

Alkil fosfanatların genel formülü Şekil 1.11'den görülmektedir.



Halkalı

Şekil 1.11. Alkil Fosfanatların Genel Formülü

1.4. Polyester Lifleri

Sentetik lifler içerisinde önemli bir yeri olan bu lif grubu bir polikondenzasyon ürünü olup, organik bir asit ile, bir alkolün reaksiyonundan elde edilir. Genel formülleri Şekil 1.12'de görülmektedir.

$R(H)OOC\text{-}X\text{-}COO(H)R + HO\text{-}Y\text{-}OH \longrightarrow ...CO\text{-}X\text{-}COO\text{-}Y\text{-}OCO\text{-}XCOO\text{-}Y\text{-}COO... + 2R(H)_2O$

Şekil 1.12. Genel olarak Polyesterin Formülü

Bir asit ve alkolün oluşturduğu yapılara ester adı verilmektedir. Polyesterler üzerinde geniş çalışmalar DuPont firmasında polimerler üzerine yürütülen araştırmalar sırasında yapılmıştır. Fakat bunlardan lif elde edilmesi ancak 1941 yılında mümkün olmuştur. Önce İngiltere'de Calicio Printers şirketinde çalışan J.T. Dickson ile J.R. Whinfield Etilen glikol (EG) ve teraftalik asiti (TPA) kondense ederek Polietilen teraftalatı elde etmişler ve bundan da lif üretebilmişlerdir (Milgrom, 1992).

İkinci Dünya savaşından sonra İngiltere'de Imperial Chemical Industries (ICI) firması, ABD'de DuPont firması polyester lif üretim yöntemlerini geliştirmişlerdir. Özellikle 1950'den bu yana polyester lif üretiminde artış görülmektedir.

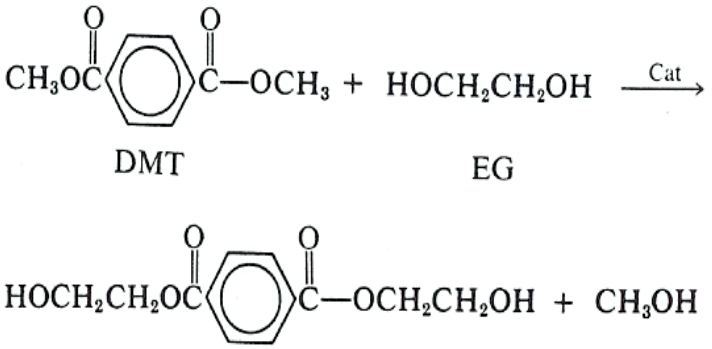
Polyester liflerin kuru ve ıslak mukavemetleri oldukça iyidir. Kimyasal maddelerin çoğuna dayanıklıdır. Sıcak fiksaj işlemlerine yatkındır. Deriyi tahriş etmeyen özelliği de polyester liflerine, sentetik lifler arasında ayrı bir önem kazandırmaktadır. Polyester lifleri kimyasal yapıları açısından incelenecek olursa şu üç grup altında toplanabilir :

1. Polietilen teraftalat lifleri
2. Poli 1-4-siklohekzilen-dimetilenteraftalat (PCDT) lifleri
3. Yeni polyester lifleri

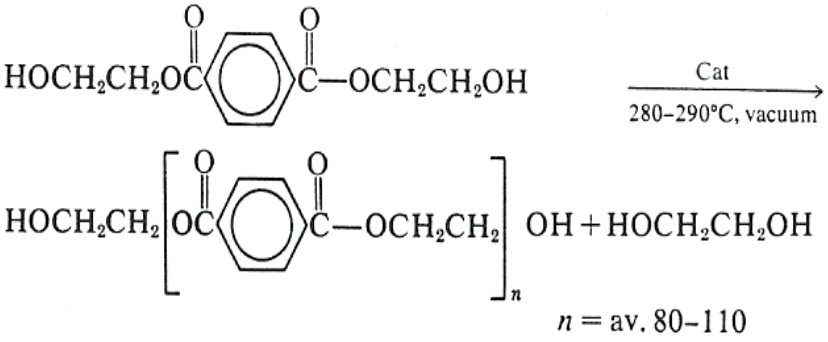
1.4.1. PET Lifleri

PET, Dimetil teraftalat (DMT) ve Etilen glikol (EG) maddelerinin trans-esterleşmesi reaksiyonu sonrası, polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilir. Aşağıdaki Şekil 1.13'te görülmektedir.

Esterleşme reaksiyonunda çinko, mangan, kalsiyum ve kurşun tuzları, polikondenzasyonda ise antimon katalizörü kullanılır. Titan dioksit elyafa matlık verici olarak ilave edilmektedir. PET'in Tg'si 70-80 ^oC, Tc'si 125-180 ^oC, Tm'i 265 ^oC'dir.

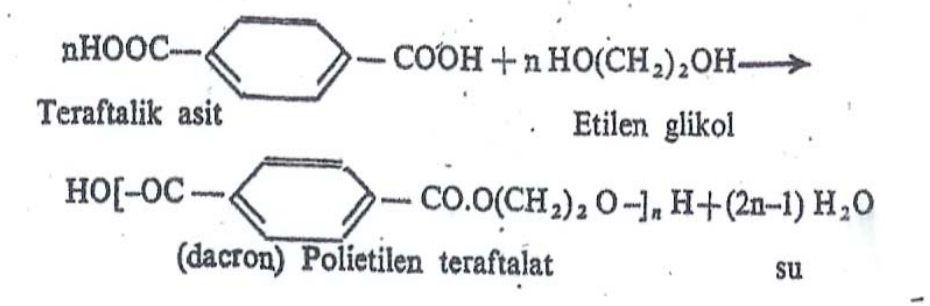


Bis (2-hidroksietil) teraftalat (BisHET)
Esterleşme



Polikondenzasyon

(a) DMT + EG- PET eldesi



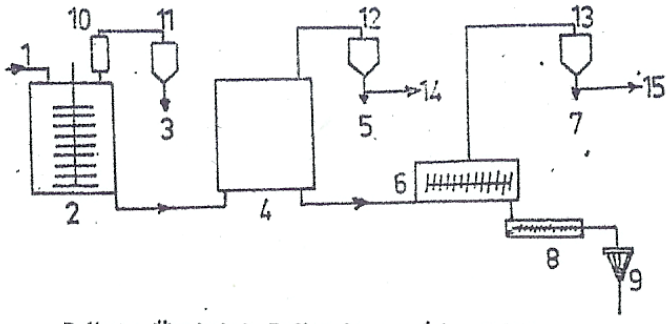
(b) TPA + EG – PET eldesi

Şekil 1.13. PET Eldesi

PET lifleri, eriterek eğirme yöntemi ile 280 ^{o}C'de, nemi alınmış hammaddeden üretilirler. Proses şu şekilde yürür.

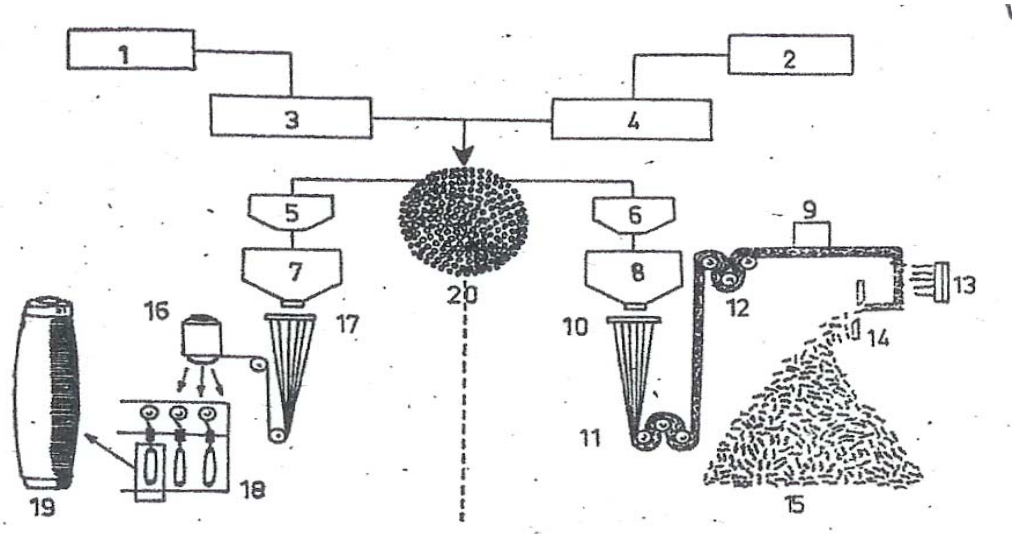
1. DMT ve EG reaksiyona girerek PET monomeri elde edilir (Esterleşme reaksiyonu).
2. Polikondenzasyon yöntemi ile PET monomerinden PET polimeri elde edilir.
3. PET polimerleri granül haline getirilir.
4. PET granülleri, kurutucularda neminin alınması için kurutulur.
5. Kurutulup, nemi alınan cipsler elyaf üretme makinasına aktarılır.
6. Kuru PET granülleri, eriticilere aktarılır.
7. 280 ^{o}C de eritilen PET, düzelere pompalanır ve ham elyaf elde edilir.
8. Üretilen ham elyaf amorf yapıdadır ve çok az molekül oryantasyonuna sahiptir. Üretilen ham elyafa fiziksel özellikler kazandırmak üzere, ham elyaf çekilir. Tekstil işlemlerinde rahat çalışması için kıvırcık oluşturulup, elyaf kurutulup fikse edilir ve finiş verilerek istenilen boyda elyaf kesilip paketlenir.

Çok kaba şekilde PET elyaf üretimi yukarıda anlatıldığı, Şekil 1.14 ve Şekil1.15'de gösterildiği gibidir.



Poliester Üretiminde Polimerizasyon İşlem Dizisi
1. Etilenglikol ve teraftalik asit
2. Esterifikasyon tankı (basınç 2800 mm Hg)
3. Kondanse su kolektörü
4. Pre-polimerize tankı
5. Kondanse su /ve glikol kolektörü
6. Polimerizasyon tankı
7. Kondanse glikol kolektörü
8. Ekstruder
9. Çekim-düse ve başlık
10. Fraksiyon kulesi
11. 12.14. Yoğunlaştırıcılar

Şekil 1.14. PET Polimerizasyon Prosesi



Şekil 78. Terilen Poliester Lif Üretimi

1. P-xylene
2. Etilen
3. Dimetil teraftalat
4. Etilen glikol
5. ve 6. Kurutucu
7. ve 8. Yumuşatma başlığı
9. Kıvırı a
10. ve 17. Düse-lif çekimi
20. Polimer (polietilen teratftalat)
11. Besleme makaraları.
12. Germe-uzatma makaralırı
13. Isıtıcı
14. Liflerin kesilmesi
15. Kesik lifler
16. Normal çekim (uzatılmamış)
18. Germe-bükme
19. Filament iplik

Şekil 1.15. PET Elyaf Prosesi

PET üretiminin her aşamasında 4 önemli faktör vardır.

1. Sıcaklık
2. Isınma süresi
3. Soğuma süresi
4. Çekim

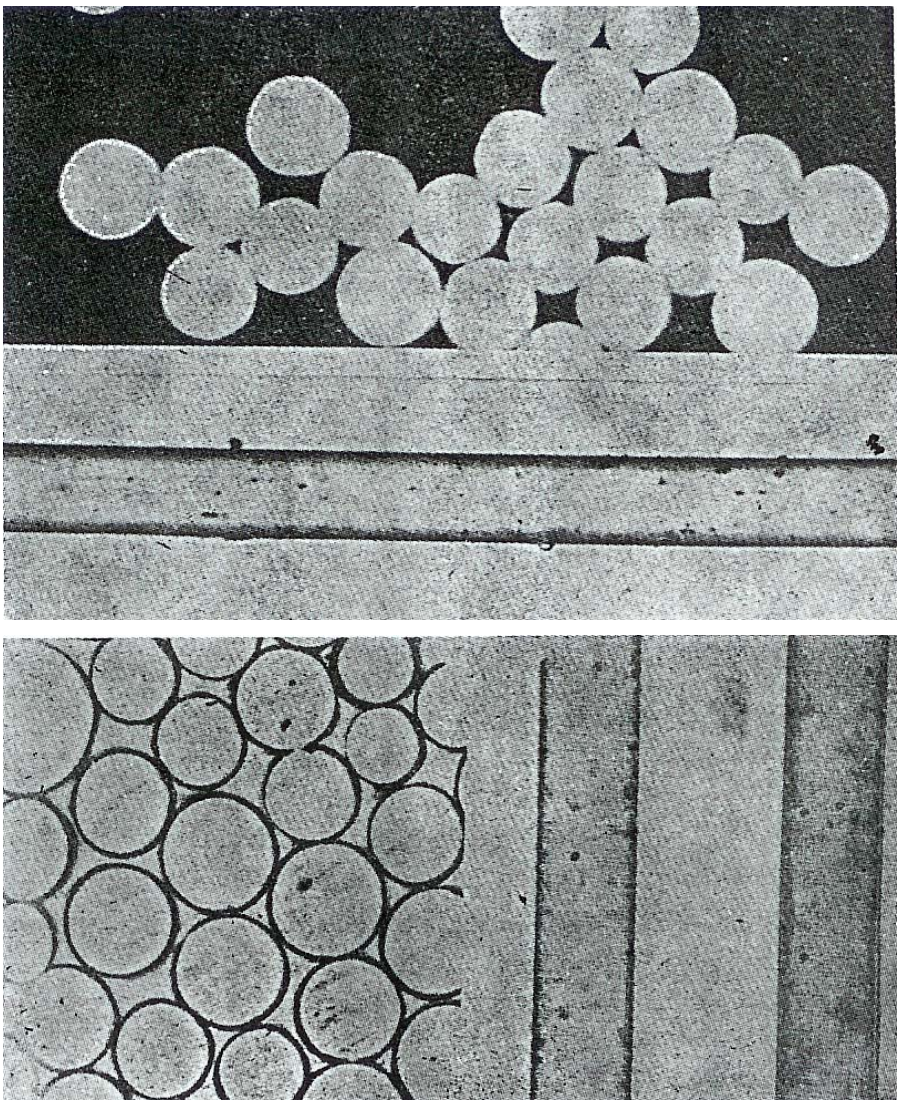
Bu dört faktörün kontrolü ile polyesterin bilinen özellikleri sağlanmaktadır. Termoplastik olması nedeniyle sıcaklık ile yumuşatılır, istenilen şekil verilir ve şekil sabitleştirilebilir. Üretilen elyafın, elyaf boyu, elyaf ve iplikte matlık ve filament kesiti özelliklerinin kontrolü mümkündür. Bu sayede kullanım yerleri artar. Oryantasyonun yüksek olması nedeniyle boyamada güçlük çekilebilir. Değişik katkı maddeleri ile boyama kolaylaştırılabilir.

PET lifin zayıf asit ve bazlara karşı dayanıklılıkları iyidir. Oda sıcaklığında kuvvetli asitlerin örneğin %30'luk HCl'nin etkisi pek yoktur. Fakat, bazik yapılar, örneğin kostik, elyaf yüzeyine zarar verir.

PET elyaf hidrolitik, ısısal, oksidatif vs. olarak bozunur.

Polyester elyafın bazı özelliklerine gelince;

1. Tanınma özelliği: Erir, isli alevle yanar, sert plastik bir tortu bırakır. Kendine has bir kokusu vardır. Sıcak orto-kloro fenolde çözünür. Aseton ve derişik formik asitte çözünmez.
2. Mikroskop altında görünüşü: Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. PET Lifin Mikroskoptaki Görünüşü

3. Elyaf uzunluğu: Kontinü filament ve kesik elyaf olarak üretilirler.
4. Elyaf inceliği: Kullanım yerlerine göre 1.2 denyeden 20 denyeye kadar üretilirler. Denye bir lifin 9000 metredeki gram cinsinden ağırlığını gösteren bir

birimdir. Mukavemet çoğunlukla 1 denye birimine bağıntılı olarak gösterilir ve bu değer elyafın kopma ağırlığının, elyafın denyesine bölünerek bulunur ve Tenasite olarak adlandırılır.

Tenasite (g/dn) = Elyafın kopma ağırlığı (g) / elyafın denyesi(dn)

5. Tenasite, kopma mukavemeti (kuru): 3,5-6 g/dn
6. Islak mukavemeti: %100
7. Kopma uzaması (kuru): % 24-60
8. Özgül ağırlığı: 1,38 g/cm^3
9. Nem alma oranı: %0,3-0,4
10. Kullanılabilir boya grupları: Dispers boyalar, polimerde çözülen boyalar, pigment boyalar, yapı değişiklikleri ile katyonik boyalar ile boyanırlar.
11. Kullanıldığı yerler: Buruşmaz, pamuk, yün, viskoz gibi elyaflarla karışım halde veya %100 olarak tekstil amaçlı, non-woven (dokusuz yüzeyler) amaçlı, dolgu malzemesi olarak kullanılabilirler.

PET elyafın özelliğine bakıldığında uzunluk-homojenlik elyafın birbirine sarılıp tutunması, eğrilerek iplik haline getirilmesi için şarttır. Elyafın mukavemet ve uzama özelliğine bakıldığında, bir elyaf ucundan çekildiğinde, ne kadar zor koparsa o lif kopmaya karşı o kadar dirençli demektir. Bu esnada elyaf uzar, çekme mukavemetini aştığı zaman kopar. Tekstil malzemelerinin elastikiyet ve mukavemet özellikleri üretimde ve ilerideki kullanışlılık değerinde belli başlı rol oynayan özelliklerden biridir. Tekstil maddelerinin iplik ve kumaş haline gelinceye kadar gördüğü muamelelerde maruz kaldığı kuvvetlere karşı mukavim kalabilmesi, kopmaması, yırtılmamasında, onun sahip olduğu mukavemet ve elastikiyeti büyük rol oynar.

Tekstil maddelerinin uzama eksenleri yönünde kopmaya karşı gördükleri mukavemete kopma mukavemeti denir. Bir arada uzama görülür. Kopma oluşana kadar meydana gelen uzamanın tamamına kopma uzaması denir. Uzama % ile ifade edilir.

Bir malzemenin ısısal bozunması yüksek sıcaklığa ulaşıldığında başlar. Yanıcı gazlar açığa çıkar. Konsantrasyonları arttıkça ve yanma kaynağı varsa, yanma

başlar. Tutuşma sonucu polimerin daha fazla bozulması için enerji ortaya çıkmış olur. Bu yüzden polimerlerin tutuşması, yanması şu basamakları içerir.

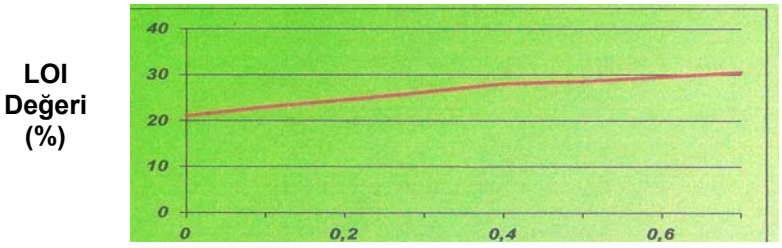
1. Malzemenin ısınması
2. Bozulma
3. Tutuşma
4. Yanma
5. Yangın oluşumu, yayılımı.

FR polyester elyafın yanmazlığı için, iki etki temel alınmıştır, bu erime ve katkı madde içeren monomerin davranışıdır. Erime yanmayı etkiler. Erime ile ısı kullanılır, bu yüzden ısısal bozunma için daha az enerji kalır. Erime malzemeyi tutuşturucu kaynaktan çeker, yüzey alanını azaltır. Fazla yüzey alanına sahip malzemeler daha kolay yanarlar. Tutuşmuş eriyik damlacıkları FR elyaflarda kolayca sönerler.

Modern bir FR PET'de olması gerekenler;

- Fosfor içerikli olmalı
- Halojensiz olmalı (Halojenli yapıdan dolayı çıkan ekstra zehirli gazların oluşumunun engellenmesi sağlanmış olur)
- Polikondenzasyon şartlarında termo-kararlı olmalı
- Polimerleşme sırasında uçuculuk olmamalı
- İyi bir renkte olmalı, kolay üretilebilir olmalı
- Hidrolitik kararlılığa sahip olmalı
- Uygun LOI değerine sahip olmalı

Daha önceden de söz edildiği gibi PET'in LOI değeri %21-22'dir. Aşağıdaki Şekil 1.17'ye baktığımızda fosfor içerikli bir FR polyesterin %P'ye karşılık gelen LOI değerini görmekteyiz.

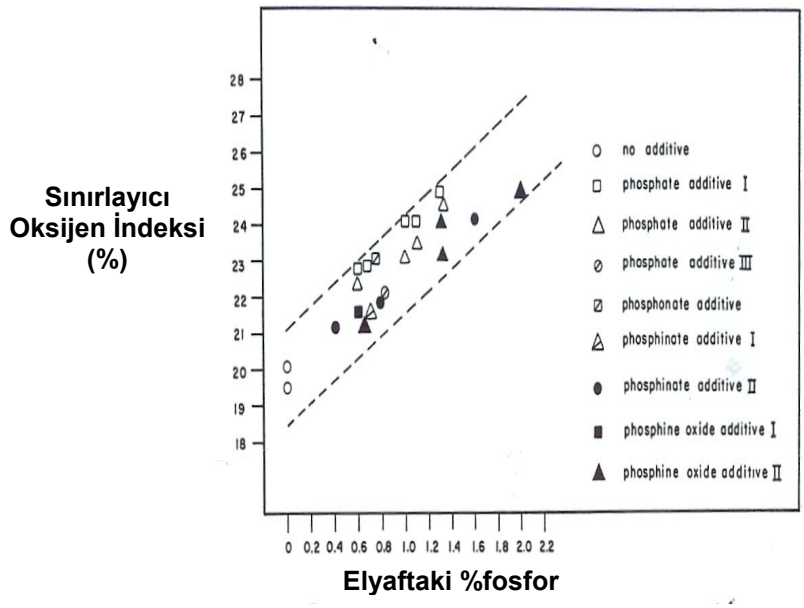


Şekil 1.17. PET İçerisinde Fosfor İçeriğine Karşılık LOI Değerinin Değişimi

Elyafların çoğu %100 polyester kumaş veya pamukla karıştırılmış olarak dış giyimde kullanılır. Yanmaya karşı direnci önemli bir faktör olmaktadır. Kamuoyu bilinci artmasıyla yanma standartları ön plana çıkmaktadır.

PET tekstillerine FR özelliği kazandırılması için uygulanan en etkin yöntem ko-polimerizasyon yöntemidir. PET'den yapılan kumaşın FR özelliği olması için birçok ölçüt vardır. Bunlar, alevlenme, ısı gelişimi, zehirli gaz oluşumu, duman gelişimi, eriyik damlacıkları ölçütleridir. Kopolimerizasyon yönteminde en etkili olan FR katkı maddesi fosfor içerikli olanlardır. Fosfor bileşikleri karbon tabaka oluşumu gösterirler. Polimer bozunması sırasında yanıcı gazların oluşumunu azaltırlar. Camsı, kömürleşmiş tabaka oluşumu fosfor içerikli polimer yüzeyini maskeler. Karbon bu kömürleşmiş tabakanın, CO oluşumuna oksitlenmesini sınırlandırarak ekzotermik yanma ısısını azaltır. Trifenil fosfin oksit içerikli PET elyaflar göstermişlerdir ki, fosfor bileşikleri gaz fazında da aktif olabilirler. Bazı polimerik sistemlerde, katkı maddesi içerisindeki fosforun oksitlenme durumu FR etkinliğinde etkili olduğu ortaya çıkmıştır.

Organo fosfatlar / fosfanatlar / fosfinatlar ve fosfin oksitler katkı malzemeleri ile elyaflar hazırlanmıştır. Bu elyafların LOI'ye karşılık fosfor konsantrasyonu grafiği Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Elyaf İçerisindeki Fosforun LOI Değerine Etkisi (Lawton, 1975)

Elyafın karakteri örneğin erime viskozitesi (erime damlaması) ve test parçasının yüzey / hacim oranı LOI değerini etkiler. Belirli bir kumaş için LOI değeri +/- 0,5 limiti içerisinde tekrarlanabilir olması iyidir.

1.5. PET'in Boyanması

PET'in boyanması birkaç yolla olabilir. Bunlardan bazıları,

1. Mass-Dying denilen polimerleşme sırasında boyaların eklenmesiyle boyalı PET elde edilir. Elde edilen boyalı PET, renkli elyaf üretiminde direkt olarak kullanılır. Burada kullanılan boyalar pigment esaslı veya polimer içerisinde çözünebilen boyar maddelerdir. Bu yöntemle boyama en etkin olanıdır. Elyafın haslıklarına pozitif etkisi vardır. Fakat maliyeti yüksektir.
2. Konsantre boyaların enjeksiyonu ile yapılan boyamadır. Hazırlanan boyanın polyester çıkışına ilave edilmesi ile yapılan bir boyama şeklidir.
3. Renk sinter prosesi. Sürekli olmayan proseslerde kullanılan bir tekniktir. Polyester cipslerinin etrafının toz boya maddesiyle kaplanması ile yapılan boyama tekniğidir. Bu boyalar polimerde çözünen boyalardır. Yüksek hız özelliğine sahip karıştırıcılarla değişik hızda karıştırılmayla yapılır. Karışım daha sonra eriticilerde eritilip renkli elyaf elde edilir.
4. Cips karıştırma prosesi. Polyester cips ile boyalı cips karıştırılır, ısıtıcılar ile eritilip, renkli elyaf üretilir. Boyalı cips, PET veya Polibütilen teraftalat'ın (PBT) içerisinde yüksek miktarda pigment bazlı veya polimerde çözünen boyar maddelerin eklenmesi ile elde edilirler.
5. Dispers boyama tekniğinde ise önce elyaf üretilir. Üretilen elyaf boyama kazanlarına alınır. Belirli bir sıcaklıkta (130 ^{o}C) bir boya çözeltisinin içerisinde bir süre bekletilir ve elyafın boyanması sağlanır. Bu metot da boyar maddeler zincirler arasındaki amorf bölgelere girerler. Bu boyama şeklinde dispers boyalar kullanılırlar.
6. Katyonik boyalar ile boyama. Bu teknikte polimerizasyon sırasında polimerleşmeden önce katyonik boyama özelliği veren monomer eklenir ve kopolimer elde edilir. Bu kopolimer elyaf haline dönüştürüldükten sonra, katyonik boyalar ile elyafın düşük sıcaklıklarda (90-100 ^{o}C) boyanması sağlanır. Bu metodun

en büyük avantajı, az bir boya ile derin, koyu renkler elde edilmesi ve de düşük sıcaklıkta boyama yapılıp maliyetinin düşük olmasıdır. Ayrıca emniyetli bir sistemdir.

1.5.1. Katyonik Boyanabilir PET Elyaf

Katyonik polyester katyonik monomerin polikondenzasyon sırasında zincire eklenerek, kopolimerizasyon yöntemi ile elde edilmektedir. Katyonik boyanabilir (CD) polyester 90-100 ^{o}C'de boyanır. Katyonik olarak modifiye edilmiş polyesterin boyama özellikleri, disperse boyanmış normal polyesterden daha iyidir. Benzer boyama şartlarında bu iki elyaf farklı boyama karakterli gösterir. Genellikle bu durum fantezi tonlarda görülür. Bununla birlikte, katyonik boyanabilir olarak değiştirilmiş polyesterin içerisine asit gruplarının girmesi bu elyafa bazı düzensizlikler verebilir. Hidrolitik stabilitesini düşürebilir.

CD PET'in kullanımı ile daha derin, koyu, çekici tonlar, fantezi renkler elde edilebilir. Bu elyaf, normal PET elyafı ile de karıştırılıp kullanılabilir. Farklı boya alma karakterlerinden dolayı da melanj etkili kumaşlar elde edilir.

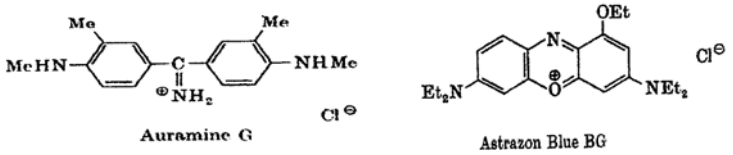
CD elyafın katyonik boyalarla 90 ^{o}C civarında, parlak renkler ve yüksek renk haslığı elde edilerek boyanması bu elyafa bazı özellikler kazandırmıştır.

- Düşük sıcaklıkta boyama, bu özellik ile elastomer karışımlı elyaflar ile yapılan kumaşlarda rahatça kullanılırlar. Ayrıca yün ve diğer bazı elyaflarla boyanması, enerji tasarrufu, kaynama sıcaklığında boyanması ek getirileridir.
- Renk haslığının yüksek olması, deniz kıyafetlerinde kullanılabilir olmasını sağlamaktadır.
- Normal PET elyafı ile karıştırılıp boyanabilmesi kumaşa melanj efektler vermesi, kumaşın değişik tonlara sahip olmasını sağlamaktadır.

Bu özellikler bu tür elyafa giysilerde, döşemelerde, ev tekstilinde ve deniz kıyafetlerinde kullanılabilmesi açısından önem katmaktadır.

CD polyester elyaf ile yapılan kumaşların boyanması veya elastomer elyaflar ile karıştırılması açısından aşağıdaki noktalar gözlemlenmiştir.

- Dispers boyalar ile boyama sonucu standart PET'de elde edilen özellikler bunda da elde edilmektedir.
- Katyonik boyalar ile boyama, düşük sıcaklıklarda daha iyi boyama özelliği göstermektedir. Şekil 1.19'da katyonik boyalara örnek verilmiştir.
- %2 boya konsantrasyonunda çok yüksek boya alma derecesine ulaşır.
- Boyama zamanı düşük, enerji tasarrufu yüksek olduğundan boyama maliyetleri dispers boyamaya göre düşüktür.
- Boya haslığı mükemmeldir.
- Elastomerlerle karıştırılmış kumaşlar için renk haslığı diğerlerine göre çok yüksektir.
- Floresan renkler elde edilir.



Şekil 1.19. Bazı Katyonik Boyalar

1.6. Kullanım Alanları

Bu elyaf türleri ev tekstilinde, döşemecilikte ve buna benzer yerlerde kullanılır. Mükemmel renk haslığı, yüksek UV dayanıklılığı, boyutsal kararlılığı ve kolayca korunabildiğinden dolayı, polyester perde için ideal bir malzemedir.

Otellerde, ofislerde, ev tekstilinde bu elyafın kullanımı çok geniştir. Yüksek sürtünme haslığından dolayı da döşemelik kumaşlara ayrıcalık katar. Ayrıca tüylenmez özelliği de mevcuttur.

FR kumaşların önemi yatak örtülerinde, yataklarda da artmaktadır. Dikkatsizlikten dolayı çıkan yatak yangınlarını önlemede önemli bir yer tutar. Yatak örtülerinin, yastıkların, battaniyelerin FR olmasının önemi otellerin yanı sıra, evlerde de bu sebeplerden dolayı artmaktadır.

Taşımacılıkta da önemlidir. Uçak, otobüs koltukları, perdeleri hatta halıları FR özellik içermektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Teli ve arkadaşları (1991), katyonik boyanabilir ve normal polyesterlerin boyanabilirliği ve mukavemeti üzerinde, sıcaklık artış ayarı ve boyama sıcaklıklarının etkileri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Katyonik boyanabilir polyester elyaf 100 ^{o}C, normal polyesterin ise 130 ^{o}C'de boyandıklarını belirtmişlerdir. Bu elyafı boya alma ve mukavemet özellikleri açısından kontrol ettiklerini belirtmişlerdir. CD polyester elyafın boyanabilirliğinin ısıtma ayarı ve boya sıcaklıklarındaki değişikliklerden çok daha az etkilendiğini tespit etmişler. Fakat, mukavemetlerindeki düşüşün normal polyestere göre daha fazla olduğunu belirtmektedirler. Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de bu çalışma ile ilgili bazı bilgiler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Isı Ayarı ile Boya Almadaki Değişim Yüzdeleri (45sn) (Teli, 1991)

Boyama Sıcaklığı (^{o}C)	CD Polyester		Normal Polyester	
	% Azalış	%Artış	% Azalış	%Artış
100	8.6 (10.3)*	34.0 (33.7)	36.0 (43.8)	423.9 (400.0)
110	6.7 (9.6)	14.3 (15.6)	19.6 (27.1)	68.8 (80.2)
120	5.7 (8.4)	6.5 (8.2)	11.4 (13.3)	28.8 (27.4)
130	5.1 (6.8)	4.0 (4.3)	7.8 (10.9)	9.9 (14.6)

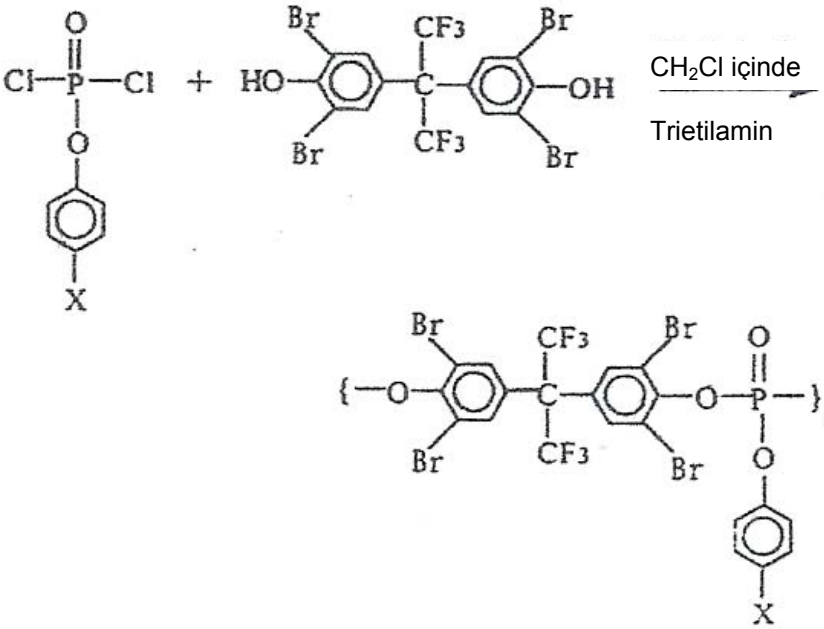
( )* 90 saniye için

Çizelge 2.2. Isı Ayarı ile Boyama Sıcaklıklarının CD Polyesterin Mukavemeti (g/denye) Üzerindeki Etkisi (45 sn için)(Teli, 1991)

Isı Ayar Sıcaklıkları (^{o}C)	Boyama Sıcaklıkları (^{o}C)				
	Boyanmamış	100	110	120	130
Set edilmemiş	4.31	4.17	4.074	3.88	3.26
130	4.22 (4.22)*	4.086 (4.086)	3.99 (3.99)	3.79 (3.75)	3.20 (3.197)
150	4.22 (4.22)	4.086 (4.086)	3.99 (3.97)	3.79 (3.70)	3.20 (3.197)
165	4.22 (4.22)	4.074 (4.06)	3.97 (3.91)	3.75 (3.67)	3.13 (3.08)
180	4.185 (4.145)	4.03 (3.98)	3.88 (3.84)	3.59 (3.52)	3.08 (3.02)
200	4.11 (4.05)	3.95 (3.86)	3.81 (3.73)	3.50 (3.40)	2.98 (2.93)
220	3.98 (3.93)	3.82 (3.73)	3.63 (3.57)	3.36 (3.27)	2.84 (2.74)

( )* 90 saniye için

Liaw ve arkadaşları (1996), bu çalışmalarında düşük sıcaklık şartları altında klorlanmış hidrokarbon çözeltisi içerisinde 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol AF (TBPAF) ile çeşitli aril fosforodikloridat'ların reaksiyonundan aromatik polifosfatların sentezini yapmışlardır. Şekil 2.1'de flor içerikli polifosfatların sentezi gösterilmektedir. Elde edilen yeni polifosfatları, Infrared, ^{13}C ve ^{3}P nükleer magnetik rezonans spektrumları, element analizi, viskozite, termogravimetrik analiz, DSC, X-ray difraksiyon, LOI ölçümleri ile karakterize etmişler. Elde edilen tüm polifosfatları yüksek verimde elde etmişler ve viskozitelerinin 0,12-0,15 dL/g arasında olduklarını tespit etmişlerdir. Tüm polimerler 210-267 ^{o}C arasında bozulmaya başladığını göstermişlerdir. X-ray sonuçlarına göre de tüm polimerlerin amorf olduğunu bulmuş ve Tg'sinin 140-154 ^{o}C de olduğunu tespit etmişlerdir. TBPAF'den elde edilen polimerlerin yüksek FR özelliğine sahip olduklarını bulmuşlardır. LOI değerleri 63-68 arasındadır.



A, X=H B, X=CH_3 C, X=NO_2 D, X=Br E, X=OCH_3

Şekil 2.1. Flor İçerikli Polifosfatların Sentezi (Liaw, 1996a)

Sonuç olarak, fosfor içerikli bir atom içeren yeni polifosfatlar çeşitli arilfosforodikloridatlar ile TBPAF'nin polikondenzasyonu sonucu elde edilmiş ve

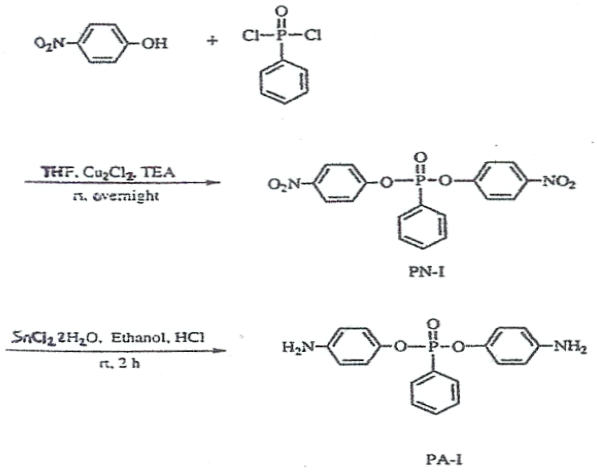
mükemmel FR özelliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Çizelge 2.3'den LOI değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Polifosfatların LOI Değerleri (Liaw, 1996a)

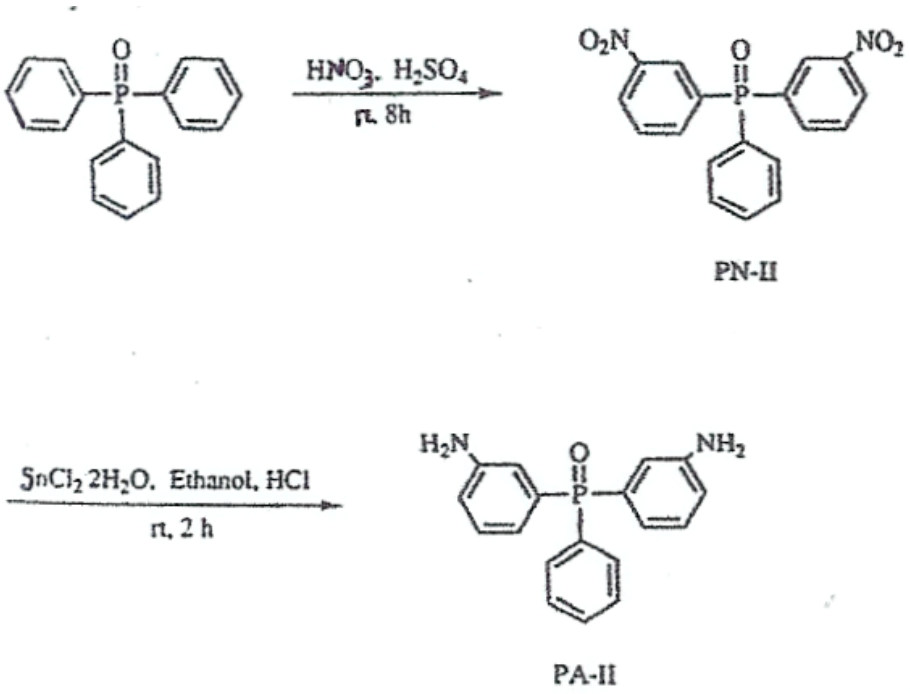
Polimer	LOI
A	68
B	67
C	63
D	65
E	65

Liu ve arkadaşları (1996), epoksi reçinelerini iyileştirme ajanı olarak kullanarak bis(4-aminofenoksi)fenil fosfin oksit (PAI) ve bis(3-aminofenil)fenil fosfin oksitlerini (PAII) sentezlemişlerdir. Fosforlanmış epoksi reçinelerini iki diamin ajanı ile Epon 828 ve Eponex 1510'u iyileştirmesiyle elde etmişlerdir. Epoksi reçinelerindeki fosfor oranını arttırmak için, fosfor içerikli reçinede (bis(glisidiloksi)fenil fosfin oksit, BGPPO) kullanmışlardır.

TGA analizinden tüm fosforlanmış epoksi reçinelerinin yüksek karbonlaşmış tabaka verimine sahip olduklarını tespit etmişler, bunun da onlara yüksek FR özelliği verdiğini bulmuşlardır. LOI değerleri 33-51 arasında olduğunu tespit etmişler. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'den bu çalışmanın detayları görülmektedir.



Şekil 2.2. Fosfor İçerikli Diamin'in Sentezi (PAI) (Liu,1996)



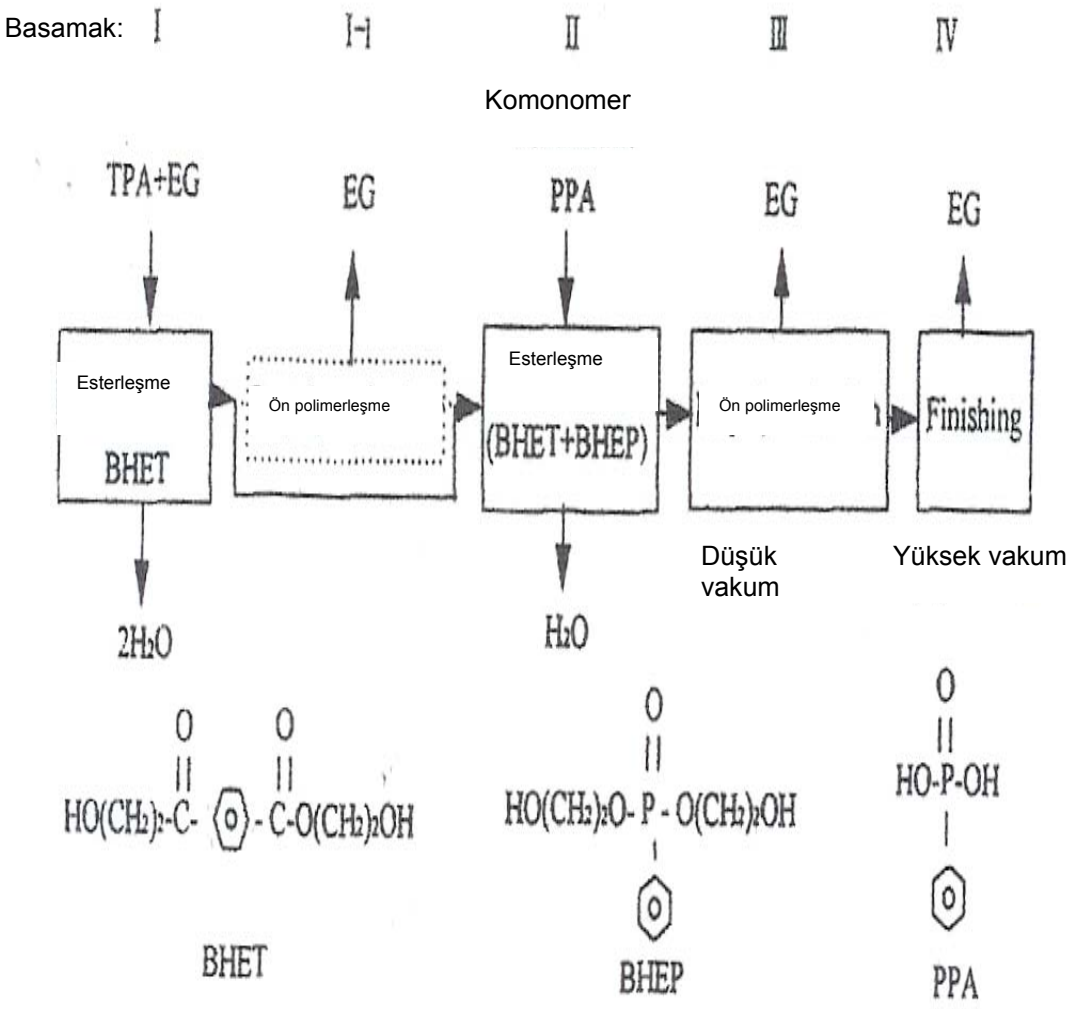
Şekil 2.3. Fosfor İçerikli Diaminin Sentezi (PAII) (Liu, 1996)

Sonuç olarak, yeni fosfor içerikli diamin bileşikleri sentezlemişlerdir. Yüksek LOI değerine sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Pal ve arkadaşları (1996), komonomerin tekstüre katyonik boyanabilir polyesterin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen CD PET tekstüre edilmiştir. Gözlemleri neticesinde katyonik momomer oranı arttıkça, ipliğin boya alması artmış, gerilme ve kıvırcık özelliklerini ters yönde etkilemiştir. CD PET'de kristal miktarı - oryantasyon katyonik monomer arttıkça azalmıştır.

Tang ve arkadaşları (1996), FR polyester elyaf üretimi için fenil fosfinik asiti (PPA) komonomer olarak kullanmışlardır. Şekil 2.4'te polimerizasyon basamakları görülmektedir.

Üretilen bu kopolimeri 240 ^{o}C'de 3000 m/dak. hızda eğirmişler, yarı yönlendirilmiş iplik üretimi yapmışlardır. Mukavemet 1.4 g/dn ve %uzama'yı %182 olarak tespit etmişlerdir.



Şekil 2.4. FR polyesterin Oluşumu (Tang, 1996)

Tang ve arkadaşlarının tespitlerinde en önemlileri şunlardır.

1. Prosesin verimliliğini etkileyen en etken faktörler ön polimerleşme sırasında proses sıcaklığı ve vakum düşürme hızı.
2. Fenil fosfanat türevleri 240 ^{o}C'nin üzerinde bozunmaları
3. PPA komonomerini ya TPA ya da EG ile esterleşmeden önce veya sonra vermişler. Bununda fosfor (P) ve % Dietilen glikol (%DEG) oluşumunu etkilediğini belirtmişler. Her ikisinde de %fosfor 0.55'in altında, %DEG ise normal PET'e göre 3-4 kat fazla olduğunu belirtmişlerdir. %DEG'in fazla olmasının nedeni TPA'ya göre PPA'nın asitliliğinin fazla olmasıdır.

Çizelge 2.4. PPA Ekleme Basamağının Kopolimerdeki % Fosfor ve %DEG'e Etkisi (Tang, 1996)

Tarif	% P	%DEG
Esterleşmeden önce PPA'nın TPA ile birlikte eklenmesi ile	<0.2	2-5
TPA Esterleşmesinden sonra PPA'nın eklenmesi ile	0.3-0.55	3-6

Brzozowski ve arkadaşları (1996), yeni bir FR polimerik malzeme üzerinde çalışma yapmışlar. Dibromo bütendiol (DBBD) ve dibromo neopentilglikol (DAP) kullanarak bu özelliği incelemişler. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, yeni doymamış FR polyesterler sentezlemişler. DBBD bazlı yeni rigid poliüretanlar elde etmişler ve LOI değerlerinin 31 olduğunu bulmuşlar.

Rothon ve arkadaşları (1996), Magnezyum hidroksit'in FR etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlar. FR özelliğe sahip olduğunu belirli oranlarda polimerlere eklendiğinde polimerlere FR özelliği verdiğini tespit etmişler. Fakat, uygun kristaller elde etmekteki zorluklarından dolayı, maliyeti yüksek olduğunu belirtmişler ve pazara girme sıkıntısı olduğunu söylemişlerdir.

Ma ve arkadaşları (1997), fosfor içerikli bir FR polyesteri sentezleyip, karakterize etmişlerdir. SPDPC (Spirosiklik pentaeritritol di(fosfat) asit monoklorit) monomeri kullanılarak fosfor içeren kopolyesteri sentezlemişler. Fosfatın LOI üzerindeki etkisi, Tg ve çözünürlük parametrelerini (ÇP) incelenmişler. SPDPC monomeri arttıkça LOI, Tg ve ÇP değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Bu FR polyester düşük duman, düşük toksite, düşük korozyon, halojensiz, üzün ömür, eriyik halde damlamayan özelliklere sahip olduklarını bulmuşlardır.

Yeh ve arkadaşları (1997), fosfor ve metal oksitlerle doldurulmuş PET'in yanma ve duman yayılımı özellikleri üzerinde çalışma yapmışlar. PET'in içerisine kırmızı fosfor girdirilmesiyle çok iyi FR özelliği verildiğini belirtmişlerdir. Fakat, fosforu yükledikçe duman yayılımının ilk hızları ve seviyesinin arttığını tespit etmişlerdir. Bunu da metal oksitlerin (Sb_2O_3, Al, Mg) eklenmesiyle yendiklerini belirtmişler. Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'da çalışmalar ile ilgili bazı bilgiler mevcuttur.

Sonuç olarak, kırmızı fosforlu PET'in FR özelliği çok iyi olduğu belirtilmiş. Fakat, yüzey sıcaklığı ve yanma sırasında duman yayılımının ilk hız ve seviyesini

arttırdığını söylemişler. Bu dezavantajında fosforun bir kısmı yerine metal oksit yüklemesiyle bertaraf edilebileceğini belirtmişlerdir.

Çizelge 2.5. Normal PET ile Kırmızı Fosfor ve Metal Oksitle Doldurulmuş PET'in Kompozisyonları ve LOI Değerleri (Yeh, 1997)

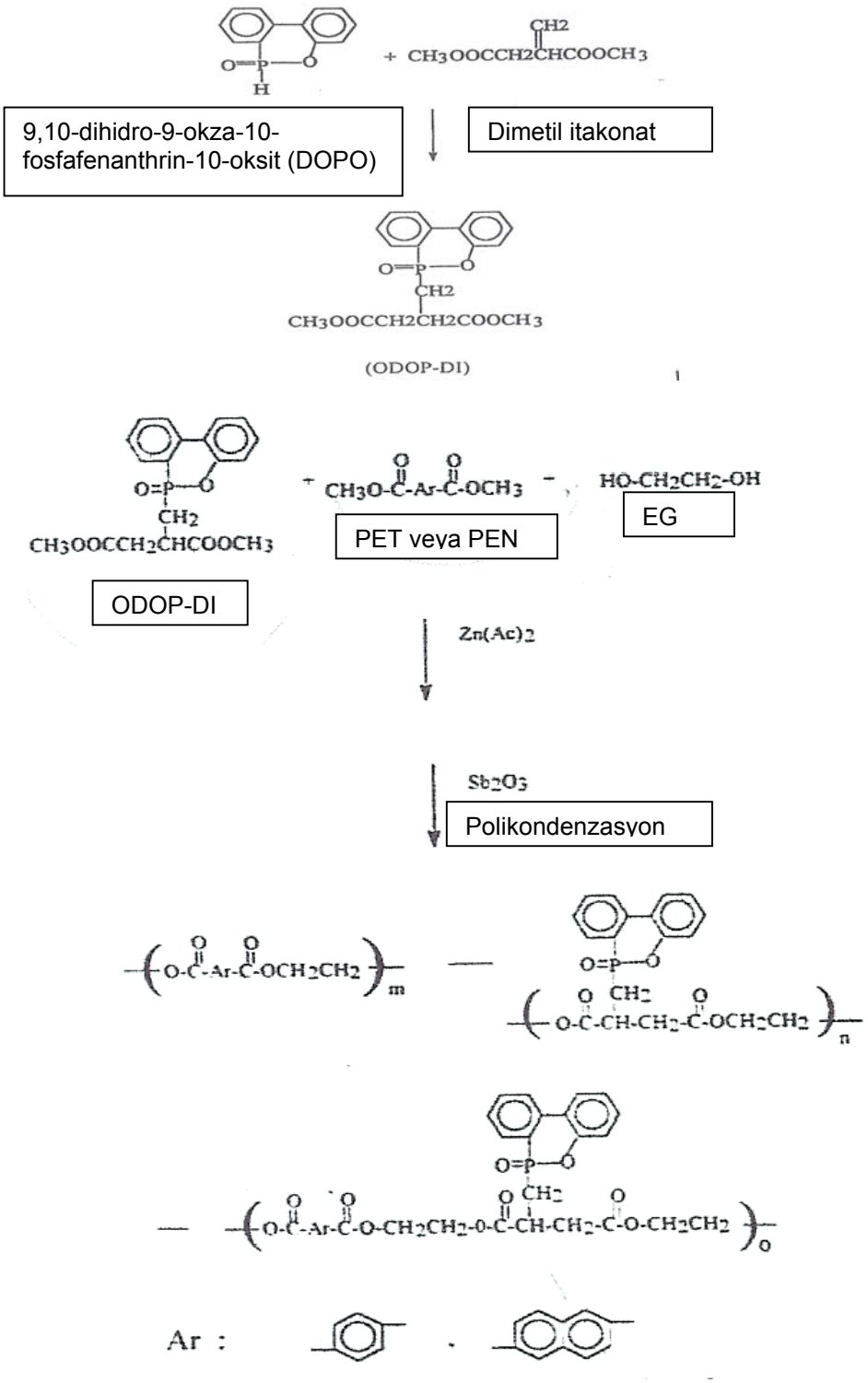
	P_0	P_2	P_1M_1	P_1A_1	P_1S_1
MgO (%ağ.)			1		
Al_2O_3 (%ağ.)				1	
Sb_2O_3 (%ağ.)					1
P_4 (%ağ.)		2	1	1	1
PET (%ağ.)	100	98	98	98	98
LOI(%ağ.)	23.9	33.4	29.5	29.2	28.4

	P_0	P_3	P_2M_1	P_2A_1	P_2S_1	P_1M_2	P_1A_2	P_1S_2
MgO (%ağ.)			1			2		
Al_2O_3 (%ağ.)				1			2	
Sb_2O_3 (%ağ.)					1			2
P_4 (%ağ.)		3	2	2	2	1	1	1
PET (%ağ.)	100	97	97	97	97	97	97	97
LOI(%ağ.)	23.9	34.1	34.7	34.4	32.7	30.2	29.9	28.7

	P_0	P_4	P_1M_3	P_1A_3	P_1S_3	P_2M_2	P_2A_2	P_2S_2	P_3M_1	P_3A_1	P_3S_1
MgO (%ağ.)			3			2			3		
Al_2O_3 (%ağ.)				3			2			3	
Sb_2O_3 (%ağ.)					3			2			3
P_4 (%ağ.)		4	1	1	1	2	2	2	1	1	1
PET (%ağ.)	100	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
LOI(%ağ.)	23.9	34.7	31.7	31.4	29.1	35.4	35.2	33.4	35.2	35.1	33.1

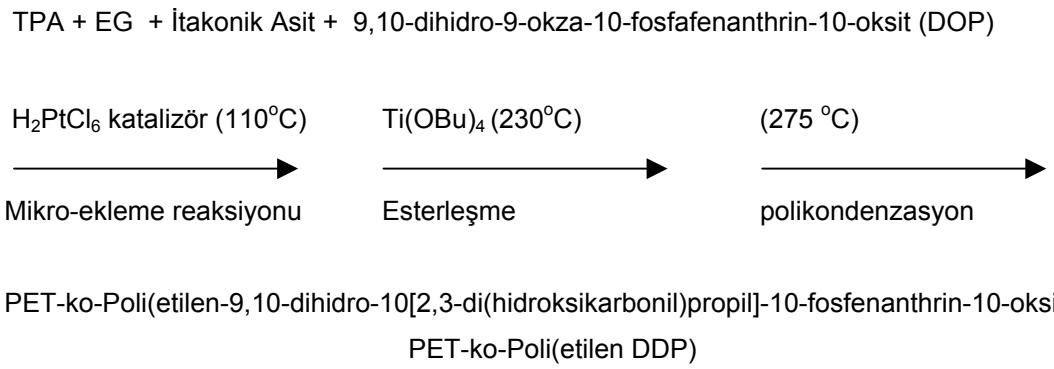
Koo ve arkadaşları (1997), iki şişen FR malzemeyi karakterize etmişler. Bunların termofiziksel özellikleri üzerinde çalışma yapmışlardır.

Wang ve arkadaşları (1998), fosfor içeren bir monomer ile PET ve Polietilen naftalat'ın kopolimerizasyonu ve karakterizasyonu üzerinde çalışmalar yapmışlar. FR özelliği elde edildiğini vurgulamışlar. Elde edilen kopolimerler PET-ko-ODPDI (PET-ko-2-(6-oksito-6H-dibenz <c,e> <1,2> okzafosforin-6-il) dimetil itakonat) ve PEN-ko-ODOPDI. Fosforlu Pendant gruplar ve oluşan rigid yapıdan dolayı elde edilen polyesterin çok iyi FR özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Şekil 2.5'ten polimerleşme reaksiyonları görülmektedir.



Şekil 2.5. Elde Edilen FR PET ve PEN Kopolyesterlerinin Şematik Diyagramı (Weng, 1997)

Chang ve arkadaşları (1999), yüksek molekül ağırlıklı fosfor bağlı pendant gruplar içeren FR kopolyesterin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışma yapmışlardır. Bu kopolyester ağırlıkça %0.7-3.0 fosfor içeren PET-ko-Poli(etilen DDP)'dir. Bu fosfor içerikli kopolyester IR ve ^{1}H-NMR ile teşhis edildi. Isısal, reolojik ve mekanik özellikleri karakterize edildi. Şekil 2.6'dan polimerleşme stepleri gösterilmiştir.

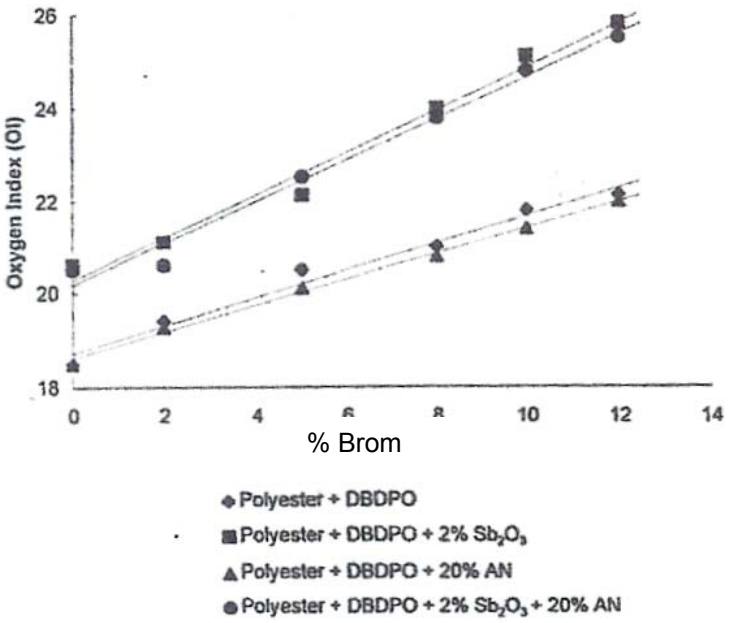


Şekil 2.6. FR PET-ko-Poli(etilen DDP) Kopolyesterin Eldesi (Chang, 1999)

Bulky pendant fosforlu yan grupların kopolimerin yapısal düzgünlüğünü azalttığını, kristalizasyonu geciktirdiğini fakat koruyucu tabakanın oluşması ile kopolyesterin atmosferdeki oksijene karşı bozulma sıcaklığını arttırdığını tespit etmişler. PET'e göre daha dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir. Tüm fosfor içeren kopolyesterlerin LOI değeri 33'ten fazla olduğunu söylemişlerdir. Bu kopolimerinde 33'ten fazla olduğunu ve fosforun FR özelliğine etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, fosfor miktarı arttıkça, kristalliğin azaldığını, erime noktasının düştüğünü, bozulma sıcaklığı ve kopma dayanıklılığının azaldığını belirtmişlerdir.

Galip ve arkadaşları (1999), çeşitli konsantrasyonlarda dekabromodifeniloksit (DBDPO) kullanarak, (propilenglikol + ftalik anhidrit) polyesterine brom eklemişler ve elde ettikleri malzemenin LOI değerini hesaplamışlardır. Sonucunda, brom oranı arttıkça, LOI değerinin arttığını, Sb_2O_3 eklemesiyle daha da fazla arttığını tespit etmişler. Fakat, bromlu polyestere akrilonitril eklediklerinde LOI değerinin düştüğünü görmüşlerdir.

%2 Sb_2O_3 ve %8 DBDPO içeren bromlu polyesterin iyi bir FR özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Şekil 2.7'de çalışmalardaki LOI değerlerini görebiliriz.



Şekil 2.7. LOI Test Sonuçları (Galip, 1999)

Kim ve arkadaşları (2001), diklorotribromofenil fosfat (DCTBPP) kullanarak PET ve PET/pamuk karışımlarına kalıcı FR özelliği vermek amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Önce yukarıdaki bileşiği sentezlemişler. IR, ^{1}H-NMR, TGA ve DSC ile karakterize etmişler. PET kumaşa kalıcı FR özelliği vermek için ısıl fiksaj ile DCTBPP'yi uygulamışlardır. PET/pamuk (50/50) karışımlarında DCTBPP ile beraber tetrakis (hidroksimetil) fosfinum klorit (THPC)/üre kondensatını uygulamışlar. %8.1 DCTBPP eklenmiş kumaşlarda LOI değerinin en yüksek olduğunu görmüşler. Bu değerde, 50 yıkama sonrasında bile FR özelliğinin kalıcı olduğunu tespit etmişler. Karışımdan yapılmış kumaşta %15 DCTBPP ve %30 THPC/üre ön kondensatı uygulanması ile bu kumaşta FR özelliğe sahip olmuş ve bu da 50 yıkama sonrasında bile kalıcılığını koruduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Bis(2-hidroksi etil) teraftalat (BHET) Oligomeri

Bu çalışmada, Şekil 3.1'deki pilot polimerizasyon tesisinde yapılan deneylerde, 3-4 tekrarlayan gruba sahip Bis(2-hidroksi etil) teraftalat oligomeri kullanılmıştır.

3.1.2. FR Katkı Maddesi

Üretilen elyafa, FR özelliği kazandırmak amacıyla fosfor bazlı FR katkı maddesi kullanılmış ve üretici firmadan temin edilmiştir.

3.1.3. Katyonik Boyalarla Boyanabilme Özelliği Sağlayan Katkı Maddesi

Üretilen elyafa, katyonik boyalarla boyanabilme özelliği kazandırmak amacıyla, polimerleşme sırasında, katkı maddesi kullanılmış ve üretici firmadan temin edilmiştir.

3.1.4. Çapraz Bağlayıcılar

Bu çalışmada, çapraz bağlanmayı, üretilen polyesterin boyutsal kararlığını sağlamak için çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır.

3.1.5. Katalizör

Bu çalışmada, polimerleşme reaksiyonunu hızlandırmak ve daha uzun zincir boyuna sahip polimer elde etmek için antimon trioksit katalizörü kullanılmıştır. Bununla beraber, FR polimerizasyonu için önemli olan bir katalizör daha kullanılmıştır.

3.1.6. Diğerleri

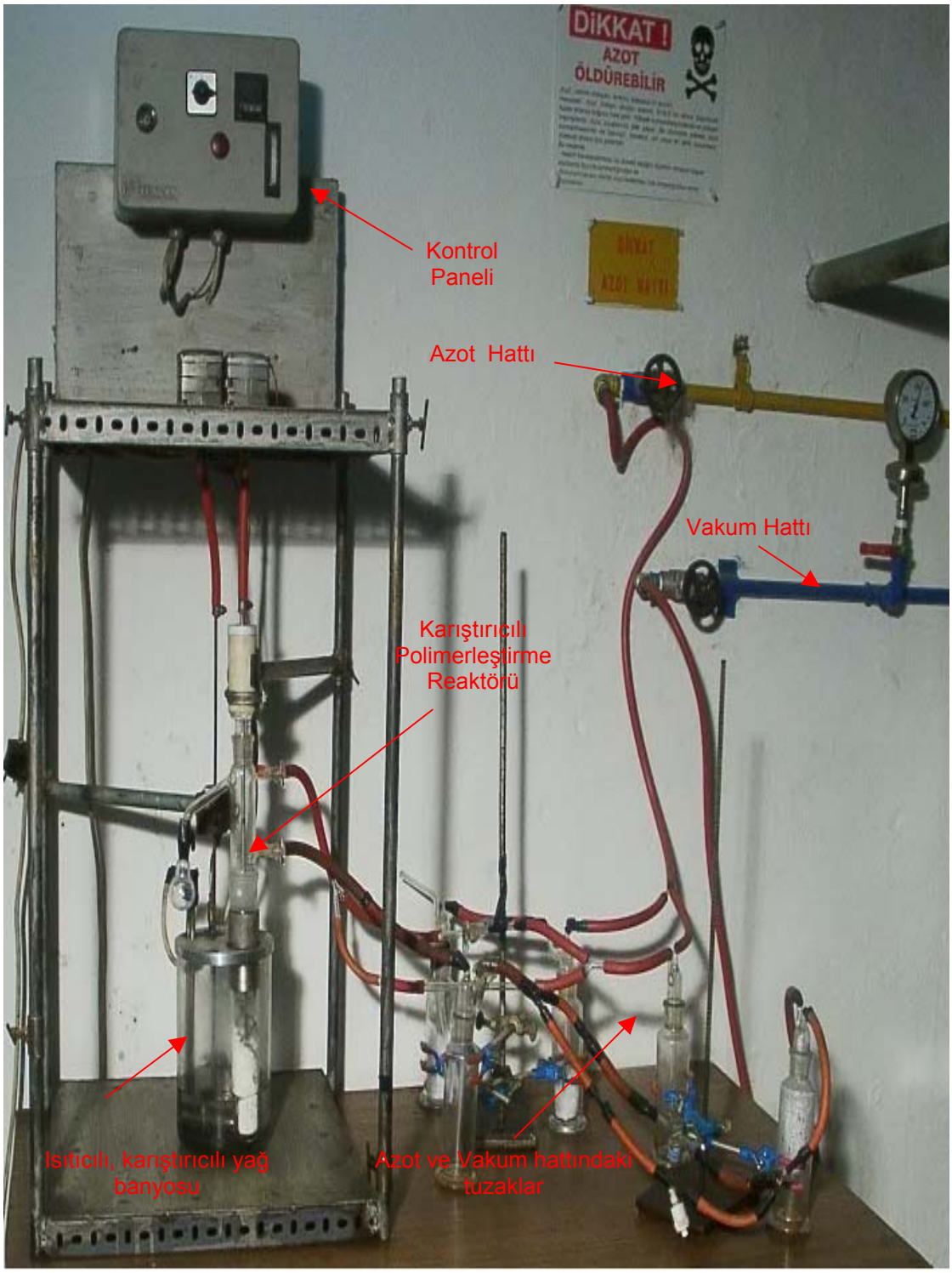
- Optik Beyazlatıcı, Eastman Chemical firmasından temin edilmiştir.

- Matlık verici olarak, Titan dioksit kullanılmış, Sachtleben firmasından alınmıştır.
- Pilot polimerizasyon tesisinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı ısı transfer yağı kullanılmış, Dow Chemical'dan alınmıştır.
- Endüstriyel makinelerde elyaf üretiminde FR ve Katyonik boyanabilir, polyester cipsi kullanılmış, Batch Polimer işletmesinden temin edilmiştir.
- Katyonik boyanabilme testi için kullanılan boyalar, kimyasallar Dystar firmasından temin edilmiştir. (Boya: Dranix Navy S2g 200; Kimyasal Avolon IW, Astragalpan). Sodyum Asetat ve asetik asit SASA stoklarından alınmıştır.
- Azot gazı kullanılmış, SASA'dan temin edilmiştir.

3.2. Metod

3.2.1. Sentez

250 gramlık bir cam reaktörde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Polimer reaktörü, ısı transfer yağı bulunan bir kabın içerisine konulmuş ve bu şekilde ısıtılma sağlanmıştır. Isı transfer yağı 500 W ' lık bir ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık kontrol hassasiyeti $\pm 1\ ^0$C'dir. Reaksiyon sırasında çıkan yan ürünler, reaktöre bağlanmış bir kondansör ile yoğunlaştırılarak toplanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunda, yüzey alanını artırıp daha uzun zincirler elde etmek için de helezon şeklinde karıştırıcı kullanılmıştır. Polimerleşme sırasında, polimerin bozunmasını engellemek için, sisteme başlangıçta azot gazı verilmiştir. Polimerleşme, 1mbar'lık vakum altında gerçekleştirilmiştir. Vakum sayesinde, reaksiyon sırasında çıkan yan ürünler, fazla monoetilen gilikol reaksiyondan alınmıştır. Vakum hattının tıkanmasını engellemek için de, vakum hattına tuzaklar yerleştirilmiştir. Şekil 3.2 çalışmaların yapıldığı cam reaktörün genel şeklini göstermektedir.



Şekil 3.1. Çalışmaların Yapıldığı Pilot tesis



Şekil 3.2. Çalışmaların Yapıldığı Pilot Reaktör

3.2.1.1 Pilot Polimerizasyon Tesisinde Yapılan Çalışmalar

Deney 1-4

Polimerleştirme işlemleri aşağıdaki sıra ile yapılmıştır.

1. Pilot polimerizasyon sisteminde kontroller yapılmıştır. (Kaçak var mı, ısıtıcı çalışıyor mu?, Vakum ve azot hatlarında uygunsuzluk var mı?, Sistem ekipmanları doğru şekilde yerleştirilmiş mi?, Reaktörde çatlak var mı?, Isıtıcı ve karıştırıcıya elektrik geliyor mu? vs.)
2. Sistem hazır olduktan sonra, ısıtma kabı içerisindeki ısı transfer yağı 220 ^{o}C'ye kadar, 30 dakika içerisinde ısıtılmış ve bu arada yağın bozunmaması için yağ karıştırıcısı çalıştırılmıştır.
3. Polimerleştirme reaktörüne, içerisinde antimon trioksit katalizörü bulunan, 96 g BHET oligomerinden, 0.260 g titan dioksit, 0.047 g optik beyazlatıcı, 0.064 g FR katalizörü, 3.3 g FR katkı maddesi ve 0.33 g katyonik katkı maddesi alınmıştır (Deney 1-4).
4. Gerekli materyaller ile doldurulan reaktör sisteme bağlanmış ve yağ içerisine yerleştirilmiştir. Bu işlemden sonra, reaktörün karıştırıcısı da çalıştırılmıştır.
5. Sisteme oksijen girişini engellemek için, reaktöre az miktarda azot gazı verilmiştir.
6. Reaksiyon sıcaklığı 220 ^{o}C'den 240 ^{o}C'ye, 5 dakika içerinde çıkarılmış, azot gazı miktarı arttırılmıştır.
7. Daha sonra, sıcaklık 240 ^{o}C'den 260 ^{o}C'ye, 5 dakika içerinde çıkarılmış ve azot gazı kısılmış, sisteme bir miktar vakum uygulanmaya başlanmıştır.
8. Reaksiyon sıcaklığı 260 ^{o}C'den 270 ^{o}C'ye, 5 dakika içerinde çıkarılmış ve azot gazı tamamen kapatılmış, vakum vanası yarım açık şekilde vakum uygulanmaya devam etmiştir. Bu arada reaksiyondan yan ürünlerin çıkmaya başladığı görülmüştür.

9. 6 dakika içerinde reaksiyon sıcaklığı 270 ^{o}C'den 285 ^{o}C'ye çıkarılmış ve 1 mbar'lık vakum tam olarak uygulanmaya başlanmıştır. Vakum yardımıyla sistemdeki fazla etilen gilikol alınmaya devam edilmiş ve polimerleşme devam etmiştir.
10. 1 saat sonra, karıştırıcının torkunda artış olduğu, karıştırıcının zorlanmaya başladığı yani polimerin istenilen viskoziteye geldiği tespit edilmiştir. Bu durumda polimerleşme reaksiyonunun tamamlandığı anlaşılmıştır.
11. Polimerleşme reaksiyonu bittikten sonra vakum kapatılmış, reaktöre azot gazı verilmiş ve karıştırıcılar durdurulmuştur.
12. Sistem basınç altından kurtarıldıktan sonra, polimer reaktörü sökülmüş, soğutmak amacıyla soğuk suya daldırılmıştır. Soğuyan polimeri almak için reaksiyon kabı kırılmıştır.
13. Elde edilen polimer gerekli testler için poşette saklanmıştır.

Çizelge 3.1'de, 1'den 4' e kadar olan deneylerin test koşullarını özetlenmektedir. Şekil 3.3'de, tüm deneylerde uygulanan genel proses gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Deneylerde Uygulanan FR/katyonik boyanabilir Polimer Üretim Prosesi

Çizelge 3.1. Deney 1-4' ün Proses Koşulları

Deney No	BHET (g)	FR katkı maddesi (g)	Katyonik katkı maddesi (g)	FR katalizör (g)	Titan Dioksit (g)	Optik Parlatıcı (g)
1-4	96	3,30	0,33	0,064	0,260	0,047

Deney 5-9

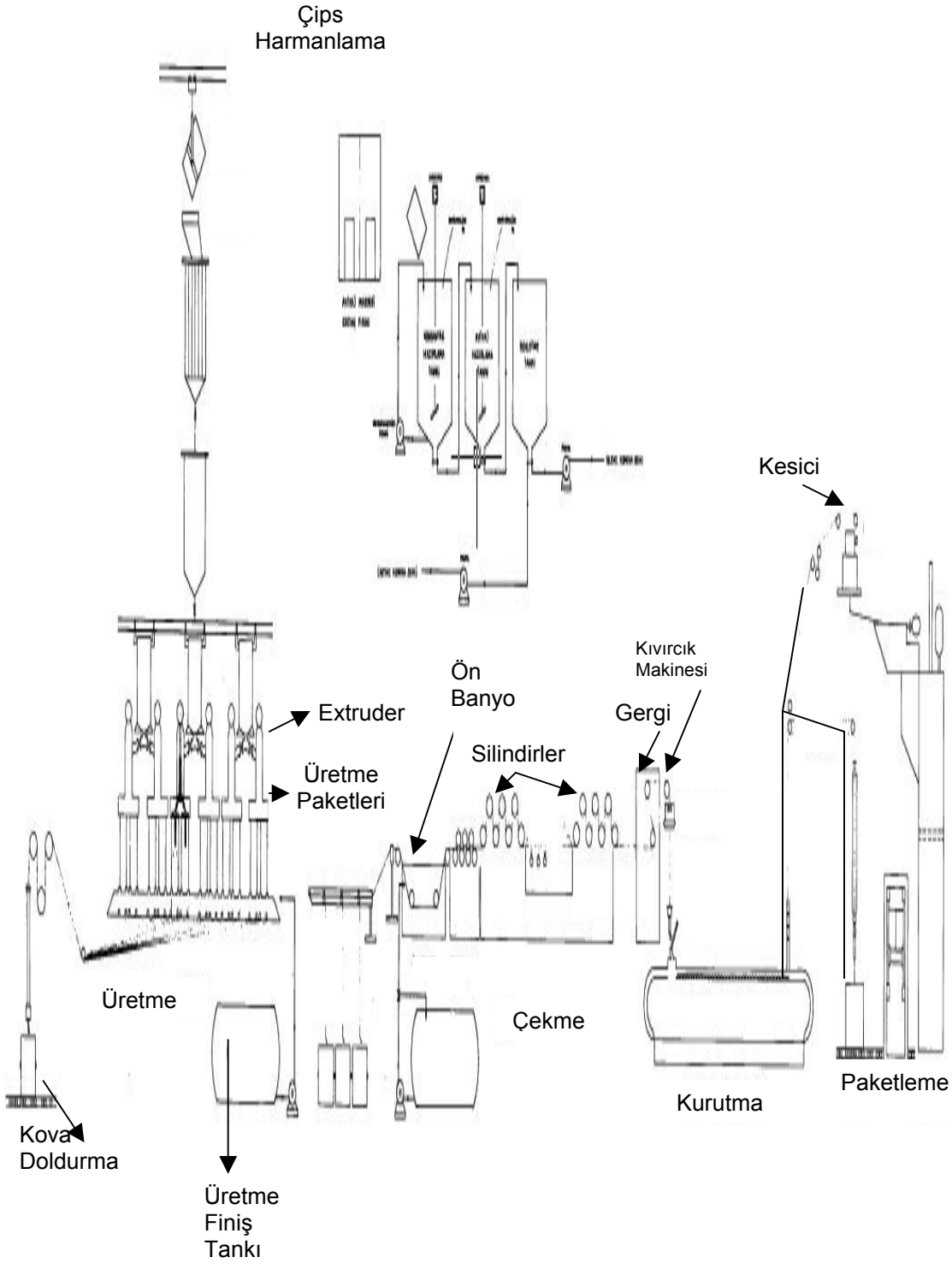
Proses şartları deney 1-4 ile tamamen aynıdır. Fakat deney 1-4'e göre çok başarılı polimerler elde edilmiştir. Çizelge 3.2, 5'den 9'a kadar olan deneylerin test koşullarını özetlemektedir.

Çizelge 3.2. Deney 5-9'un Proses Koşulları

Deney No	BHET (g)	FR katkı maddesi (g)	FR katalizör (g)	Katyonik katkı maddesi (g)	Titan Dioksit (g)	Optik Parlatıcı (g)
5	92,748	6,824	0,078	0	0,300	0,05
6	89,336	10,236	0,078	0	0,300	0,05
7	85,924	6,824	0,078	6,824	0,300	0,05
8	79,100	10,236	0,078	10,236	0,300	0,05
9	88,234	10,236	0,078	1,024	0,300	0,05

3.2.1.2. Endüstriyel Polimer Üretimi Sonrası Polyester Elyaf Üretim Denemeleri

Batch Polimer işletmesinde FR ve Katyonik polyester cips endüstriyel olarak üretildikten sonra, üretilen FR ve Katyonik polyester cipsleri alınmış ve Batch Elyaf işletmesinde elyaf üretim çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3.4'de Batch Elyaf prosesi görülmektedir. Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te, proses parametreleri verilmektedir.



Şekil 3.4. Endüstriyel Denemelerde kullanılan Polyester Elyaf Üretim Prosesi

Çizelge 3.3. Endüstriyel Denemelerde Üretme Proses Parametreleri

Deneme No	Kurutma süresi (saat)-sıcaklığı (°C)	Üretme Eritici ve Termeks Sıcaklığı (°C)	Üretme Hızı (m/dk)	Quench sıcaklık (°C) – Basınç (mmWS) – Nem (%)	Düze Delik sayısı (#)	Ham elyaf denyesi
E1	2-150	280	742	20-720-80	1000	4,8
E2	2-150	280	742	20-720-80	1000	4,8
E3	2-150	280	742	20-720-80	1000	4,8
E4	2-150	280	742	20-720-80	600	8,0
E5	2-150	280	742	20-720-80	600	8,0
E6	2-150	280	742	20-720-80	600	8,0

Çizelge 3.4. Endüstriyel Denemelerde Çekme - İşleme Proses Parametreleri

Deney No	Dn	Çekim Oranı	Çekim Hızı (m/dk)	Finiş Konsantrasyon (%ön banyo-son finiş)	Fırın sıcaklığı- (5 bölme) (°C) – süresi (dk.)	Kesim boyu (mm)
E1	1,6	3,81	180	0,8-6,6	132-20	38
E2	1,6	3,81	180	0,8-6,6	132-20	38
E3	1,6	3,81	180	0,8-6,6	132-20	38
E4	2,5	3,90	180	0,8-6,6	132-20	55
E5	2,5	3,90	180	0,8-6,6	132-20	55
E6	2,5	3,90	180	0,8-6,6	132-20	55

Endüstriyel Deneme 1 (E1)

300 kg (%100) FR polyester cipsi alınmış, cips kurutucularına beslenmiştir. Kurutucularda nemi alınan cips (150 °C; 2 saat), kapalı silolara alınıp, elyaf üretme makinesine beslenmiştir. 280 °C'ye getirilen eriticilerde FR PET eritilip, pompalar vasıtasıyla elyaf üretme paketlerine pompalanmıştır. Elyaf üretme paketlerindeki filtreler ve kum ile süzülen polimer eriyiği, spineretlerden (delikli plakalardan) geçirilerek, ham elyaf elde edilmiştir. Üretilen ham elyaf sargılama makinesinin yardımıyla kovalara alınmıştır. Elde edilen ham FR elyafa, fiziksel özellikler kazandırmak amacıyla, elyaf çekme makinesinde belirli oranda çekilmiş, kıvırcık makinesinde kıvırcık verilmiştir. Bu aşamadan sonra elyaf kurutma makinesinde

kurutulup, belirli oranlarda finiş maddesi verilerek, kesme makinelerinde 38 mm boyda kesilip, paketlenmiştir.

Endüstriyel Deneme 2 (E2)

294 kg (ağ. %98) FR PET ve 6 kg (ağ. %2) Katyonik cips alınmış, kurutuculardа karıştırılmış ve nemi alınıp, Endüstriyel deneme 1'de ki işlemler aynı şekilde uygulanarak, elyaf üretimi yapılmıştır.

Endüstriyel Deneme 3 (E3)

288 kg (ağ. %96) FR PET ve 12 kg (ağ. %4) Katyonik cips alınmış, kurutuculardа karıştırılmış ve nemi alınıp, Endüstriyel deneme 1'de ki işlemler aynı şekilde uygulanarak, elyaf üretimi yapılmıştır.

Endüstriyel Deneme 4 (E4)

276 kg (ağ. %92) FR PET ve 24 kg (ağ. %8) Katyonik cips alınmış, kurutuculardа karıştırılmış ve nemi alınıp, Endüstriyel deneme 1'de ki işlemler aynı şekilde uygulanarak, elyaf üretimi yapılmıştır.

Endüstriyel Deneme 5 (E5)

252 kg (ağ. %84) FR PET ve 16 kg (ağ. %16) Katyonik cips alınmış, kurutuculardа karıştırılmış ve nemi alınıp, Endüstriyel deneme 1'de ki işlemler aynı şekilde uygulanarak, elyaf üretimi yapılmıştır.

Endüstriyel Deneme 6 (E6)

246 kg (ağ. %82) FR PET ve 54 kg (ağ. %18) Katyonik cips alınmış, kurutuculardа karıştırılmış ve nemi alınıp, Endüstriyel deneme 1'de ki işlemler aynı şekilde uygulanarak, elyaf üretimi yapılmıştır.

3.2.2. Karakterizasyon

3.2.2.1.Viskozite Ölçümü

Üretilen polimerlerin, elyafın viskozite ölçümü Octavisc Model OV-8 otomatik viskozimetre ile yapılmıştır. Kullanılan çözücü orto-kloro fenol'dür (OKF). OKF ile polimer çözeltisi 125 ^{o}C'de hazırlanmıştır (2 gram FR PET veya elyaf / 25 ml OKF). Relatif ve intrinsik viskozite otomatik olarak elde edilmiştir.

Ölçümlerde önce tüm aparatlar tamamıyla temizlenmiş, çözücü ve polimerin / elyafın temizliği de kontrol edilmiştir.

İntrinsik viskozite (IV; [η]) hesaplanmasında şu denklemler, parametreler kullanılmıştır. İntrinsik viskozite, indirgenmiş viskozite (η_{red}) ve doğası gereği viskoziteye (η_{inh}) karşılık gelen polimer çözeltisi konsantrasyonu (c) grafiklerinde, grafiklerin ekstrapolasyonu sonucu hesaplanmıştır. Formüller;

$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = [\eta] + K' [\eta]^2 c$ (Huggins denklemi) (Nisanoğlu, 1998)

$\eta_{inh} = \ln (\eta_r / c) = [\eta] + K'' [\eta]^2 c$ (Kraemer denklemi) (Nisanoğlu, 1998)

η_r = Relatif viskozite,

η_{sp} = Spesifik viskozite, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$,

[η] = İntrinsik Viskozite,

K' = Huggins sabiti, K'' = Kraemer sabiti.

3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

FR-katyonik polimer ve elyafın ısıl geçiş sıcaklıkları, yani yumuşama sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) TA DSC 2910 cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Polimer ve elyaf şu şartlarda taranmıştır.

1- Isıtma hızı: 10 ^oC/dk.
2- Isıtma aralığı: 50-300 ^oC
3- 10 mg polimer veya elyaf numunesi içeren alüminyum kapsüller

3.2.2.3. Polimer ve Elyafta Fosfor, Titan dioksit, Optik Madde Tayini

X-ray yöntemi ile, X-MET-880 XRF cihazı kullanılarak fosfor, optik madde ve titan dioksit tayini yapılmıştır.

3,5 gram polimer veya elyaf otomatik hidrolik pres ile (Model: Spectro pres - 30 tonluk) tablet hazırlama kalıbı kullanılarak tablet haline getirilmiş ve tablet cihaza yerleştirilip, Fosfor, optik madde ve Titan dioksit ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2.4. Elyaf İnceliği (Lif Denyesi)Tayini

Denye, 9000 metre uzunluğundaki lifin gram cinsinden ağırlığıdır. Bu deney için gerekli ekipmanlar;

1- TOW kesme masası (kesici bıçaklar, hava kontrollü çeneler, basınçlı hava silindiri)
2- Hassas terazi
3- Makas
4- Klips

Bu ekipmanlar kullanılarak lif denyesi ölçümü yapılmıştır .

TOW denyesi = A(g) *10000; A (gram) = 90 cm towun ağırlığı

Lif Denyesi = TOW denyesi / (Uç sayısı * Düze delik sayısı)

3.2.2.5. Polimer ve Elyafta Renk Tayini

HunterLab Scan XE renk cihazı ile L/a/b koordinatlarını tespit ederek, örneğin toplam yansıması, a: kırmızı veya yeşillik, b: sarılık veya mavilik olarak ölçülmüştür. Ölçümler iç ve dış gün ışığı tipi lambalarla yapılmıştır. Gerekli ekipmanlar şunlardır;

1- HunterLab Scan XE cihazı
2- Terazi
3- Numune kabı
4- Taranmış elyaf veya polimer cipsi

Tayin şu şekilde yapılmıştır; 5 gram elyaf/polimer örneği alınmış, renk cihazı kabının içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın okuma tuşuna basılır ve renk değerleri ekrandan okunmuştur. (L: Işıldama , a: Kızıllık, b: sarılık)

3.2.2.6. Elyafta Mukavemet ve %Uzama Tayini

Bir elyaf ucundan çekildiği zaman ne kadar güç koparsa o lif kopmaya karşı o

kadar mukavemetli demektir. Bu esnada elyaf uzar, çekme mukavemetini aştığı zaman kopar. Kopma meydana gelinceye kadar meydana gelen uzamanın tamamına KOPMA uzanması denir. Uzama % olarak edilir. Mukavemet, ekseri 1 denye birimine bağlantılı olarak gösterilir ve bu değer Elyafın Kopma ağırlığının, elyafın denyesine bölünerek bulunan bu değere Mukavemet denilir.

Elyafın Mukavemet ve % Uzama değerleri Instron Model 4301 cihazı ile tayin edilmiştir.

3.2.2.7. Elyafta % Sıcakta Çekme Tayini

Belirtilen bu yöntemle elyafın kalıcı çekmesi kuru ısı metodu ile tayin edilmiş ve kuru ısı metodu numuneyi sabit sıcaklıktaki (196 ^{o}C, ½ saat) etüvde tutarak ilk uzunluğundaki değişmeyi yüzde olarak ölçülmesini sağlamıştır. Gerekli malzemeler; Klips, ölçüm tahtası, etüv, saat, 28 gram ağırlık, hassas terazidir.

Deney şu şekilde yapılmıştır; Etüv 196 ^{o}C'ye getirilmiş, 4 adet 15 cm uzunluğundaki, uç kısımları düğümlenmiş elyaf demeti, etüvün içerisinde yarım saat bekletilmiştir. (İlk uzunlukları tam olarak cetvel ile ölçülüp kayıt altına alınmıştır). Yarım saat sonra numuneler etüvden çıkarılmış ve 5 dakika bekletildikten sonra, numunelere ağırlık bağlanarak tahtaya asılmış ve uzunlukları ölçülmüştür. Sonuçlar kayıt altına alınmış ve %SÇ değeri hesaplanmıştır.

%SÇ = (A-B)*100/A

A= İlk Uzunluk (cm)

B= Çekme sonrası uzunluk (cm)

3.2.2.8. Elyafta Kıvırcık sayısı/cm Tayini

Kıvırcık, kesilmiş elyafın taranması ve çekimi için elyaf üzerine düzensiz olarak verilen dalgalar olarak tarif edilir. Gerekli ekipmanlar;

1- Elyaf uzunluk kontrol aparatı
2- Hesap makinesi
3- Cetvel

4- Makas

Deney şu şekilde yapılmıştır : Elyaf numunesi alınmış, numunenin uçları kontrol aparatı çenelerine yerleştirilmiştir. Lifin üzerindeki kıvırcık uçları sayılarak, sonuç kayıt altına alınmıştır.

Kıvırcık / cm = Kıvırcık sayısı / elyaf uzunluğu

3.2.2.9. Elyafta Kesim Boyu Tayini

TOW'dan kesilen uzunluk elyafın kesim boyudur. Farklı tekstil prosesleri için towlar farklı uzunluklarda kesilebilir. Gerekli ekipmanlar;

1- Elyaf Uzunluk Kontrol Aparatı
2- Hesap makinesi
3- Cetvel

Elyaf numunesi aparatın çeneleri arasına yerleştir ve elyafın boyu ölçülür.

3.2.2.10. Elyafta % Finiş Tayini

Elyafa imalat ve daha sonraki işlemler için verilen finiş maddesi önemli bir parametredir. Belirli miktarda elyaf , uygun çözücü (Metanol) ile yıkanmış ve çözücü uçurularak kapta kalan toplam finiş maddesi hesaplanmıştır. Deney için gerekli malzemeler;

1- Buhar banyosu
2- Paslanmaz çelik tüp ve musluklar
3- Metal çubuk
4- Kaplar
5- Etüv
6- Terazi
7- Desikatör
8- Neopren eldiven

Deney şu şekilde yapılmıştır; 20 gram elyaf numunesi 2-3 gramlık parçalara ayrılmış ve çelik tüp içerisine sıkıştırılarak yerleştirilmiştir. Darası alınmış kap, tüpün

altındaki buhar banyosunun üzerine yerleştirilmiş ve tüp içerisine 125 ml metanol dökülmüştür. Musluktan akan çözücü akışı 2 damla/ sn. ye ayarlanmış, 30 dk. sonra damlama bittiğinde kap, buhar banyosundan alınmış ve 95 ^{o}C'de ki etüve konulmuştur. 15 dk. sonra etüvden alınmış ve desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartımı alınıp, sonuç hesaplanmıştır.

% Finiş = A (Ekstrakte edilen madde ; gram) * 100 / Elyaf ağırlığı (g)

3.2.2.11. Elyafta Katyonik Boyanabilme Tayini

Elyaf boyama kazanında katyonik boyalarla boyanmış ve elyafın katyonik boyanabilme özelliği test edilmiştir.

Gerekli ekipmanlar;

1- Buhar ısıtmalı Boyama Kazanı
2- Katyonik Boyalar (Dranix Navy S2G 200)
3- Saf su
4- Boyama Kimyasalları

Boyama işlemi şu şekilde yapılmıştır,

150 gram elyaf numunesi 40 ^{o}C'ye ısıtılmış 15 litrelik saf sulu boyama kazanına alınmış ve ağırlıkça %2 oranında katyonik boya ilave edilmiştir. Sulu karışımın içerisine 4.4 gram avolon IW, 22 gram astragalpan, 13.2 gram sodyum asetat, 4.4 gram asetik asit ilave edilmiştir. Sıcaklık dakikada 1 ^{o}C'lik artışla 90 ^{o}C'ye getirilmiş, elyaf boyama işlemi tamamlanmıştır.

3.2.2.12. Elyafta Boya Alma Tayini

Elyaf boyama kazanında kimyasal boyalarla boyanmış ve elyafın boya alma yüzdesi test edilmiştir.

Gerekli ekipmanlar;

1- HunterLab Scan XE, HunterLab DP-9000 D25M renk cihazı
2- Sıcaklık kontrollü boyama aparatı
3- 3 adet 5'er gramlık elyaf numunesi

4- Maşa, etüv
5- Latlyl brillant BG boyası (Dystar'dan temin edilmiştir)
6- Boyama Kimyasalları
7- Terazi

Boyama işlemi şu şekilde yapılmıştır,

Örnekler boyama kazanına konulmuştur. İçerisine saf su ilave edilmiştir. Sıcaklık arttırma hızı 2.2 °C/dk ve sıcaklık set değeri 66 ^{o}C olacak şekilde ayarlanır. Gerekli boya ve kimyasallar ilave edilir. Sıcaklık 93 ^{o}C'ye ayarlanır. Bu sıcaklığa ulaştıktan sonra, örnek alınıp etüvde kurutulduktan sonra renk cihazında ölçüm yapılır.

3.2.2.13. Elyafın FR özellik Tayini

Üretilen elyaf kumaş haline getirilmiş ve dışarıdaki özel bir laboratuarda FR test işlemine tabi tutulmuştur.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, fosfor gruplu monomer ve katyonik boyanabilmeyi sağlayan katkı malzemesi kullanarak, kopolimerleştirme yöntemi ile yanmaya karşı dirençli, katyonik boyalar ile boyanabilen polimer üretmek ve bunun takibinde elyaf üretimi yapmaktır. Bu çalışmada, emniyet açısından önemli, yanmaya karşı dirençli, aynı zamanda düşük maliyetlerde boyanabilecek bir polyester üretilmiştir.

Bazı FR kimyasalları polyesterin yapısını yanmaya karşı dirençli yapabilirler. Polyesterlere FR özelliği verilmesi üç yolla mümkün olabilir.

- Blend yaparak (karışım halinde).
- Finiş vererek
- Kopolimerizasyon yöntemi ile

Karıştırma yönteminde (doğrudan FR katkı maddesinin eklenmesi), organik FR katkı maddesi polimer ile iyi karışmayabilir. Ayrıca, dağılımı kötü ve yüzeye FR migrasyonu, taşınması da olabilir. Bunlar polimerin FR özelliğini etkileyecektir. Ayrıca ekstruder ile elde edilen polyesterdeki organik FR katkı maddesi 290 ^{o}C'de bozunacak ve lif kopuşlarına neden olacaktır. Eğer inorganik FR kullanılsa bu sefer de elyaf üretme paketlerini tıkayıp, paket ömürlerini etkileyecek ve lif kopmalarına sebep olacaktır. Rothon ve arkadaşları (1996), magnezyum hidroksit'in FR etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu maddenin FR özelliğe sahip olduğunu belirli oranlarda polimerlere eklendiğinde polimerlere FR özelliği verdiğini tespit etmişlerdir. Fakat, uygun kristaller elde etmekteki zorluklarından dolayı, maliyeti yüksek olduğunu belirtmişler ve pazara girme sıkıntısı olduğunu söylemişlerdir. Bu yöntemde, genelde halojenli FR polyesterler yapılmaktadır. Bu tür FR polyesterler yandıktan sonra zehirli, tahriş edici halojenli gazlar açığa çıkarırlar. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda kullanmak gerektiğinden maliyet artmaktadır. Bu tür problemlerden kaçınmak için fosfor içeren bileşikler seçilmesi daha uygun olacağı düşünülmüştür (kopolimerizasyon yöntemi).

Bir diğer yöntem ise üretilecek elyafa FR özelliği sağlayacak finiş vererek FR elyafı üretmektir. Fakat bu FR finişi de birkaç yıkamanın ardından uzaklaşacak ve

elyafta FR özelliği kalmayacaktır. Kalıcı özelliliği olmadığından dolayı, birçok firma bu tip bir ürünü kabul etmemektedir.

En etkili yöntem ise bu çalışmada kullanılan kopolimerizasyon ile FR üretimidir. Polimere FR özellik veren fosforlu monomer kopolimerizasyon yönteminde polimer zincirine bağlanacağı için, bu şekilde üretilecek polyesterde üretim sırasında yüzeye migrasyon olmayacaktır. FR katkı maddesi, polimer zinciri içerisinde olduğundan hem FR özelliği, hem de fiziksel özellikleri pek etkilenmeyecektir. Ayrıca kalıcı FR özelliği ile de, iyi yıkama haslığı elde edilecektir. Bu çalışmada, ısıya karşı direnç ve migrasyon problemlerini gidermek için, bir fosfor içeren ko-monomer polyester zincirine eklenerek bu sorunlar engellenmiştir. Düşük oranda polyester zincirine bağlanan fosfor içerikli ko-monomer, FR polyesterdir. FR polyesterlerin nem alma kabiliyeti normale göre daha fazladır, bu sebepten dolayı çıkış ürünü olan cipsin kurutma işlemine oldukça önem verilmiştir.

4.1. Pilot Polimerizasyon Tesisi

Şekil 3.2'de gösterilen pilot polimerizasyon tesisi, endüstriyel olarak kesikli üretim yapan bir polikondenzasyon polimerizasyon sisteminin küçültülmüş bir benzeridir. Camdan polimerleştirme kabı, yan ürün alma bölümü, sıcaklık kontrollü ısıtma sistemi (yağ banyosu), kontrol paneli, karıştırıcı motorları, polimer ve ısıtma yağı için metal karıştırıcılar, akım-ölçer, sıcaklık göstergesi, vakum ve azot uygulama sistemi ile çok başarılı bir polimerleştirme reaktörü meydana getirilmiştir.

Sisteme oksijen girip, polimeri bozmaması için reaktörün sızdırmazlık özelliği çok iyi şekilde ayarlanmıştır. Bunun için bağlantı kısımları uygun yağ ve teflon ile desteklenmiş ve ayrıca sisteme azot gazı verilmiştir. Sistemin can alıcı noktalarından birisi budur. Sisteme oksijen girişi engellenmelidir. Bu durum polimerizasyon sırasında, zorlayıcı bir faktör olarak karşımıza çıkmış fakat başarılı bir şekilde çözülmüştür.

Polimerleştirme işlemi için gerekli olan vakum başarı ile uygulanmıştır. 1 mbar'lık vakum, endüstriyel buharlı vakum jeti hattı sayesinde sağlanmıştır. Vakum

istenilen intrinsik viskoziteye ulaşmak için, başka bir deyişle istenilen seviyede zincirlerin birbirine bağlanabilmesi için kritik bir faktördür. Vakum sayesinde sistemden fazla etilen gilikol ve yan ürünler çekilip polimerleştirme işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Eğer, yeterli vakum elde edilemez ise polimerleşme başarılı olmamaktadır ve elde edilen polimeri elyaf haline getirmek olası değildir.

Sistemin önemli özelliklerinden birisi de aynı anda azot gazı verilip, vakum uygulanabilmesi ve sistem tamamen vakum altında iken, vakumun kırılıp sistemin vakumdan kurtarılabilmesi ve azot / vakum miktarlarının ayarlanabilir olmasıdır.

Sıcaklık kontrolü elektronik olarak aç/kapa mantığı ile yapılmıştır. Reaktör istenilen her seviyede başarılı bir şekilde ısıtılabilmiştir. Bu şekilde polimer ısısal bozunmaya uğramamış ve istenilen düzeyde elde etmek mümkün olmuştur.

Çok basit gibi görünen polimeri karıştırmak amaçlı kullanılan metal karıştırıcı helezonik olarak özenle hazırlanmıştır. Bu karıştırıcı yapılırken de çok zorlanılmış, fakat istenilen çap, boy ve şekilde üretimi sağlanmıştır. Polimer karıştırıcısı yüzey alanının artmasını, polimerleşme zincirlerinin daha kolay oluşmasını ve bağlanmasını, yan ürünlerin kolayca alınmasını, polimerleşmenin sonlandığının belirlenmesini sağlamıştır. Yağ karıştırıcısı ise sıcaklığın eşit olarak reaktöre dağıtılmasına ve ısıtma yağının bozulmamasını sağlamıştır.

Karıştırıcının en önemli özelliklerinden birisi de polimerleştirme yapıldığı sırada polimerleşmenin bittiğinin anlaşılabilmesi için polimer karıştırıcının çektiği akımın görülebilmesini sağlayan akım göstergesinin olmasıdır. Bu sayede polimerleşmenin istenilen intrinsik viskozite değerine gelip gelmediği görülebilir ve polimerleşmenin bittiğine karar verilebilir. Ayrıca göz ile bile karıştırıcının zorlandığı görülüp, reaksiyonun bittiği tespit edilebilmiştir.

Sonuç olarak, başarılı bir reaktör dizayn edilmiş ve hedeflenen polimerler elde edilmiştir. Yapılan çalışma için hayati önem taşıyan bir unsur olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, bu sistem üzerinde ileride detaylı olarak çalışma yapılıp, bu sistemin daha iyi şekilde geliştirilmesi ile laboratuar amaçlı polimerleştirme reaktörü seri olarak üretilip, satılabilir ve bu sayede ticari bir gelir sağlanabilir veya ileride yapılması planlanan diğer tez çalışmalarına büyük katkı sağlayabileceği düşünülebilir.

4.2. Pilot Polimerizasyon Tesisinde Üretilen Polimerlerin Özellikleri

Pilot polimerizasyon tesisinde yapılan deneylerden 1 ve 4 arasında genellikle başarılı olmadığı söylenebilir. Çizelge 4.1'de pilot tesiste üretilen polimerlerin sonuçları özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Pilot Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik boyanabilir Polimerin Analiz Sonuçları

Deneyler	P (ppm)	IV (dl/g)	Optik Madde (ppm)	% TiO2	Renk (L)	Renk (b)
D1	4175	0,500	150	0,20	60	8,4
D2	4225	0,525	180	0,22	62	7,5
D3	6850	0,560	200	0,21	70	5,5
D4	7550	0,600	220	0,29	71	5,4
D5	8250	0,610	350	0,27	79	1,0
D6	9500	0,625	380	0,29	80	0,8
D7	8275	0,650	372	0,28	81	0,8
D8	9525	0,628	410	0,27	82	0,9
D9	9525	0,615	425	0,29	82	0,8

Deney 1-4 ten çıkan polimerler renk açısından çok sarı bölgededir, başka bir deyişle Çizelge 4.1'den b renk değerine bakıldığında 5,4 – 8,4 arasında olduğu görülmektedir. Bu sonuç yüksek bölgede yer almaktadır, bu da sarılığın fazla olması demektir.

Ayrıca, Çizelge 4.1'e bakıldığında D1, D2 ve D3'ün intrinsik viskozite değerlerinin (0,500-0,525-0,560) düşük olması polimerin istenilen intrinsik viskozite değerine ulaşılamadığını göstermektedir. Bu tip polimerlerde intrinsik viskozite değerinin 0,600-0,700 arasında olması beklenir ve başarılı elyaf üretimi için önemli unsurlardan biridir. Aksi taktirde elyaf üretilmesi zor ve filament kopuşları çok yüksek miktarda olmaktadır.

D4'e bakıldığında ilk üç denemeye göre iyi sonuçlar elde edildiği görülmekte fakat b değeri ise sarı bölgede bulunmaktadır.

Başarısızlık unsurlarından diğer bir sebep ise fosfor oranıdır. D1 ve D2 polimerlerinde fosfor 4175 ve 4225 ppm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar iyi bir FR elyaf için alt düzeylerdedir. Olması gereken minimum sonuç 5000 ppm fosfor oranıdır.

D1-4'ün L (beyazlık) değerleri de düşüktür. L değerleri 60-70 arasında olduğu Çizelge 4.1'den görülmektedir.

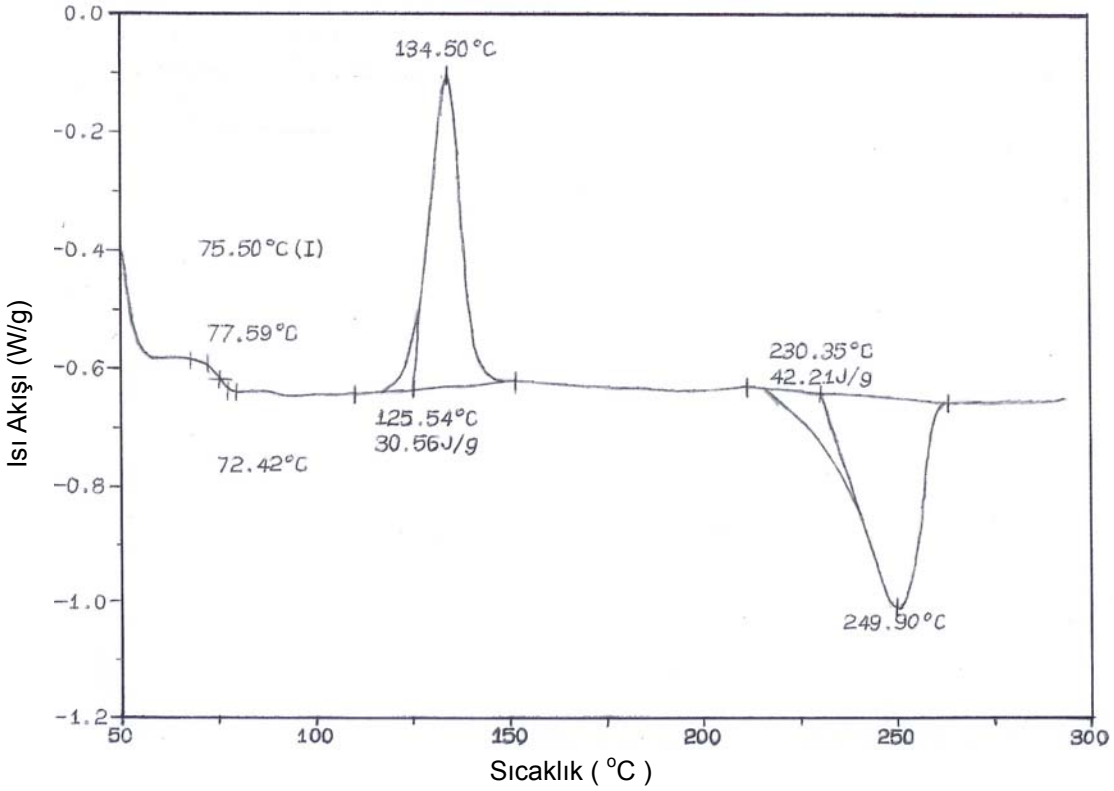
D3 ve D4 polimerlerinin olumlu yanı ise Fosfor miktarının istenilen düzeylerde olmasıdır. D1-4 polimerlerinde istenilen başarı elde edilememesine rağmen D5-9 arası deneylerde polimer istenilen özelliklerde sentezlenmiştir. Çizelge 4.1'e bakıldığında polimerin intrinsik viskozite, fosfor miktarı, L ve b renk değeri, TiO2 oranı istenilen düzeylerde bulunduğu anlaşılmaktadır. İntrinsik viskozite değerinin 0,600-0,650 olması, iyi bir elyaf üretimi için baş faktörlerden birisidir. Elyaf kopuşlarının az olması, istenilen mukavemet ve fiziksel özelliklerde elyaf üretimi sağlanacağını gösteren bir parametredir. Fosfor oranı ise FR polimer için can alıcı faktörlerden birisidir, projenin olmazsa olmazlarından olan bu oranın istenilen düzeylerde olduğu belirlenmiştir. D5-9 polimerlerinin renk değerleri incelendiğinde L değerinin 79-82 arasında, b değerinin ise 0,8-1,0 olduğu belirlenmiştir. Renk açısından da istenilen düzeylere ulaşılmıştır.

Fosfor oranları, renk değerleri ve viskozite değerleri açısından oldukça başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi, fosfor oranı, fosforlu FR polimerde en az 5000 ppm olması gerekliliği ve iyi bir elyaf üretimi içinde 0,600-0,700 civarında viskozite olması gerekliliği açısından başarılı bir çalışma yapılmıştır.

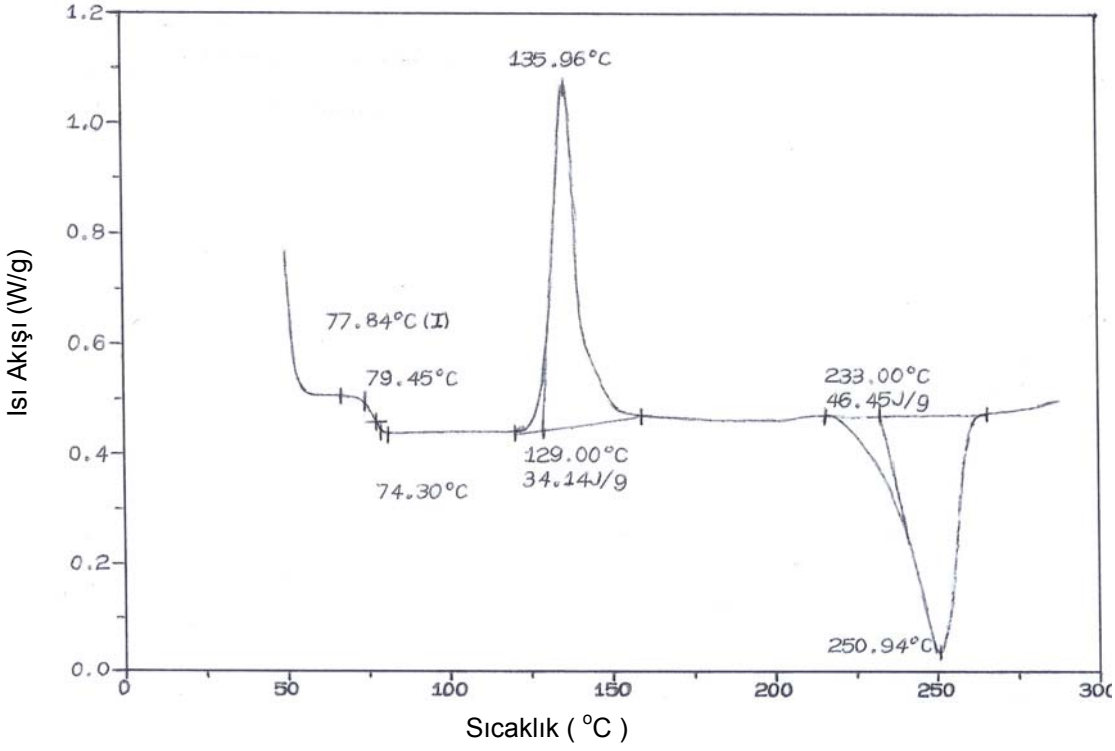
Pilot tesiste yapılan çalışmalar sonucu, polimerin üretilebilirliği görülmüştür. Bunun ardından endüstriyel olarak polimer tesislerinde FR polimer üretilmiştir.

4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

DSC, sıcaklığa karşı ısı akışı grafiğini çizebilen bir cihazdır. Bu cihaz ile yapılan ürünün polimerik bir malzeme olup olmadığı, hangi sıcaklıkta polimerin kurutulması gerektiği, üretilen polimerin ve elyafın Tg, Tc ve Tm sıcaklıkları saptanmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de DSC grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yanmaya Dirençli / Katyonik Boyanabilir Polimerin DSC grafiği



Şekil 4.2. Yanmaya Dirençli / Katyonik Boyanabilir Elyafın DSC grafiği

FR, katyonik boyanabilir polimerin 70-80 ^{o}C'de yumuşama sıcaklığı (T_g), 135^{o}C'de kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve 250 ^{o}C'de erime sıcaklığına sahip olduğu bu yöntemle belirlenmiştir. Normal homopolimere göre erime noktasının daha düşük olduğu belirlenmiştir.

DSC yardımıyla polimerin elyaf üretimi öncesi kurutma sıcaklığının kaç derece olması gerektiği Şekil 4.1'deki DSC grafiğinden belirlenmiştir. Polimer cipsinin kristalizasyonun en yüksek olduğu sıcaklıkta değil de, T_c'nin bir miktar üzerinde (150 ^{o}C, 2 saat) kurutulması sağlanmıştır. Kristalizasyonun en yüksek olduğu sıcaklıkta kurutma işlemi yapılmamasının sebebi, cipslerin birbirine yapışmasının engellenmesidir. Cipsler kristalleşirken ısı açığa çıkmakta ve bu ısıdan dolayı cipsler birbirine yapışmaktadır. 150 ^{o}C'de 2 saat kurutma yapıldığında yapışma olmadığı belirlenmiştir. Tc'nin bir miktar altında sıcaklıkta da kurutma işlemi de yapılabilir, ancak kurutma süresi uzatılmalı veya ön kristallizasyon ve daha yüksek sıcaklıkta ikinci kurutma işlemi yapılmalıdır.

4.4. Endüstriyel Elyaf Üretim Tesisinde Üretilen FR ve Katyonik Boyanabilir Elyafın Özellikleri

Bu çalışmada, Şekil 3.3'te görülen proses kullanılmış ve istenilen polyester elyaf elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Endüstriyel Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik boyanabilir Polyesterin Analiz Sonuçları

Deney	P (ppm)	Cips IV (dl/g)	Kuru Cips IV (dl/g)	Ham Fitil IV (dl/g)	Denye	Muk. (g/dn)	% Uzama	% Sıcakta Çekme	Kıvırcık /cm
E1	6100	0,700	0,590	0,530	1,65	4,80	57	6,30	3,75
E2	5980	0,700	0,589	0,529	1,60	4,66	53	6,17	3,76
E3	5702	0,690	0,606	0,535	1,62	4,61	55	6,10	3,73
E4	5520	0,690	0,592	0,529	2,50	3,65	53	6,05	3,73
E5	5140	0,690	0,600	0,535	2,60	3,28	50	5,46	3,75
E6	5008	0,690	0,585	0,528	2,60	3,27	55	5,56	3,75

Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te, endüstriyel denemelerde elde edilen polyesterlerin bazı özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde fosfor oranları açısından E1-6 yanmaya karşı dirençli ve katyonik boyanabilir elyafın (FR / CD) istenilen fosfor değerine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Yanmaya dirençlilik açısından çok önemli bir değer olduğu pilot deneme sonuçlarında belirtilmiştir.

Ayrıca, bu üretimde kullanılan polyester cipslerin de intrinsik viskozite değerlerinin 0,690-0,700 dl/g dolayında olması iyi bir elyaf üretimi açısından da önem taşımaktadır. Polyester cips kurutulduktan sonra kurutulmuş cipsin İntrinsik viskozite değerlerinin 0,585-0,606 dl/g arasında olduğu belirlenmiş ve bu civarda değerlerin olması cipsin elyafa dönüştürülmesi açısından ayrı bir başarı olarak nitelenebilir. Yapılan elyaf üretiminde filament kopuşlarının hemen hemen hiç olmaması, bu intrinsik viskozite değerinin yardımını ve önemini doğrular niteliktedir.

Elyaf üretme setlerinden çıkan ham elyafın intrinsik viskozite sonucuna bakıldığında 0.530 dl/g olduğu bulunmuş ve başarılı bir şekilde ham elyaf üretimi gerçekleşmiştir.

Üretilen elyafa fiziksel özellikler kazandırmak amacıyla ham elyaf istenilen denye oranında çekilmiş, ileride kullanılacağı tekstil makinelerinde rahat çalışması için kıvırcık özelliği verilmiş ve diğer özelikler kazandırılarak istenilen amaca uygun elyaf üretimi gerçekleştirilmiştir.

E1-3 arası elyaf üretiminde 1,6 denyede elyaf, E4-6 arasında ise 2,6 denyede elyaf üretilmesi hedeflenmiştir. İstenirse 1,5 – 15,0 dn arası elyaf üretilebilmesi olasıdır.

Üretilen elyafların mukavemet değerleri incelendiğinde çok ilginç bir sonuç ortaya çıkmıştır. E1'den E6'ya doğru katyonik monomer oranı arttırılmıştır. Çizelge 4.2'ye bakıldığında elyaftaki katyonik monomer oranı arttıkça yani E1'den E6'ya doğru elyafın mukavemetinin düştüğü belirlenmiştir. Bu durum elyafa düşük tüylenme (low pilling) özelliği kazandırmıştır. Özellikle E4-6 elyafları bu özelliği kazanmışlardır.

%Uzama değerleri de %50-57 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu iyi bir elyafın olması gereken değerleri arasında yer almaktadır.

% Sıcakta çekme (%SÇ) standart elyaf için %4-8 arasında olmalıdır. Çizelge 4.2'den görüleceği gibi üretilen elyafın sıcakta çekme değeri %5,5-6,3 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Elyafın tekstil işletmelerinde işlenmesi sırasında rahat çalışılması için, elyafın birbirine tutunması amacıyla elyafa mekanik olarak kıvırcık özelliği verilir. Kıvırcık miktarı kıvırcık makinesi ile ayarlanabilir. Üretilen elyafta hedef 3,50-4,00 adet/cm arasındadır. Ölçümler sonucunda bir santimetredeki kıvırcık sayısı 3,75 civarında belirlenmiştir. Böylece hedefe ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Endüstriyel Tesiste Yapılan Denemelerde Üretilen FR / Katyonik boyanabilir Polyesterin Analiz Sonuçları

Deney	Ham Fitil Renk (L)	Ham Fitil Renk (b)	Elyaf Renk (L)	Elyaf Renk (b)	Kesim Boyu (mm)	% TiO_2	Optik Madde (ppm)	% Finiş	Boyalma %	Katyonik Boyanabilme Testi
E1	88	-5,6	93	-9,0	38	0,300	384	0,100	370	Boyanabiliyor
E2	88	-5,5	93	-8,9	38	0,292	372	0,110	379	Boyanabiliyor
E3	88	-5,5	93	-8,8	38	0,298	368	0,100	385	Boyanabiliyor
E4	88	-5,4	90	-6,0	55	0,301	352	0,105	403	Boyanabiliyor
E5	88	-5,5	90	-6,0	55	0,298	323	0,107	420	Boyanabiliyor
E6	88	-5,2	90	-5,8	55	0,302	310	0,108	430	Boyanabiliyor

Çizelge 4.3 incelendiğinde elyafın renk değerleri L:90-93, b:-9,0 - -5,8 civarı elde edildiği görülmektedir. L değerinin 100'e yakın olması elyafın beyazlığını, b değerinin eksi tarafta olması elyafın sarılığının ortadan kalktığını göstermektedir. Bu değerler oldukça iyidir ve elyafın istenilen renk değerlerinde olduğunu ispatlamıştır.

Ayrıca bir bulguda optik madde miktarı renk değerine direk etki eden faktörlerden biri olduğu görülmüş ve optik madde miktarı arttıkça elyafın renginin beyazladığı ve sarılığının azaldığı belirlenmiştir. Fosforlu ve katyonik boyanabilir FR PET'in beyazlığı normalde düşüktür, sarımsı olabilir. Bu çalışmada üretilen elyafın daha beyazımsı olması için optik parlatıcı kullanılmış ve istenilen beyazlık sağlanmıştır.

Üretilen elyafa matlık vermek amacıyla titan dioksit verilmiş ve %0,300 civarı oranında olması hedeflenmiştir.

Elyafın kesim boyu ise 38 / 55 mm olarak belirlenmişti. Kesim boyu 25-152 mm arası olabilir.

Elyafın tekstil işletmelerinde rahat bir şekilde çalışması için, başka bir deyişle statiklenmeyi engellemek, sürtünmeyi azaltmak için antistatik ve yağlayıcı özelliğe sahip finiş maddesi elyafa verilmiştir. Yapılan ölçümlerde finişin %0,100-0,110 civarında olduğu belirlenmiş ve istenilen hedefte olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Önemli bulgulardan birisi de üretilen elyafa boya alma testi ve boyama işlemi yapılmasından sonra ortaya çıkmıştır. Üretilen elyafın katyonik olarak boyanabilmesi ve elyafta katyonik monomer oranının artması ile elyafın boya alma özelliğinin artıyor olmasının belirlenmesi en önemli bulgudur. E1'den E6'ya doğru katyonik monomer oranı artırılmıştır. Çizelge 4.3'ten görüleceği gibi boya alma özelliği E1'den E6'ya doğru artmıştır.

Endüstriyel elyaf üretimi sırasında zorlanılan en önemli olay, üretilen polimer granüllerinin kurutulup nemi alınması sırasında yaşanmıştır. FR polimerin, hidrolitik kararlılığı çok düşük olduğundan dolayı, kurutma işleminde zorluklar yaşanmıştır. Fakat bu durum, ilk cips intrinsik viskozitesinin (IV) 0,600 dl/g yerine 0,690 dl/g civarında tutulması, kurutma süresinin uzatılması (1 saatten 2 saate) ve bir miktar daha düşük sıcaklıkta (170^{o}C'den 150 ^{o}C'ye) kurutma işlemi yapılması ile engellenmiştir. Bu sayede istenilen üretiminin daha uygun şartlarda yapılması sağlanmıştır.

Yukarıda bahsedildiği gibi yapılan boyama deneylerinde üretilen elyafın hem katyonik boyalar ile hem de dispers boyalar ile boyandığı tespit edilmiştir. Teli ve arkadaşları (1991), katyonik boyanabilir ve normal polyesterlerin boyanabilirliği ve mukavemeti üzerinde, sıcaklık artış ayarı ve boyama sıcaklıklarının etkileri ile ilgili çalışmalar yapmışlar. Katyonik boyanabilir polyester elyaf 100 ^{o}C, normal polyester 130 ^{o}C'de boyandıklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada üretilen elyafın daha düşük sıcaklıkta 90 ^{o}C boyanabildiği tespit edilmiştir. Bu durumda maliyetlerin düşmesi ve emniyet açısından önemli bir kazanç olmuştur. Pal ve arkadaşları (1996), komonomerin tekstüre katyonik boyanabilir polyesterin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen CD PET tekstüre edilmiştir. Gözlemleri neticesinde katyonik monomer oranı arttıkça, ipliğin boya alması

artmıştır. Bu durum yapılan endüstriyel üretimlerin boyanması sonrası, bu çalışmada da tespit edilmiştir. Belirtildiği gibi katyonik monomer oranı arttıkça elyafın boya almasının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Üretilen polyesterin boya alma kapasitesinin normal PET elyafından 3-4 kat daha fazla olduğu da bulunmuştur (Standart PET in boya alma değeri 100 civarındadır).

Şekil 4.2'den üretilen elyafın DSC grafiği görülmektedir. FR, katyonik boyanabilir elyafın 70-80 ^{o}C'de yumuşama sıcaklığı (T_g), 136^{o}C'de kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve 251 ^{o}C'de erime sıcaklığına sahip olduğu bu yöntemle belirlenmiştir.

Yanmaya karşı dirençlilik testi ancak üretilen elyafı kumaş haline getirdikten sonra mümkün olabilmektedir. Bu çok pahalı bir test olduğundan ve bağımsız bir laboratuardan onay almak için bir firmaya test yaptırılmıştır. Üretilen elyaf kumaş haline getirilmiş ve dışarıdaki özel bir laboratuarda FR test işlemine tabi tutulmuştur. Elyafın yanmaya karşı dirençli olduğu bu laboratuar tarafından onaylanmıştır. LOI değerinin %33 olduğu bildirilmiştir (Normal PET'in LOI değeri %22'dir) (Mark, 1975).

Sonuç olarak, FR / Katyonik boyanabilir elyaf endüstriyel olarak üretilmiş ve istenilen sonuçlar elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen yanmaya karşı dirençli, katyonik boyanabilir elyaf, iplik-kumaş üreticileri tarafından denenmiş ve başarılı bulunmuştur. Kullanılan yöntemle, fosforlu monomerin, katyonik monomerin, bis(2-hidroksi etil) teraftalat oligomerinin kopolimerleştirilmesi ile yanmaya karşı dirençli, katyonik olarak boyanabilen polyester elde edilmiştir. Bu metoda göre üretilen polyester tüm istenilen hedeflere ulaşmıştır. Halojenli elyaflar gibi, zehirli yan ürünlerinin olmaması da, bu çalışmada üretilen fosforlu FR için pozitif bir özellik kazandırmıştır. Ayrıca, finiş vererek yapılan FR polyesterlerin belirli bir yıkama sonrası, FR özelliğini kaybetmesi gibi bir durumu da söz konusu değildir. Polikondenzasyon yolu ile fosforlu monomeri kopolimerleştiren, fosfor gruplarını polimer zincirinin içerisine bağlayan bu yöntem ile, kalıcı FR özellik elde edilmiştir.

Elde edilen polimer, elyaf haline getirilmiş ve yanmaya karşı dirençli, katyonik boyalar ile boyanabilen bir polyester olmuştur.

Kurutma sırasında yaşanan zorlukların üstesinden, kurutma süresinin arttırılması ve sıcaklığının düşürülmesi ile gelinmiştir. Bu durum iyi bir elyaf eğirmesi için oldukça gereklidir. Çünkü, viskozitedeki aşırı düşme sonucu istenilen kalitede elyaf üretimi gerçekleşmeyecektir. Fakat, etkili bir çözüm bulunarak, istenilen düzeylerde üretim yapılmıştır. Filament kopuşları çok düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Ayrıca, kurutma işleminin daha başarılı olmasının nedeni normal polyestere göre düşük sıcaklıkta ve daha uzun sürede kurutma yapılmasıdır. Polimer granüllerinin birbirine yapışması engellenmiştir. Kurutma işlemi 150 ^{o}C'de 2 saat yapılarak, daha başarılı bir kurutma gerçekleştirilmiştir. Bir öneri de, intrinsik viskozite kaybını engellemek için ilk intrinsik viskozite daha yüksek tarafta (örneğin; 0,750dl/g civarında) tutulabilir.

Kurutma, üretme sıcaklıklarına DSC grafikleri incelenerek karar verilmiştir.

Elyaf üretme ve çekme işlemlerinde herhangi bir sorunla karşılaşılmamış, istenilen mukavemet, %uzama, sıcakta çekme, kıvırcık sayısı gibi önemli parametrelere ulaşılmıştır. Ayrıca, fosfor oranının istenilen düzeylerde (5000-6000 ppm) elde edilmesi yanmaya karşı dirençli olduğunu ortaya koymaktadır.

Boyama açısından karşılaştırıldığında üretilen elyafın, katyonik boyalar ile çok rahat bir şekilde ve normal polyestere göre çok düşük sıcaklıkta boyanabildiği tespit edilmiştir. Normal PET 130 ^{o}C'de dispers boyalar ile boyanırken, elde edilen FR PET 90 ^{o}C'de katyonik boyalar ile boyanabilmiştir. Ayrıca boya alma kapasitesinin normal PET'e göre 3-4 kat fazla olduğu bulunmuştur. Bu durum da boyama maliyetlerinin azalması açısından çok olumludur.

Elde edilen yanmaya karşı dirençli elyaf hem katyonik boyalarla boyanabilir hem de yanmaya karşı dirençli elyaf olarak, elyaf pazarına sunulabilir. Maliyet açısından da rekabet edilebilir düzeydedir.

Bu çalışmanın sonunda elde edilen elyafın yanmaya karşı dirençli ve katyonik boyalarla boyanabildiği kanıtlanmıştır. Emniyet açısından önemli bir çalışma olduğu söylenebilir. Ev tekstilleri, döşemelik kumaşların üretilmesinde vs. tekstil amaçlı kullanılabilecek bir malzeme elde edilmiştir.

Önemli bir saptamada normal PET'e göre, FR PET'de oluşan dietilen glikol safsızlığının fazla oluşabilmesidir. Bu durum da elyaf eğirmede filament kopuşlarına sebep olabilmektedir, ileride dietilen glikol seviyesi üzerine veya daha kararlı hale getirilmesi yönünde çalışmalar yapılması önerilmektedir. Fosforlu FR polyesterin yanma mekanizması, hidrolitik kararlılığının arttırılması üzerinde çalışmalar yapılması önerilerden bir diğeridir. Bu konularda araştırmalar başlatılmasının faydalı olacağı ileri sürülebilir.

KAYNAKLAR

BRZOZOWSKI, Z., 1998. New Flame - Retardant Polymeric Materials. Polym.-Plast. Technol. Eng., 37 (4): 437–49.

CHANG, S., 1999. Synthesis and Characterization of Flame Retardant polyester Containing Pendant Groups with Phosphorous. Journal of Applied Polymer Science, 72: 109–122.

GALİP, H., 1999. Flame-Retardant Polyester. Journal of Applied Polymer Science, 74: 2906–2910.

GREEN, J., 1991. Flammability and Flame Retardants in Plastics. Rapra Technology Limited, Shawbury, 365s.

HORROCS, A., 1996. Developments in Flame Retardants for Heat and Fire Resistant textiles- the Role of Char Formation and Intumescence. Polymer Degradation and Stability, 54 (2): 143-154.

KIM, Y., 2001. Durable Flame - Retardant Treatment of Polyethylene terephtalate (PET) and PET/Cotton Blend Using Dichlorotribromophenyl Phosphate as New Flame Retardant for Polyester. Journal of Applied Polymer Science, 81 (4): 793–799.

KOO, **J. H.,** 1997. Thermal Characteristics Comparison of Two Fire Resistant Materials. Journal of Fire Sciences, 15 (3): 203–221.

LAWTON, E. L., 1975. Flame - Retardant Polyethylene terephtalate Fibers. Monsanto Triangle Park Development, North Carolina, 193s.

LIAW, D. J., 1996. Preparation and Properties of Flame - Retardant Polyphosphate Esters: Low-Temperature Solution of 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol AF and Aryl Phosphorodichloridates. Journal of Applied Polymer Science, 65: 59–65.

LIU, Y.L., 1996. Phosphorus - Containing Epoxy For Flame Retardant. III : Using Phosphorylated Diamines as Curing agent. Journal of Applied Polymer Science, 63: 895–901.

MA, Z., 1997. Synthesis and Characterization of Flame - Retardant Polyester Containing Phosphorous. Journal of Applied Polymer Science, 81: 793–799.

MARK, H. F., 1975. Combustion of Polymers and its Retardation (M. LEWIN editör). Flame Retardant Polymeric Materials, Plenum Press, Newyork,s.1-18.

NELSON, L. G., 1995. Overview of Fire and Polymers: An Overview (G. L. NELSON editor). Fire and Polymers II: Material and Tests for Hazard Prevention, American Chemical Society, Washington D.C., s.1-26.

NİSANOĞLU, E., 1998. Aromatik Kopolyester Karışımları ve Kopolimerlerinin Moleküler ve Morfolojik Yapısının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.

OULTON, D. P., 1995. Fire Retardants Textiles (C.M. CARR editör). Chemistry of The Textiles Industry, Blackie Acedemic & Professional, London, s.102–125.

PAL, S. K., 1996. Effects of Comonomer on Structure and Properties of Textured Cationic Dyeable Polyester. Journal of Applied Polymer Science, 61 (3): 401–406.

ROTHON, R. N., 1996. Flame Retardant Effects of Magnesium hydroxide. Polymer Degradation and Stability, 54: 383–385.

TANG, H., 1996. A Study of Thermal Stability of Polyester Containing Phenyl Phosphonate unit for Flame Retardant Fiber. Polymer Degradation and Stability, 54: 373-377.

TELI, M. D., 1991. Effect of Heat Setting and Dyeing Temperatures on Dyeability / Tenacity of Cationic-Dyeable and Normal Polyester. American Dyestuff Reporters, 80 (1): 38–45.

YEH, J. T., 1998. Combustion and Smoke Emission Properties of Poly(ethylene-terephtalate) Filled with Phosphorous and Metallic oxides. Polymer Degradation and Stability, 61 (3): 399–407.

WANG, C. S., 1998. Synthesis and Properties of Phosphorous Containing PET and PEN (I). Journal of Applied Polymer Science, 70: 1959–1964.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Kemal Öz, 1974 yılında Hatay'ın Dörtyol ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Dörtyol'da tamamladı. 1996 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. Yüksek Lisansını, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yaparak, 1999 yılında mezun oldu. Yüksek Lisans projesi olarak Biyo-bozunabilir ve Biyo-uyumlu Poli(3-hidroksi butirat) ve onun kopolyesterleri üzerinde çalışmalar yaptı. 1996–1999 yılları arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde Araştırma görevlisi olarak çalıştı. 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Doktora öğrenimine başladı. Aynı yıl, ADVANSA SASA Sabancı Polyester A.Ş.'de Batch Elyaf İşletmesinde İşletme Uzmanı olarak işe başladı. Halen ADVANSA SASA Sabancı Polyester A.Ş.'de CP6 Elyaf İşletmesi Saha Lideri olarak görevine devam etmektedir.