

**ÇİNKO BORAT KATKILI POLİÜRETAN FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Başar YILDIZ

Anabilim Dalı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2006

**ÇİNKO BORAT KATKILI POLİÜRETAN
FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Başar YILDIZ
(506031004)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Şubat 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Seniha GÜNER
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Melek TÜTER (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Oya G. ATICI (İ.T.Ü.)**

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim sırasında bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Doç Dr. Seniha Güner'e, çalışmama vermiş olduğu desteklerden dolayı Sayın Prof. Dr. Ersin Serhatlı' ya, büyük desteğinden dolayı değerli arkadaşım malzeme yüksek mühendisi Özgür Seydibeyoğlu' na, geniş vizyonu ve eğitime verdiği büyük destekler ile herkese çok iyi bir örnek teşkil ettiğini düşündüğüm Flokser Tekstil A.Ş. Genel Müdür'ü Sayın Yasin Tükek'e, verdikleri öğütlerle kişisel gelişimime büyük katkı sağlayan, müdürlük yanında bana birer ağabey olan Flokser Tekstil A.Ş. Fabrika Müdür' ü Sayın Erdoğan Engin ve Üretim Müdür' ü Sayın Erdal Yılmaz'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi ellerinden gelen her türlü desteği benden hiç bir zaman esirgememiş olan her zaman ikinci ailem olarak gördüğüm Demir ailesinin tüm fertlerine , bütün hayatını bizlere adayan biricik annem' e ve desteğini esirgemeyen sevgili kardeşime teşekkür'ü her zaman borç bileceğim. Yüksek Lisans tezimi beş yıl önce kaybettiğim canım babam Tekstil Yüksek Mühendisi İbrahim YILDIZ' a adıyorum.

ŞUBAT, 2006

BAŞAR YILDIZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. POLİÜRETANLAR	1
1.1. Poliöl	1
1.1.1. Polyester poliöl	1
1.1.1.1. Alifatik polyester poliöl	2
1.1.1.2. Aromatik polyester poliöl	3
1.1.2. Polieter poliöl	4
1.2. İzosiyanatlar	6
1.2.1. İzosiyanat reaksiyonları	7
1.3. Prepolimerler	9
1.4. Zincir Uzaticılar	10
1.4.1. Hidroksi sonlu zincir uzaticılar	11
1.4.2. Zincir uzatici olarak diaminlerin kullanılması	12
1.5. Poliüretandaki Sert ve Yumuşak Yapılar	13
1.6. Poliüretanın Suni Deri Üretiminde Kullanımı	13
2. ÇİNKO BORAT	15
2.1. Kullanım Alanları	15
2.2. Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları	16
2.3. Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	17
2.4. Üretim Yöntemi	18
3. OKSİDASYON VE ANTİOKSİDANT MALZEMELER	19
4. ALEV GECİKTİRİCİLER	22
4.1. Yaygın Olarak Kullanılan Alev Geciktiriciler	24
4.1.1. Halojen içeren alev geciktiriciler	24
4.1.2. Fosfor içeren alev geciktiriciler	25
4.1.3. Anorganik alev geciktiriciler	25
4.2. Yanma Test Sistemleri	26
5. BAKTERİYEL BOZUNMA VE KORUNMA METODLARI	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31

6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	31
6.2. Kompozit Hazırlama	31
6.3. Poliüretan Kompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Ekipmanlar	32
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	34
KAYNAKLAR	42
EKLER	45
ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR

DMT	: Dimetil Teraftalat
PET	: Polietilen Teraftalat
THF	: Tetrahidrofuran
PPG	: Polipropilen Glikol
TDI	: Toluen Diizosiyonat
MDI	: Difenilmetan Diizosiyonat
IPDI	: İzoforon Diizosiyonat
DMF	: Dimetil Formamid
ATH	: Aluminyum Trihidart
DTA	: Differential Thermal Analyzer
DSC	: Differential Scanning Calorimeter
PVC	: Polivinil Klorür
UV	: Ultraviyole
FTIR	: Fourier Transform İnfrared
TGA	: Thermogravimetric Analyzer
SEM	: Scanning Electron Microscopy
OIT	: Oxygen Induction Time

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 MA= 2000 olan ticari polyester polioller.....	3
Tablo 1.2 Ticari olarak en çok kullanılan izosiyonatlar.....	6
Tablo 1.3 Hidroksi sonlu zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar.....	11
Tablo 1.4 Zincir uzatıcı olarak diaminler.....	12
Tablo 2.1 Çinko boratın fiziksel özellikleri.....	18
Tablo 6.1 Poliüretan içine katılan % çinkoborat miktarı.....	32
Tablo 7.1 Alifatik filmler için çekme uzama testi.....	40
Tablo 7.2 Aromatik filmler için çekme uzama testi.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	Polipropilen glikol sentezi..... 5
Şekil 1.2	Bölümlü poliüretan zincirinin gösterimi..... 13
Şekil 1.3	Yaş proses ardından kuru proses sonrası çıkan ürün..... 14
Şekil 1.4	Kuru proses sonrası çıkan ürün..... 14
Şekil 2.1	Çinkoboratın teorik kompozisyonu..... 17
Şekil 4.1	Plastiklerde yanma..... 22
Şekil 7.1	N ₁ SEM görüntüleri..... 34
Şekil 7.2	N ₄ SEM görüntüleri..... 34
Şekil 7.3	N ₆ SEM görüntüleri..... 35
Şekil 7.4	T ₁ SEM görüntüleri..... 35
Şekil 7.5	T ₄ SEM görüntüleri..... 35
Şekil 7.6	T ₆ SEM görüntüleri..... 35
Şekil 7.7	Alifatik poliüretan kompozitlerde TGA sonucu..... 36
Şekil 7.8	Aromatik poliüretan kompozitlerde TGA sonucu 37
Şekil 7.9	Alifatik poliüretan karışımlarda OIT ölçümü..... 37
Şekil 7.10	Aromatik poliüretan karışımlarda OIT ölçümü..... 38
Şekil 7.11	Poliüretan kaplama suni deri de yanma testi..... 39
Şekil 7.12	Alifatik poliüretan kompozitlerin parlaklık ölçümü..... 40
Şekil 7.13	Aromatik poliüretan kompozitlerin parlaklık ölçümü..... 41
Şekil A.1	Çinkoborat tanecik boyutu analizi..... 45
Şekil A.2	Çinkoboratın IR spektrumu..... 46
Şekil A.3	Çinkoborat katkılı alifatik poliüretan filmlerin IR spektrumu..... 47
Şekil A.4	Çinkoborat katkılı aromatik poliüretan filmlerin IR spektrumu..... 48
Şekil A.5	Alifatik poliüretan kompozitlerin TGA grafiği..... 49
Şekil A.6	Aromatik poliüretan kompozitlerin TGA grafiği..... 50

ÇİNKO BORAT KATKILI POLİÜRETAN FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Polimer endüstrisinde son yıllarda en hızlı gelişen gruplardan biri de hiç kuşkusuz poliüretanlardır. Basit olarak poliüretan reaksiyonu izosiyonat fonksiyonel grubunun hidroksi fonksiyonel grubuyla reaksiyonu sonucunda oluşur. İlk olarak Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından 1937 yılında sentezlenmiştir. Ticari olarak poliüretanda hidroksi kaynağı olarak yaygın olarak polyester ve polieter poliöl kullanılırken alifatik ve aromatik olarak farklı türde izosiyonat kullanılır. Kullanım alanlarına bakılacak olunursa, uçak-gemi yapı malzemelerinden, koltuk süngerleri, paketleme köpükleri, elyaf, izolasyon malzemesi, oyuncak, tekerlek, suni deri, ayakkabı tabanı, yapıştırıcı, medikal uygulamalar v.b. olmak üzere çok geniş bir spektrumda kullanım alanı bulmuştur.

Çinko Borat, son yıllarda alev geciktirici olarak kullanılan bir bor bileşiğidir. Zehirli özelliğe sahip olmadığı için diğer reçinelere ilave edilmesi sırasında özel yöntemlere gerek yoktur. Bu özellik çinko boratı diğer alev geciktiricilerin önüne geçirmektedir. Kullanılan yüzeyde daha ileri yanmayı engelleyen yüzey tabakası oluşturarak polimerin yanarak kömürleşmesini yavaşlatma özelliği nedeniyle; alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerde ve kaplamada olmak üzere belli başlı kablolar, boyalar, kumaşlar, elektrik/elektronik parçalar, halı kaplamalar, taşıt araçları iç aksamı ve kağıt endüstrisinde v.b. kullanım alanı bulmuştur.

Çalışmada poliüretan olarak, suni deri sektöründe kullanılan, alifatik ve aromatik polyester bazlı poliüretanlar kullanılmıştır. Alınan poliüretanlar, farklı oranlarda çinkoborat ile karıştırılarak aynı kalınlıklarda filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler farklı karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonrasında, poliüretan içinde çinko boratın dağıldığı, çinko boratın poliüretan filme

yanma geciktirici özellik kattığı, antioksidant etki ederek bozunmasını yavaşlattığı, filmleri matlaştırdığı, poliüretanın mekanik özelliklerini değıştirmedığı gözlenmiştir.

PREPARING AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE - ZINC BORATE FILMS

SUMMARY

In polymer industries the importance of polyurethanes has increased in recent years. Fundamentally, polyurethane reaction occurs isocyanate functional groups with hydroxyl functional groups. First polyurethane was synthesized by Otto Bayer and his colleagues in 1937. Polyester and polyether polyol as hydroxyl end groups and aliphatic and aromatic isocyanates are commonly used in commercial polyurethane production. Polyurethane is used in airplane/ship constructions, foam in furniture, packaging foam, fiber, insulation materials, toys, wheels, artificial leather, shoe sole, adhesives and medical applications in wide area.

Zinc borate is a boron compound which has been used as flame retardant in recent years. As it shows non-toxic properties it does not require special compounding methods when it is added to other resins. Therefore zinc borate is more preferred as a flame retardant. It works with mechanism of producing layer on surface and this layer decreases flame and char. For this reason it is used as a flame retardant, smoke suppressant and corrosion retardant in cables, dyes, fabrics, electric/electronic devices, carpet coatings, inner part of vehicles and paper industries.

In my research, polyester based aliphatic and aromatic polyurethanes which are used in artificial leather sector were taken. Films which had same thickness were prepared by adding different proportions of zinc borate to aromatic and aliphatic polyurethanes. Then these films were characterized by different methods. It was seen that zinc borate was separated in polyurethane. Other observations were as follows; zinc borate provided flame retarding and antioxidant properties to polyurethane, decreased gloss value in polyurethane, did not affect mechanical properties of polyurethane.

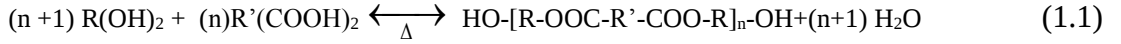
1. POLİÜRETANLAR

1.1. Polioller

Üretan sentezi, izosiyonat ile hidroksi sonlu bir molekülün reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Hidroksi sonlu zincir, eğer düşük molekül ağırlığına sahip ise ya etilen glikol, gliserin, bütandiol gibi zincir uzatıcı ya da trimetiolpropan gibi çapraz bağlayıcı olarak görev yapar. Hidroksi sonlu zincir yüksek molekül ağırlıklı bir polioller ise poliüretan sentezinde yapının temelini oluşturmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı poliollerden ticari olarak en fazla kullanılanları polyester polioller ve polieter poliollerdir [1].

1.1.1. Polyester Polioller

Polyester polioller poliüretan geliştirme sürecinin başlangıcında kullanılan ilk poliollerdir. Diasitin fazla diol ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenir.



İki fonksiyonlu monomerler lineer polimerin elde edilmesinde kullanılır; trimetiolpropan ve gliserin gibi ikiden fazla fonksiyonlitesi olan monomerler çok kollu zincirler oluşturur. En çok kullanılan asitler adipik ve ftaliklerdir. Adipik asit bazlı polyester polioller, esnek köpükler ve elastomerler gibi esneklik istenen uygulamalarda kullanılır. Ftalik asit (ya da ftalik anhidrit) bazlı polioller, sert zincirlidir ve yüksek performanslı kaplamalarda ve sert köpüklerde kullanılırlar.

Polyester polioller üretim prosesinde diol, triol vb. önce 60-90°C' de ısıtılır. Ondan sonra dikarboksilli asit ilave edilir ve reaksiyon suyunun çekilmesi başlar. Diol, kondenzasyon reaksiyonunun su formunda geri çekilmesinde ve yan reaksiyonlar (eter ve aldehit oluşumu) sırasında kaybolabilir. Kaybolan diol miktarı proses işleme şartlarına ve diol tipine bağlıdır. Diol kaybı miktarı ampirik olarak belirlenmelidir. Genellikle reaksiyon 200°C civarında tamamlanır. Suyu geri çekmek ve %99,9'luk istenen dönüşüme ulaşmak için nitrojen, karbon dioksit ya da vakum kullanılır ve

kalan polyesterin asit numarası ikiden küçük olmalıdır. Bu dönüşüm reaktiviteyi düşürebilecek artık karboksilli uçlu grupların varlığını minimize etmek için gereklidir. Polyesterler, monomerlerden yüksek moleküler ağırlıklı türlere kadar değişen bir yelpazede muhtemel bütün oligomerlerden oluşabilir. Moleküler ağırlık dağılımı Flori olasılığına uyar. Polyester elastomerlerin özelliklerini büyük ölçüde polyesterin toplam moleküler ağırlığı ve çok küçük bir ölçüde de moleküler ağırlık dağılımı tarafından belirlenir.

Geçiş metallerinin asitleri, bazları ve bileşikleri esterifikasyon reaksiyonunu katalize edebilir. Aynı şekilde dikarboksilik asitlerin de belli bir oranda katalizör etkileri vardır. Pratikte katalizör kullanmak istenmez çünkü reaksiyon sonunda üründen geri alınmazlar ve takip eden poliüretan reaksiyonunda istenmeyen etkileri olabilir çünkü çok küçük miktarlarda da olsa inorganik maddeler poliüretan sentezi esnasında engel teşkil edebilir. Para toluen sulfonik asit katalizör olarak kullanılabilir ve polyesterde bırakılabilir. Küçük miktarlarda katalizörlerin daha sonra bir probleme yol açmadığı bazı durumlarda kalay, antimon, titanyum, kurşun ve diğer bazı metal bileşiklerinin çok etkili olduğu tespit edilmiştir. İlave edilen miktarlar ppm aralığı içinde yer alır. Katı safsızlıklar polyesterden sıcak filtreleme ile temizlenir [1-4].

1.1.1.1. Alifatik Polyester Polioller

Esnek poliüretanlarda kullanılan alifatik polyester polioller genellikle; etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, 1,4 – bütan diol, 1,6 – hekzan diol gibi poliadipat diol bazlıdır. Etilen glikol, 1,4 – bütan diol, 1,6 – hekzan diol, neopentil glikol ya da bunların karışımı gibi adipik asit bazlı elastomerlerde kullanılan polyester polioller erime noktası 50–60°C’ lerde olan kristal ürünlerdir. Kristallik karışık diollerin (Ör: 1,4 – bütan diol ve etilen glikol) ya da karışık polyesterlerin kullanılmasıyla düşürülebilir.

Genellikle esnek köpük yapmak için kullanılan az kollu polioller (dietileneglikol adipatlar) ve geniş bir yelpazedeki adipatlar birden fazla alifatik diol ile yapılırlar. Bunlar sert ve mikro hücreli elastomer, esnek kaplama ve yapıştırıcı yapımında kullanılırlar. Tablo 1.1’de MA’sı 2000 olan örnek ticari polyester polioller verilmiştir

Tablo 1.1: MA= 2000 Olan Ticari Polyester Polioller [3]

YAPI	KATILAŞMA NOKTASI (°C)	VİSKOZİTE (75 °C) (mPas)
Adipik Asit + Etilen Glikol	52	540
Adipik Asit + Etilen Glikol + 1,4 Bütan diol	17	625
Adipik Asit + 1,4 Bütan diol	56	670
Adipik asit + Hexametilen Glikol + Neopentil Glikol	27	640

Polieter poliollerle karşılaştırıldığında polyester polioller; oksidasyona karşı daha dayanıklıdır. Uzama ve kopma mukavemeti, flekso yorgunluğu, abrazyon, yapışma ve boyutsal stabilite gibi konularda çok daha üstün özellikleri mevcuttur. Diğer taraftan ise poliüretan bazlı esterler hidrolize ve mikrobiyolojik saldırılara karşı daha hassastırlar. Poliüretan bazlı polyesterlerin yüksek mekanik özellikleri, daha dengeli dağıtılmış küçük kristalize katı bloklar oluşmasıyla sonuçlanan daha yavaş bir faz ayrılma sürecine yol açan, kutupsal polyester esnek segmentler ve kutupsal katı segmentler arasındaki yüksek uyumla açıklanabilir [3-5].

1.1.1.2 Aromatik Polyester Polioller

Teraftalik ya da izoftalik asit bazlı aromatik polyester polioller yüksek performanslı sert kaplamalarda ve yapıştırıcılarda ve ateşe dayanıklı poliüretan veya sert köpüklerde kullanılır. Yanma testlerinde aromatik polyester polioller bazlı poliüretan köpükleri yanık bir omurga oluştururlar ve bazı formülasyonlarda yanma geciktirici malzeme kullanımını azaltır ya da ortadan kaldırır.

Politeraftalat glikoller genellikle dimetil teraftalat (DMT)'ın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir. Fonksiyonlitesi 2,3, hidroksi değeri 295 ile 335 mg KOH/g arasında, 25 °C'de viskozitesi 8,000'den 22,000 cPs' ye kadar olan polioller sert köpüklerde ve dökümhane sistemlerinde kullanılabilir. Fonksiyonlitesi 2,0, hidroksi değeri 230 ile 242 mg KOH/g arasında, 25°C' de viskozitesi 2,700'den 5,500 cPs' ye kadar olanlar ise minimum çekme (daralma) ve yüksek ağırlık tutma (kaybetmeme) özelliklerinden ötürü kullanılırlar. Fonksiyonlitesi 2,0, hidroksi değeri 315 ile 350 mg KOH/g arasında, 25°C' de viskozitesi 1,300 den 3,000 cps' e kadar olanlar ise ısı yalıtım uygulamalarında ve diğer düşük viskoziteli uygulamalarda kullanılırlar. Diğer bir politeraftalat glikol elde etme prosesinde ise yüksek moleküler ağırlıklı polietilen teraftalat (PET), polyester iplik parçaları ya da PET şişeleri kullanılır. Düşük moleküler ağırlıklı polioller öğütülmüş PET kalıntıların propilen glikol veya etilen/propilen glikol karışımıyla 216°C' de 6 saat boyunca transesterifikasyonu ile elde edilir.

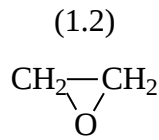
Poliizoftalat glikoller, dietilen glikol gibi glikollerin anhidrid ftalik polimerizasyonu ile elde edilir. OH değeri 230'dan 330 mg KOH/g' a kadar, 25 °C' de viskozitesi 2,000'den 4,500 cPs' ye kadar olan poli (dietilen izoftalat) glikoller köpüklerde kullanılırlar. OH değeri 195 mg KOH/g, 25 °C' de viskozitesi 25,000 cPs olanlar ise kaplama reçineleri ve prepolimerlerinde, yapıştırıcılarda, yalıtımda ve elastomerlerde ve ayrıca yapışma özelliğini ve ateşe dayanıklılığı artırmak için poliol polieter köpüklerde katkı olarak kullanılırlar. OH değeri 110 mg KOH/g olan poli (neopentil izoftalat) glikoller ise yapıştırıcılarda, mükemmel hidroliz direnci olan kaplama ve elastomerlerde kullanılır [1-5].

1.1.2. Polieter Polioller

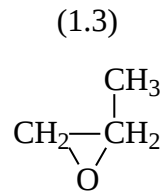
Polieter poliollerin sentezlenmesi için üç grup bileşiğe ihtiyaç vardır. Bu bileşikler;

- I. Oksijen içeren halka yapı, (epoksiler ve tetrahidrafuran gibi)
- II. Aktif hidrojen içeren başlatıcı bileşik,
- III. İyonik katalizör,

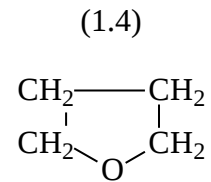
Polieter sentezinde, birincil olarak 1,2-propilen oksit ikinci sırada ise etilen oksit kullanılmaktadır. Bu iki kimyasal dışında tetrahidrafuran (THF)'da polieter sentezinde kullanılmaktadır. Bu yapılar aşağıda gösterilmektedir.



Etilen Oksit

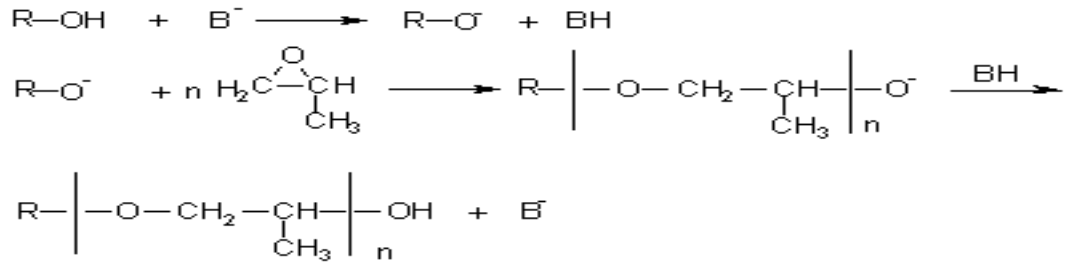


Propilen Oksit



Tetrahidrafuran

Reaksiyonun gidişatı incelenecek olunursa ilk adımda, alkol güçlü bir baz (iyonik katalizör) ile anyon oluştur. Oluşan anyon hızlı bir biçimde epoksi bileşiğini açar ve anyonik katılma polimerizasyonu ile polimerleşme meydana gelir. Polimerizasyon ortamına su ya da asit ilavesi sonucunda proton değişimi ile sonlanır. Şekil 1.1' de örnek olarak polipropilen glikol sentezi verilmiştir [6].



Şekil 1.1 Polipropilen Glikol sentezi (PPG) [3]

İyonik katalizör olarak genellikle potasyum hidroksit kullanılır. Fakat bazik katalizörlerin yanı sıra bazı güçlü asit katalizörler de kullanılabilir.

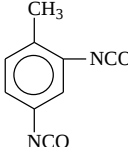
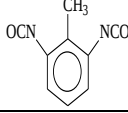
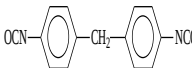
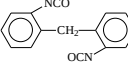
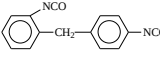
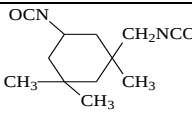
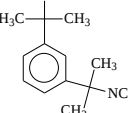
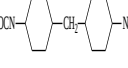
Primer aminler de polieter poliol eldesinde başlatıcı olarak kullanılabilir. Aminler, hidroksi edilmiş bileşiklerle karşılaştırıldıklarında daha güçlü nükleofilik karaktere sahip olduğundan dolayı KOH katalizör olarak kullanılmayabilir. Etilen ve toluen diaminleri tetra fonksiyonelli polieter poliol eldesinin başlatıcısıdır. Tersiyer amin grupları içeren poliollerin bazlılığının yüksek olması poliollerin izosiyonatlara karşı daha reaktif olmasını sağlar [1-5] .

Polieter poliollerin molekül ağırlık dağılımı poliester poliollere göre daha dardır. Bunun nedeni bütün hidroksi grupların aynı oranda katılma gerçekleştirmesidir [3,6].

1.2. İzosiyonatlar

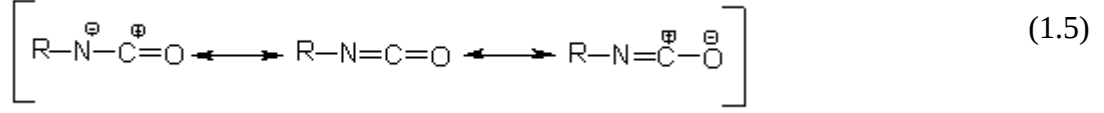
Poliüretan sentezinde alifatik ve aromatik olmak üzere iki tür izosiyonat kullanılmaktadır. Tablo 1.2.'de en çok kullanılan izosiyonatlar ve genel özellikleri verilmiştir;

Tablo 1.2: Ticari Olarak En Çok Kullanılan İzosiyonatlar [6]

GENEL İSMİ	YAPI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	ERİME NOK. (°C)	KAYNAMA NOKTASI (°C)	YOĞUNLUK (g/l)
Toluen- 2,4 Diizosiyonat (TDI)		174,2	21,8	121 (10 mmHg)	1,061 (20 °C)
Toluen- 2,6 Diizosiyonat (TDI)		174,2	18,2	120 (10 mmHg)	1,2271 (20 °C)
65/35 2,4/2,6 TDI Karışımı	-	174,2	5,0	121 (10 mmHg)	1,222 (20 °C)
80/20 2,4/2,6 TDI Karışımı	-	174,2	13,6	121 (10 mmHg)	1,221 (20 °C)
4,4 Difenilmetan Diizosiyonat (MDI)		250,3	39,5	208 (10 mmHg)	1,183 (50 °C)
2,4 Difenilmetan Diizosiyonat (MDI)		250,3	34,5	154 (1,3 mmHg)	1,192 (40 °C)
2,2 Difenilmetan Diizosiyonat (MDI)		250,3	46,5	145 (1,3 mmHg)	1,188 (50 °C)
Hekzametilen Diizosiyonat (HDI)	OCN—(CH ₂) ₆ —NCO	168,2	-67	127 (10 mmHg)	1,047 (20 °C)
İzoforon Diizosiyonat (IPDI)		222,3	-60	158 (10 mmHg)	1,061 (20 °C)
M – Tetrametilksilen Diizosiyonat (TMXDI)		244,3	—	150 (50 mmHg)	1,05 (20 °C)
Disikloheksametane 4,4 – Diizosiyonat (HMDI)		262,3	19-23	179 (10 mmHg)	—

1.2.1. İzosiyonat Reaksiyonları

Yapılan araştırmalar sonucunda izosiyonat grubunun elektronik yapısı rezonans yapı göstermektedir [3].



Elektron yoğunluğu karbon atomunda küçük, azot atomunda ortalama büyüklükte ve oksijen atomunda da büyüktür. İzosiyonat reaksiyonları çoğunlukla C=N çifte bağı üzerinde gerçekleşir. NCO' ya bağlı elektron alıcı gruplar reaktiviteyi arttırırken, verici gruplar reaktiviteyi azaltmaktadır. Bu yüzden aromatik izosiyonatlar alifatik olanlara göre daha fazla reaktivite göstermektedir. [4-6]

Poliüretan sentezinde izosiyonat ile oluşan 5 temel reaksiyon aşağıda verilmiştir [3].

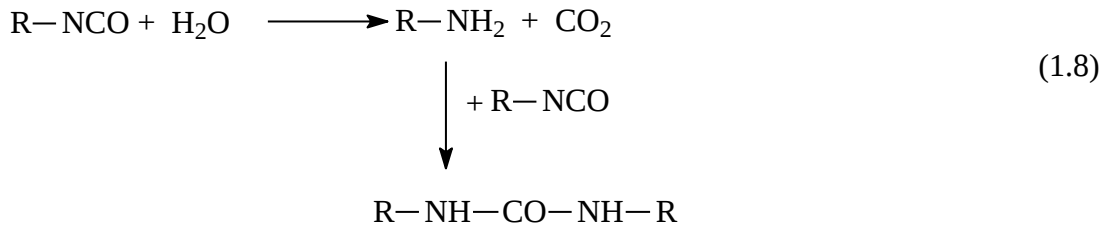
- İzosiyonat ve alkolden üretan eldesi ;



- İzosiyonat ve aminden üre eldesi;



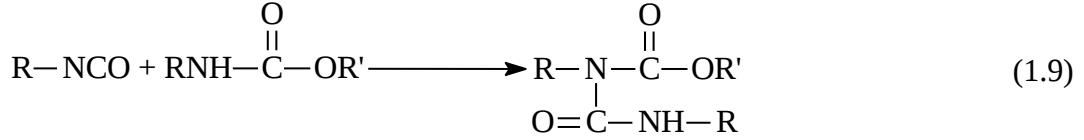
- İzosiyonat ve sudan üre ve CO₂ eldesi;



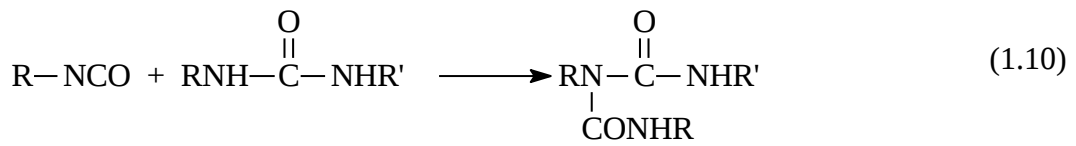
İzosiyonat su ile reaksiyon verebilir. Verdikleri reaksiyon neticesinde karbamik asit (RNHCOOH) türevi kararsız bir yapı oluşur. Karbamik asit hemen bozunarak amin ve karbondioksit gazı açığa çıkarır. Amin ile izosiyonat tekrar reaksiyona girerek üre

oluşturur. Bu reaksiyon poliüretan köpük üretiminde kullanılır. Reaksiyonda çıkan karbondioksit şişirici ajan görevi görürler [3].

- İzosiyonat ve üretandan allofanat eldesi;

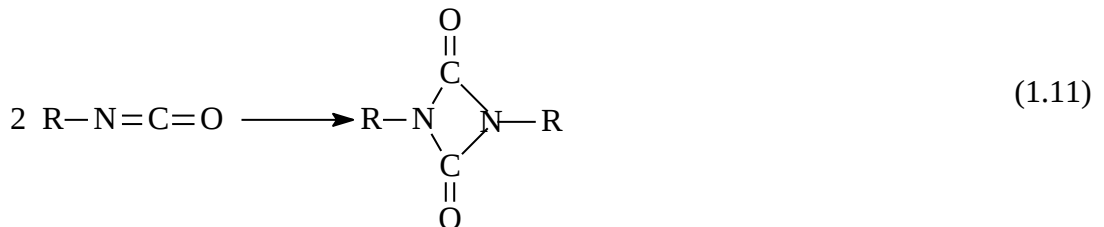


- İzosiyonat ve üreden biüre eldesi;

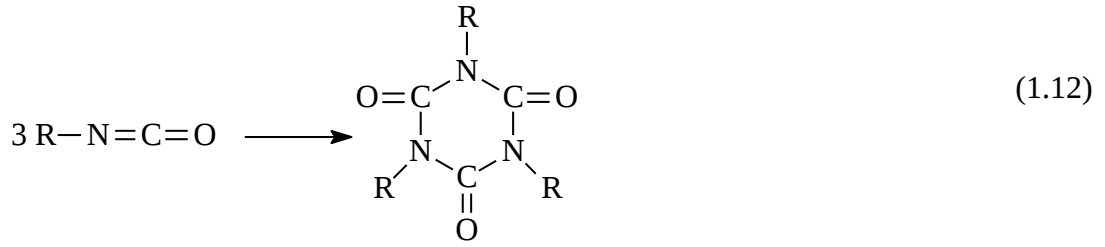


İzosiyonatlar yukarıdaki 5 temel reaksiyon dışında, kendi kendileri ile reaksiyon vererek; dimerler, trimerler, polimerler, karbodimidler ve üretanaminler oluştururlar. İzosiyonatın dimerleşmesiyle birlikte üretdion denilen blok izosiyonat yapısı oluşur. Reaksiyonlar düşük sıcaklıkta gerçekleşir. İzosiyonatın yüksek sıcaklıkta trimerleşmesiyle de ticari olarak büyük bir öneme sahip olan izosiyanurat oluşturulur. Sadece yüksek sıcaklıkta katalizörsüz ortamda CO₂ ve karbodiimide yapısı oluşturur. Karbodiimid yapısı oda sıcaklığında fosforlu katalizörler (1-etil-3-metilfosfoline-1-oksit) yardımıyla da üretilebilir. Bu yapı izosiyonat fazlası ile üretoamine denilen bir yapı oluşturur. Bu yapı MDI yapısını modifiye etmek için kullanılır. (erime noktasını 20°C'nin altına düşürmek için) [5,6]. Bu reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

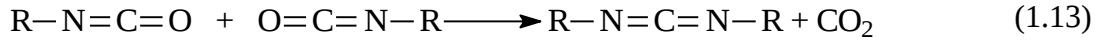
- Dimerleşme reaksiyonu sonucunda üretdion oluşması;



- Trimerleşme reaksiyonu sonucunda izosiyanurat oluşması;

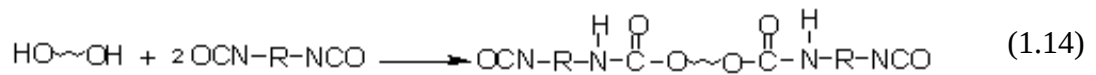


- Karbodiimid oluşumu;



1.3. Prepolimerler

Poliüretan prosesi bir ya da iki kademede sentezlenebilir. Bir kademe ile yapılan proseste bütün hammaddeler alınır ve birlikte karıştırılır. İki kademeli proseste (prepolimer prosesi) ise birinci reaksiyonda poliöl ve genellikle izosiyonat fazlası ile yapılır. Bu reaksiyon sonucunda NCO ile çevrili prepolimer oluşur. Prepolimerin içindeki serbest NCO değeri seçilen NCO/OH oranından bulunabilir. NCO/OH stokiometrik oranı 2 'den fazla ise çıkan üründe (kısmi(semi) prepolimer veya quasi prepolimer) çok sayıda reaksiyona girmemiş serbest NCO bulunur. İkinci reaksiyonda ise, serbest olan NCO'ların dioller, diaminler ve nem gibi zincir uzatıcılar sayesinde yüksek molekül ağırlığında poliüretan ya da poliüretan/üre (serbest NCO'ların sonlandırılması ile) elde edilir [3].



Farklı ticari prepolimerler farklı izosiyonatlar ve farklı poliollerden oluşturulur. Serbest yüksek NCO miktarı (% 20) ayakkabı tabanlılığı yapımında nem ile zincirin uzatılması ile gerçekleştirilirken, serbest NCO düşük (% 1-2) ise sıcak eriyik yapıştırıcı yapımında kullanılır. Poliüretanın özellikleri ham maddelerine bağlıdır. Bu yüzden yüksek etilen oksit içeren poli(propilen/etilen oksit) glikol' den hidrofilik jeller ve köpükler üretilir [3].

Çoğu uygulamada kalıp elastomerlerdeki gibi işlenebilirlik önemlidir ve viskozite kimyasal yapısına ve serbest NCO miktarına bağlıdır. Düşük molekül ağırlığı ve serbest izosiyonat solventin etkisiyle prepolimerin viskozitesi ne kadar yüksek ise serbest NCO miktarı o kadar fazladır. Prepolimerin reaktivitesi izosiyonata bağlıdır ve MDI dan elde edilen prepolimerler daha reaktiftir. TDI ve IPDI üzerindeki NCO grupları aynı reaktiviteye sahip değildirler.

TMXDI pepolimerlerinde tersiyer karbon üzerindeki NCO grupları üzerindeki sterik engel yüzünden allofanat oluşumu (çapraz bağlanma) engellendiğinden viskozite bu prepolimerlerde düşüktür.

Prepolimerler genellikle viskoz sıvılardır ve karıştırmalı kesikli reaktörler içerisinde oluşturulurlar. Reaksiyon soğuk olarak poliol ve diizosiyonatın eklenip karıştırılması ile gerçekleştirilir. Prepolimer sonunda oluşacak serbest NCO içeriği önceden belirlenebilir. Bu reaksiyon inert atmosfer ve ortamda su olmadan, 100°C'nin altında allofanat çapraz bağlı yapının oluşturulması engellenerek gerçekleştirilir. Depolama esnasında prepolimer stabilitesini arttırmak için asit stabilizan eklenir [1-4].

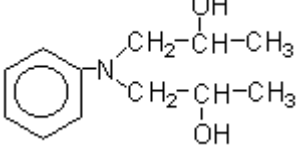
1.4. Zincir Uzaticılar

Zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcılar, düşük molekül ağırlıklı;fonksiyonalitesi 2 veya daha fazla olan alkol ya da aminlerdir ve poliüretan özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Genel olarak, zincir uzaticılar esnek poliüretan üretiminde (esnek köpükler, mikro hücreli elastomerler, kalıp elastomerler, poliüreler, yapıştırıcılar, kaplama malzemeleri) kullanılırlar. İzosiyonatlar, alkoller ile reaksiyon vererek poliüretan sert yapıyı, aminler ile reaksiyon vererek poliüre sert yapıyı oluştururlar. Bu sert segmentler modülüsteki yükselme ile ve camsı geçiş sıcaklığındaki (Tg) artma ile birbirinden ayrılır. Poliüre ve poliüretan/üre deki yüksek yoğunluktaki hidrojen bağları sayesinde bu ürünlerde mekanik özellikler gelişmiştir [7].

1.4.1. Hidroksi Sonlu Zincir Uzaticılar

Genellikle zincir uzaticılar di fonksiyonel bileşiklerdir. Poliüretan üretiminde kullanılan glikoller, poliüre ve poliüretan/üre üretiminde kullanılan di aminler yada hidroksi aminler bunlara verilebilecek örneklerdendir. Çapraz bağlayıcılar ya da çapraz bağlama ajanları 3 yada polifonksiyonel bileşiklerdir. Çapraz bağlayıcılar rijit ve yarı rijit köpüklerde ağ yapısı oluşturması için kullanılırlar. Dioller zincir uzatıcı olarak tek kademeli ve iki kademeli (prepolimer) proseslerinde kullanılırlar. Tablo 1.3' de zincir uzatıcı ya da çapraz bağlayıcı olarak kullanılan hidroksi sonlu bileşikler gösterilmiştir [7].

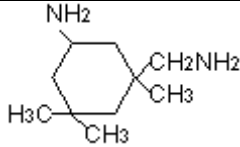
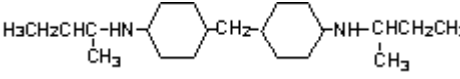
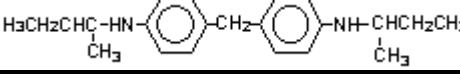
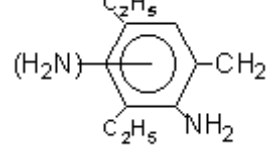
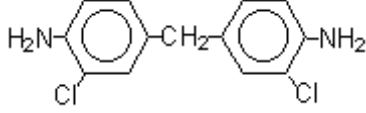
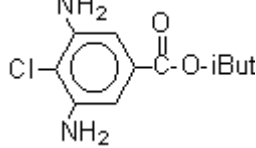
Tablo 1.3. Hidroksi Sonlu Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar [6,7]

Bileşik	Yapı	Fonksiyonallite	MA (g)
Etilen glikol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	2	62
Di-etilen glikol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CHOH}$	2	106
Propilen glikol	$\text{HOCH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OH}$	2	76
Di-propilen glikol	$\text{HOCH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OH}$	2	134
1,4 Butandiol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	2	90
2-metil-1,3-propilen-diol	$\text{HOCH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$	2	90
Su	HOH	2	16
N-N'-bis-(2 hidroksi-propilanilin) (DHPA)		2	221
1,4-Di-(2-hidroksietil) hidroquinon (HQEE)	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	2	198
Amin Dietanol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3	105
Amin Trietanol	$\text{N-(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_3$	3	149
Trimetiol propan	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{OH}$	3	134
Gliserin	$\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$	3	92

1.4.2. Zincir Uzatıcı Olarak Diaminlerin Kullanılması

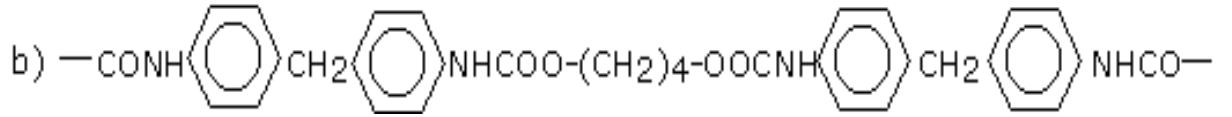
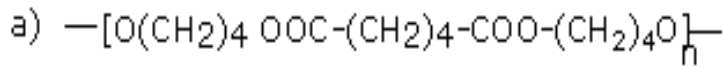
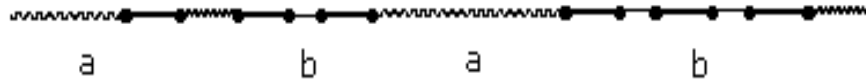
Düşük molekül ağırlıklı diaminler poliüre ve poliüretan/poliüre proseslerinde zincir uzatıcı olarak kullanılırlar. Di aminler, izosiyonatlar ile poliollere göre çok daha hızlı reaksiyon verirler. Daha uzun depolama sürelerine sahiptirler. Bu yüzden aromatik diaminler, 2 basamaklı proseslerde poliüretan elastomerlerin üretiminde kullanılırlar. Alifatik ve aromatik aminler poliüre enjeksiyonla kalıplama proseslerinde ve sprey kaplama proseslerinde zincir uzatıcı olarak kullanılırlar. Siklo alifatik diaminler alifatik izosiyonatlar ile kaplamada aromatik poliüretanın sararmasının engellenmesi için kullanılır [7].

Tablo 1.4: Zincir Uzatıcı Olarak Kullanılan Diaminler [6,7].

Bileşik	Yapı	MA (g)
Hidraizn	H_2N-NH_2	32
Etilen diamin	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	60
1,4-Sikloheksandiamin		114
İzoforon diamin (IPDA)		170
4,4'-Bis-(sekbutilamin) disikloheksilmetan (SBADCHM)		322
4,4'-Bis-(sekbutilamin) difenilmetan (SBADFM)		310
Dietil-toluen diamin (DETDA) İzomerler; 2,4 (80) - 2,6 (20)		178
4,4'-Metilen-bis(2-kloranilin) (MOCA)		267
4-Kloro-3,5-diamino-benzoik asit izobütilester (CDABE)		242,5

1.5. Poliüretandaki Sert ve Yumuşak Yapılar

Şekil 1.2 'deki 1 mol uzun zincir poliol [poli(1,4-bütan diol adipat)], 2 mol diizosiyonat (MDI) ve 1 mol zincir uzatıcı (1,4 bütandiol) dan meydana gelen poliüretanın yapısı gösterilmektedir. Yumuşak yapılar, tamamen hareketli, değişken ve helozonlanmış bir şekilde bulunur bunları sert bölümler takip eder [1,8].



a) Yumuşak Segment, b) Sert Segments

Şekil 1.2. Bölümlü Poliüretan Zincirinin Gösterimi [3]

1.6. Poliüretanın Suni Deri Üretiminde Kullanımı

Suni deri sektöründe kullanılan poliüretan iki farklı proses de kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi yarı mamül üretmek için kullanılan ve suni deriye tokluk, kalınlık vermek için kullanılan yaş proses, ikincisi ise suni deriye desen vermek için kullanılan ve son ürün elde edilen kuru procestir.

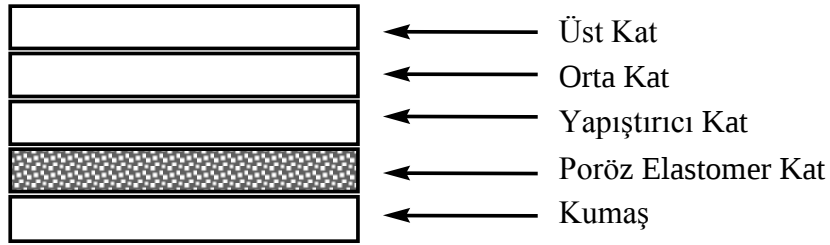
Yaş proses de DMF içinde çözünmüş halde bulunan poliüretan kumaş üzerine belli kalınlıklarda tatbik edilir ardından kumaş üzerindeki ıslak karışım ile birlikte koagüle banyolarına girer. Burada Poliüretanın çözünmüş halde bulunduğu DMF suya geçerken poliüretan kumaş üzerine koagüle olur. Bu yüzden bu prosese koagülasyon prosesi de denilmektedir. Koagüle olan poliüretan yıkama banyolarında kalan DMF'inden arındırılır ve hava üfleme ile tekstil kurutucuları ile kurutulur.

Kuru prosesde ise yine DMF içinde çözünmüş halde bulunan poliüretan desenli silikonlu bir transfer kağıda verilir ve kurutulur ardından laminasyon poliüretanı verilip kumaş veya koagüle zemin ile lamine edilir ve kurutulur. Son kurutma işleminden sonra transfer kağıt tekrar kullanılmak üzere poliüretan filminden ayrılır.

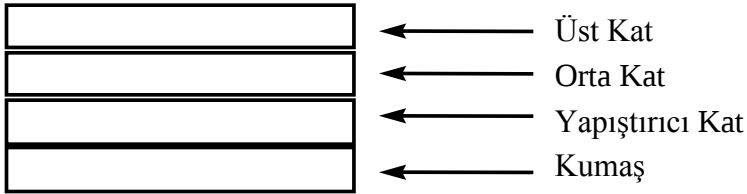
Ayrılan transfer kağıt üzerindeki desen zemin ile lamine durumdaki poliüretan film üzerine geçer ve ürün sarılır.

Kuru prosesde kullanılan poliüretan 'da bulunan poliüretan'ın DMF içindeki % miktarı vizkozite nedeniyle düşük olduğundan dolayı verilen poliüretan max. 4 bıçak halinde verilir. Yaş prosesde ise kullanılan poliüretan kuru prosesde kullanılabileceğine göre daha hidrofilik yapıdadır [1-6].

Şekil1.3' de yaş proses ardından kuru proses sonrası çıkan ürünün yapısı, Şekil1.4' de ise sadece kuru proses sonrası çıkan ürünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Yaş Proses Ardından Kuru Proses Neticesinde Çıkan Ürün



Şekil 1.4 Kuru Proses Sonrası Çıkan Ürün

2. ÇİNKO BORAT

Plastik maddelerin günlük hayatta artan oranlarda kullanılması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır. Çinko borat, son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan ve bünyesinde bor ihtiva eden kimyasal bir maddedir. En yaygın olarak kullanılan çinko borat $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'dır. Bununla birlikte bir çok farklı kimyasal formüle sahip çinko boratlar mevcuttur (örneğin; $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [9,10].

Çinko borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, antimon bileşikler, brom, klorür ve fosfat bileşikleridir. Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını teşkil etmektedir. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklama yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir. Çinko borat, ATH ile bağlantılı olarak artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen olmayan bir formasyonda olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlar. Bunun yanında çinko borat, çinko borat-antimon oksit kombinasyonu ile veya yalnız başına da kullanılabilir. [11–15]

2.1. Kullanım Alanları:

Çinko boratın kullanım alanlarına bakacak olursak; yanmazlık katkı malzemesi olarak, duman bastırıcı olarak, mantar önleme ajanı olarak, korozyon önleyici katkı malzemesi olarak, yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı malzemesi olarak kullanıldığını görmekteyiz [10-19].

Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanılır.

Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290–300°C gibi) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılır.

Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kâğıt endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılır (örneğin Sb_2O_3 'ün kullanıldığı alanlarda kullanılmaktadır).

Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte kullanılma özelliğine sahiptir.

2.2. Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları:

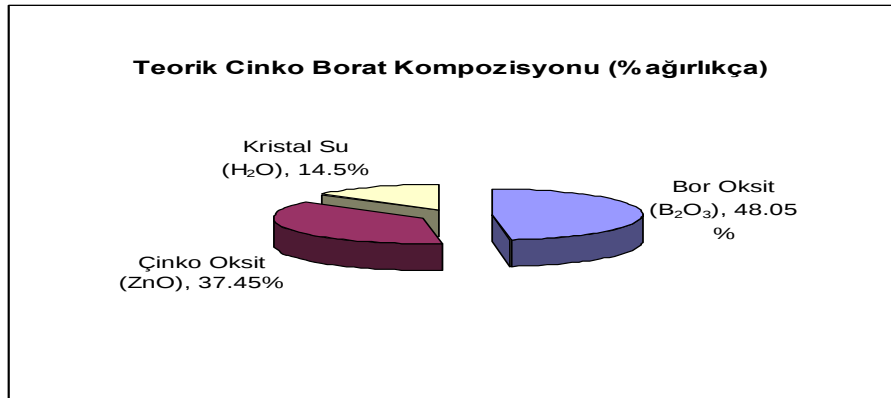
- Duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır.
- Çok çeşitli sayıda plastikte, etkili alev geciktirici olarak kullanılır.
- Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar.
- Antimon ile birlikte yüksek dereceli bir alev geciktirici özelliğe sahiptir.
- ATH (Aluminyum Trihidrat) ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir.
- Boyama (renk verme) kuvveti zayıftır.
- Antimon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur.
- Elektriksel özellikleri iyileştirir (naylon ve polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri sağlar).
- Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır.
- Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.
- Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur.

- Nem çekmez ve suda çözünmez.[11-19]

2.3. Çinko Boratın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri:

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, viskoz, toz bir mamuldür. Çinko borat, hidrasyon suyunu 290-300 °C' ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel yöntemlere ihtiyaç yoktur. Reçinelere ilave edilmeleri esnasında diğer polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruders), veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir.

Kullanılan polimerlere ve arzu edilen standartlara uygun olarak çinko borat, kısmi olarak veya tamamen antimon oksit gibi bazı alev durdurucuların yerine kullanılabilir. Antimon oksit ile kullanıldığında daha kuvvetli bir etkiye sahiptir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3,5 suya sahip çinko boratın kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3-25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10-250 birimdir. Çinkoborat kompozisyonu Şekil 2.1.' de görülmektedir.



Şekil 2.1: Çinko Boratın Teorik Kompozisyonu

Çinko borat'ın başlıca fiziksel özellikleri Tablo 2.1.' de verilmiştir.

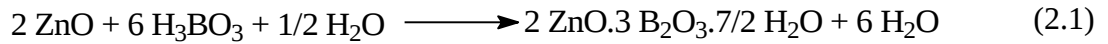
Tablo 2.1. Çinko Borat'ın Fiziksel Özellikleri

Kırılma İndisi	1,58
Ortalama Tane Boyutu	7-12 µm
Çözünürlük (25 °C)	<%0.28 g/ml Su
Özgül Ağırlığı	2,77 g/ml

Ayrıca çinko borat, 290 °C' ye kadar stabil olup, kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir [9,10].

2.4. Üretim Yöntemi

Çinko borat genel olarak borik asit ve çinko oksit hammaddeleri kullanılarak üretilmektedir. Borik asit 95–98 °C sıcaklıkta su içerisinde çözülme ve katı toz halindeki çinko oksit ile aşı kristali olarak kullanılan çinko borat belli oranda çözeltiye ilave edilmektedir.



Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırımına tabii tutulmaktadır. Çinko borat kekinin tuttuğu çözeltideki borik asit, kekin kademeli olarak sıcak ve soğuk su ile yıkanması suretiyle kazanılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat keki ise kurutulduktan sonra paketlenmektedir. [9,10]

3. OKSİDASYON VE ANTİOKSİDANT MALZEMELER

Organik bileşikler, moleküler oksijen ile reaksiyonu sonucunda oksidasyona uğramaktadırlar. Oluşan reaksiyon otomatik olarak gerçekleştiğinden otooksidasyon denilmektedir. Otooksidasyonu iki özelliği ile karakterize edebiliriz. Bu özellikler; oto kataliz ve katkı malzemeleri ile inhibisyonudur. Oto oksidasyon adı altında birçok farklı reaksiyon türü mevcuttur. Bu reaksiyonlar genel olarak; başlama reaksiyonları sonucunda serbest radikal oluşumu, ilerleme ve dallanma reaksiyonları sonucunda oksidasyon ürünleri oluşması ve en son sonlanma reaksiyonları sonucunda serbest radikallerin sistemden uzaklaştırılmasıdır [20,21].

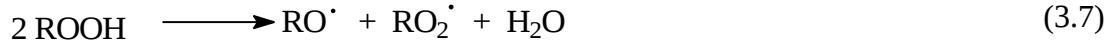
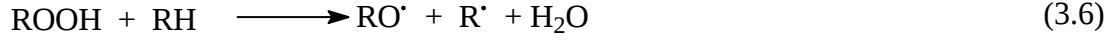
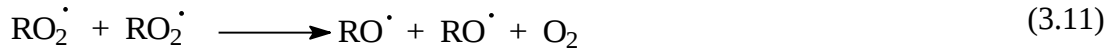
Oksidasyon mekanizması genel olarak; Bolland ve Gee tarafından geliştirilmiştir. Oksidasyon sırasında olası reaksiyonlar aşağıdaki şemada gösterilmektedir. Ticari polimerlerin yapısı içinde üretim sırasındaki proseslerden gelen katalizör artıkları ve hidroperoksitler gibi fonksiyonel gruplar gelmekte ve bu gelen gruplar termal oksidasyonu ve fotooksidasyonu başlatmaktadır [20,21].

Başlama;



İlerleme;



Dallı Yapı Oluşturma;**Sonlanma;**

$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$, $\text{Cu}^{1+} / \text{Cu}^{2+}$ gibi metal iyonları oksidasyon reaksiyonlarını katalizlerler [22].

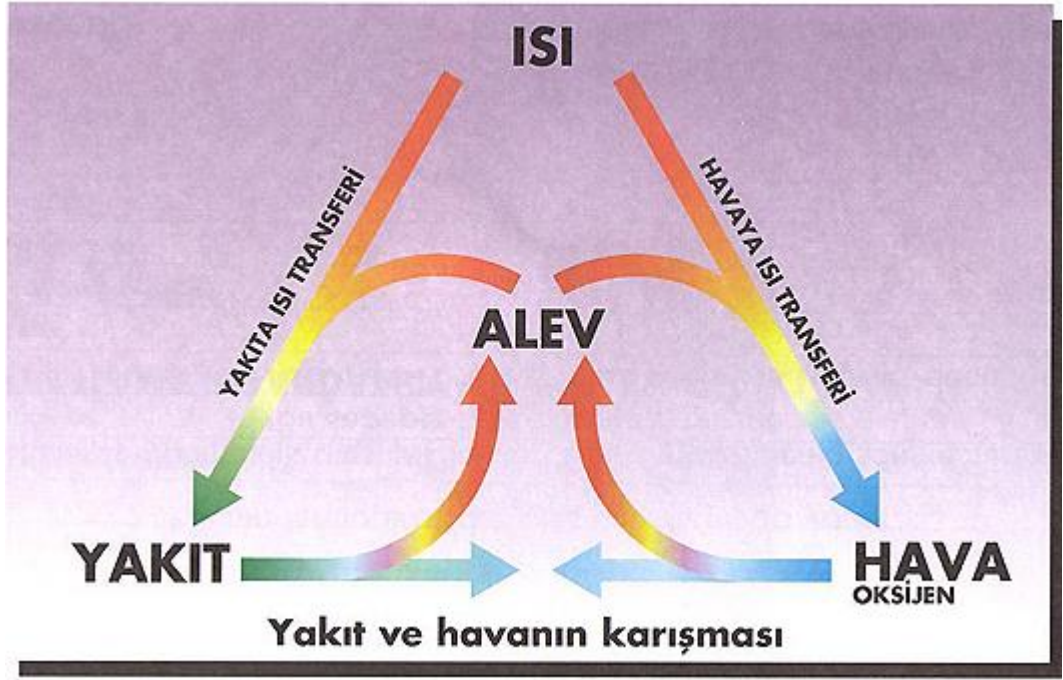
Termooksidatif stabilite ürean bağındaki azotun ve oksijenin yanındaki grupların kimyasal yapısına bağlıdır. Örneğin aynı yumuşak segment'e sahip poliüretanlarda; aromatik izosiyonat içerenler alifatik izosiyonat içerenlere göre termal oksidasyon stabiliteleri daha fazladır. Aynı zamanda yumuşak segmentte bulunabilecek polieter ve polyester dioller termooksidatif stabilite yönünden farklılık gösterir. Polyester dioller termo oksidatif bozunmaya eğimli değilken polieter dioller eter bağındaki α pozisyonuna bağlı metiller yüzünden kolayca oksidasyona uğramaktadır [22,23].

Poliüretanları oksidasyonu sonucu sararma ve mekanik özelliklerde azalma görülmektedir. Bu sonuçların önüne geçebilmek için bazı antioksidanlar kullanılmaktadır. Çoğunlukla poliüretanlarda kullanılan antioksidanlar;

- Octadecyl 3-(3,5-di-terciyer bütıl 4 hidroksifenil) propionat
- Pentaerithıl tetrakis-3-(3,5-di-terciyer bütıl-4-hidroksifenil) propionat
- 1,6-hexametilen bis-3-(3,5-di-terciyer-bütıl-4-hidroksifenil) propionat
- 4,4'-di-terciyer oktildifenilamin.

Antioksidanın efektifliği DTA, DSC ekipmanları ile sabit ısıtma hızında ekzotermik reaksiyonların başladığı sıcaklıkla ya da sabit sıcaklıkta oksijeni absorbladığı sıcaklık olarak ölçülebilir [22,23].

4. ALEV GECİKTİRİCİLER



Şekil 4.1 :Plastiklerde Yanma

Yanma işlemi Şekil 4.1.'de de görüldüğü gibi 3 faktörün (yakıt, hava, ısı) bir araya gelmesiyle oluşur. Yanma işleminin ortadan kaldırılabilmesi için bu üç faktörden en az birini ortamdaki uzaklaştırmak gerekir [24].

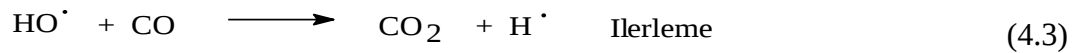
Plastikler; sentetik organik malzeme olarak yüksek karbon ve genellikle yüksek hidrojen içerdikleri için yanıcıdır. Çoğu uygulamada; (bina, elektrik, taşıma, madencilik vb. endüstrilerde) yanmazlık istenmektedir.

İyi bir alev geciktirici katkı malzemesi; Plastik ile uyumlu olmalı, plastiğin mekanik özelliklerini değiştirmemeli, renksiz olmalı, iyi bir ışık stabilitesine sahip olmalı, hidroliz direnci olmalı, korozyona neden olmamalı, sıcaklığa dirençli olmalı, az miktarda kullanılmalı, kokusuz olmalı ve insan sağlığına zararlı etkileri bulunmamalıdır. Aynı zamanda düşük seviyelerde duman ve toksik gaz çıkarmalı, kullanımın yaygın olabilmesi için mümkün olduğu kadar ucuz olmalıdır [25].

Alev geciktirme teorisine bakılacak olunursa; Yanma fiziksel ve kimyasal bir reaksiyon olarak tanımlanabilir. Oksijen ile olan reaksiyon sonucu ışık ve ısı yayılımı olur buna ek olarak düşük enerjili ürünler oluşur (su, karbon dioksit ve karbon monoksit). Malzemenin sıcaklık artışı; öz ısısına, yoğunluğuna, termal iletkenliğine, gizli ısısına ve buharlaşma ısısına bağlıdır.

Yanma; plastiğin dekompozisyon sıcaklığına kadar ısıtılması sonucu ortaya çıkar. Ayrışma sonucunda; hidrokarbon, hidrojen ve karbon monoksit gibi bileşikler oluşur. Bu piroliz gazları oksijen ile karışmış olarak havada mevcuttur. Bu gazlar en düşük tutuşma limitine ulaştıklarında yanma işlemi tutuşma sonrasında gerçekleşir.

Yanıcı gazların oksijen ile birlikte ekzotermik reaksiyonu, ortamdaki enerjinin endotermik piroliz reaksiyon enerjisini aşması sonucunda oluşur ve yanma işlemi başlar ve ilerler. Yanma reaksiyonu basit olarak aşağıdaki gibi ilerler;



Alev geciktirme, yanmayı durduran ya da bastıran bir prosestir. Doğaları gereği alev geciktiriciler kimyasal ve/veya fiziksel olarak katı, sıvı gaz olarak etki edebilirler.

Alev geciktirici katkı malzemeleri fiziksel olarak;

Soğutarak, Katkı malzemesinin endotermik proses sonucunda substrat sıcaklığını alevlenme prosesi için gerekli sıcaklığın altına düşürmesi ile gerçekleşir. Alüminyum Hidroksit (Trihidrat) buna iyi bir örnektir.

Koruyucu bir katman oluşturmada ise, kondens tabaka koruyucu bir katman oluşturur. Fosforlu bileşikler bu görevi yapan katkılara örnektir.

Seyreltme de ise; inert maddeler ve katkıların inert gazları serbest bırakmaları sonucunda katı veya gaz fazındaki yakıtın seyreltilmesi sonucunda ateşleme karışımı seviyesine çıkmanın önlenmesi prensibine dayanır. Alüminyum Hidroksit bu amaçla da kullanılır.

Alev geciktirici katkı malzemeleri kimyasal olarak; yanma prosesini katı ve gaz fazlarında engellerler.

Gaz fazında engelleme de, alev geciktirici yanma prosesinin mekanizmasını gaz fazında engellerler. Ekzotermik proses bu sayede durdurulmuş olmaktadır, sistem soğumaya başlar ve ortamdaki yanıcı gazlar azaldığından sönme işlemi gerçekleşir. Halojenli alev geciktiricileri bu gruba iyi bir örnek teşkil etmektedir.

Katı fazındaki reaksiyonda ise; iki türlü reaksiyon oluşmaktadır. Bu reaksiyonların ilkinde polimerin ayrışması alev geciktirici sayesinde hızlandırılır ve ayrışan kısımlar akış ile polimerin başka bir yerine taşınır böylece yanmanın önü kesilmiş olur. Genleşen polistiren deki peroksit bu gruba bir örnektir. İkinci reaksiyon çeşidinde ise, alev geciktirici polimer yüzeyinde karbonun kömürleşmesine neden olur. Bu dehidrasyon sonucunda alev geciktirici polimer içinde çift bağ oluşturur. Sonuç olarak siklik bir yapı ve çapraz bağlanma gerçekleşir. Fosforlu bileşikler bu gruba örnektir [28–30].

3.1. Yaygın Olarak Kullanılan Alev Geciktiriciler

3.1.1. Halojen İçeren Alev Geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktiricilerin etkinlikleri $F < Cl < Br < I$ sırasına göre artış göstermektedir. Bunlardan Florlu ve İyot bazlı alev geciktiriciler pratikte kullanılmaktadırlar bunun nedeni; Flor, karbon ile kuvvetli bağ yaptığından gaz fazında radikal yakalamada etkili olamamaktadır. İyot ise; tam tersine karbon ile zayıf bağ yapar bu yüzden çok düşük bir enerjide bile serbest kalır sonuç olarak; polimer özellikleri etkilenir (Örneğin ışık stabilitesi) ve alev geciktiricilik özelliği piroliz sıcaklığında bile kaybolur. Bromlu ve klorlu bileşiklerin ise ısı dayanımının iyi olması ve yanmayı geciktirici olarak etkimelerine karşın, plastik işleyen marinalarda, korozyona neden olabilmektedir. Korozyon etkisinin stabilizörlerle azaltılması gerekir. Ancak klorlu olanlara nazaran daha pahalı olan bromlu bileşiklerden bazıları plastik malzemeyi UV ışınlarına karşı da korur ve malzemenin termal stabilitesini artırır. Halojen içeren yanma dayanımı arttırıcı katkıları halen yaygın olarak kullanılmakla birlikte, halojen içermeyen türlerle ikamesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

Halojen içeren alev geciktiriciler, gaz fazında radikal zincir mekanizmasının ilerlemesini engellerler. Halojen içeren alev geciktiriciler tarafından, zincir dallanmasıyla oluşan yüksek enerjili, $OH^\cdot$ ve $O^\cdot$ radikalleri ortamdaki alınır. İlk

olarak alev geciktirici, iyonlarına ayrışır. Aşağıda gösterilen reaksiyonda X, Cl ya da Br 'yi göstermektedir.



$X\cdot$ substrat yüzeyinde bulunan RH ile XH oluşturur.



Oluşan HX molekülündeki düşük enerjili X iyonu daha yüksek enerjili H ve OH iyonları ile yer değiştirir. Bu reaksiyondaki hidrojen katalizör görevi görmektedir.



4.1.2. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler

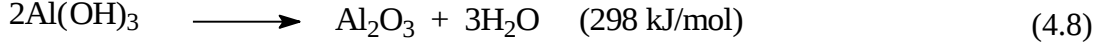
Fosfor içeren alev geciktiriciler, yoğunlaşmış fazda ve özellikle oksijen içeren plastiklerde (selüloz ve türevleri) etkindirler. Fosfor içeren alev geciktiriciler halojen içerenlerin aksine çok çeşitlidir. Bu grupta, fosfinler, fosfit oksitler, fosfonyum bileşikleri, fosfonatlar, doğal kırmızı fosfor, fosfitler ve fosfatlar kullanılan alev geciktiricilerdir. Bunlara ek olarak fosfor bileşikleri halojen de içerirse özellikle brom içerirse pozitif etkleşim yaparak bileşiğin alev geciktiricilik özelliği artar. Çoğu fosfor bileşikleri sıvıdır ve plastifiyan özelliğine sahiptirler.

Ticari olarak kullanılan fosforik asit esterler, örneğin aril fosfatlar ve alkil substitüye türevleri PVC, poliamid, polifenilen eter, uygulamalarında katkı malzemesi olarak kullanılırlar [28-30].

4.1.3. Anorganik Alev Geciktiriciler

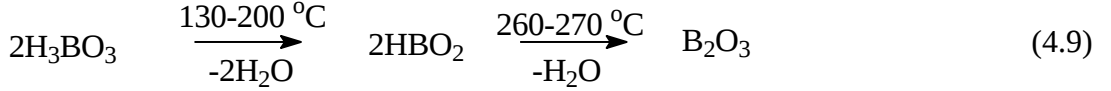
Organik bileşiklerin tersine anorganik alev geciktiriciler, ısı etkisi altında buharlaşmazlar daha ziyade ayrışarak su yada karbon dioksit gibi yanıcı olmayan gazlar çıkarak polimer yüzeyinde oksijen saldırıları ve termal geri dönüşümlere karşı kalkan görevi görürler.

Son zamanlarda Alüminyum Hidroksit en yaygın kullanılan alev geciktiricilerdendir. Bunun nedeni; ucuz olması, plastiklere katılmalarının kolay olmasıdır. Alüminyum Hidroksit 180 – 200 °C aralığında endotermik reaksiyon ile su buharı çıkarır.



Magnezyum Hidroksit 'in etkisi de Alüminyum Hidroksit gibidir. Fakat Magnezyum Hidroksit'in ayrışma sıcaklık aralığı 250 – 300 °C aralığındadır.

Bor bileşiklerine bakılacak olunursa, endermik reaksiyon ile adım adım su çıkışı olur .



Bor Oksit 325 °C' de yumuşar ve 500 °C' de akmaya başlar. Yüzeyde bir katman oluşturur. Bu katman substratı oksijen saldırılarından ve ısıdan korurken, su oluşumu ile yanıcı gazların konsantrasyonu düşmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda çinko borat ile antimon trioksit' in plastifiye edilmiş PVC içinde alev geciktirme özelliğinin çok iyi olduğu görülmektedir.

Çinko boratın alev geciktirici malzeme olarak fazla kullanılan alüminyum trihidrat ile birlikte kullanımının yaygınlaşarak artması, çinko boratın gelecek yıllarda tüketiminin artmasını teşvik eden faktörlerdendir. Bunun nedeni ise, bu iki maddenin beraber kullanıldığı zaman halojen olmayan bir kömür oluşmasını sağlamasıdır. Hemen hemen dünyadaki tüm ülkelerde halojen maddeler açığa çıkaran alev geciktirici kullanımı kısıtlanmıştır ve bu yüzden de halojen içeren ürünlerden halojen içermeyen ürünlere bir yönelim vardır. Çinko borat ile alüminyum trihidratın beraber kullanılması aynı zamanda yangın sırasında daha az duman çıkmasını ve dolayısıyla daha az zehirli ortam oluşmasını sağlar [28–30].

4.2. Yanma Test Sistemleri

Isı yayılma hızı bu amaç için en önemli özelliktir. Eğer yanan bir malzemenin ortaya çıkarttığı ısı, alev alması için gerekli olan ısıdan daha fazla ise, yangın etkisini sürdürmeye devam edecektir. Yangın için itici güç ısı yayılma hızıdır. Yangına karşı tepki testleri ısı yayılma hızını, duman çıkışı ve zehirli gazların analiz testlerini kapsar [22].

Yol gösterici dokümanlardan bazıları aşağıda verilmiştir;

- *ASTM 1929*: Plastik malzemelerin alev alma özelliklerinin belirlendiği detaylı bir testtir. Bu test yöntemi ile esas olarak belirli bir hava geçişinde

belirli bir alev miktarında ve/veya alevsiz ortamda malzemenin belirli ısıl çiftler ile yanmaya başlama sıcaklığı ölçülmektedir.

- *ISO 4589, Limiting Oxygen Index:* Bu test yöntemi kapalı bir sistemde yanmakta olan bir numunenin yanmasını belirli bir zamanda ve belli bir mesafeden devam ettirmek için havada bulunması gereken oksijen yüzdesini belirtir. Belirli kütle akış kontrolörle geçen azot ve oksijen miktar ölçülür.
- *ISO 12992:* Bu test yöntemi alevin ilerleme hızını ölçmektedir. Alevin belirlenmiş uzunlukları ne kadar zamanda kat ettiğini ölçerek alevin ilerleme hızı belirlenir.
- *ISO 1210:* Bu test yöntemi, hem dikey pozisyonda hem de yatay pozisyonda numunenin belirli bir aleve maruz kalması durumunda malzemenin yanma davranışını ölçmektedir. Dikey pozisyon için FVO, FV1, FV2, yatay pozisyon için de FH1, FH2, FH3, FH4 şeklinde sınıflandırılmakta olup malzemenin yanmasının artışına bağlı olarak bu rakamlar artmaktadır.

Değişik uygulamalar için değişik geometrilerde ve yukarıdaki yöntemlere benzer şekillerde alev alma test yöntemleri geliştirilmiş olup yaygın test yöntemleri olmadıklarından burada bahsedilmemiştir [22].

5. BAKTERİYEL BOZUNMA ve KORUNMA METODLARI

Yaşadığımız ortamda dokunduğumuz her şey de her an mikroorganizmalar, bakteriler, toz böcekleri, mantar, küf ve diğer benzeri mikroorganizmalarla kont iç içe durumdadır. Örnek olarak, evlerde, toz böcekleri özellikle bebeklerin ve çocukların temas ettiği giysiler, yatak örtüleri, halılar, karyola kenarları, oyuncaklar, yastıklar ve daha bir çok malzemeler üzerinde bulunduğu anneler tarafından gittikçe artan oranlarda fark edilen bir gerçektir. Diğer bir gerçek ise evlerdeki dust mite'lerinin bazı bünyelerde astım ve alerjik hastalıklara yol açtığına kanıtlanmış bir gerçek olduğudur. Astım hastalarının %85'inde astımı ev içi dust mite ve küf mikroorganizmalarının tetiklediği araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Yine bu ve diğer mikroorganizmaların alerjik hastalıklar, sinüzit, egzama gibi birçok hastalığa sebebiyet verdiği bilinen gerçeklerdir.

Günümüze kadar mikroorganizmalardan korunmak için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır.

Kimyasal yöntem olarak en yaygın kullanılan yöntem, kimyasal maddelerin yardımıyla gerçekleştirilen arınma yöntemidir. Kimyasal malzemeler sıvı ve gaz formunda kullanılmaktadır. Alkoller, fenol bileşimler, hidrojen peroksit, hipoklorit, klorin, iyot gibi kuvvetli oksitleyici sistemler, etil oksit, lipit içerikli deterjanlar, civa, bakır ve gümüş gibi ağır metal tuzları yaygın olarak kullanılan anti mikrobiyal kimyasal ajanlardır. Ancak son yıllarda bu kimyasalların insan sağlığı için kanser dâhil birçok sağlık sorunlarını yarattığı ve atıklarının çevre kirliliğine yol açtığı bilinen bir gerçektir. Kimyasal ajanlar ile yapılan bakterilerden arındırma işlemi sonrasında, kimyasal etkisi bir süre sonra geçmekte ve yüzeyde tekrar bakteri üreyebilmektedir. Başka bir deyimle sürekli arınma sağlanamamaktadır.

Fiziksel yöntem olarak bakterilere karşı geliştirilen, Gama ışını, ultraviyole (UV) ışını, ultrason vb. yöntemler en etkin fiziksel yöntemlerden bazılarıdır. Son on yıldır bahsedilen yöntemlere ek olarak foto katalitik oksidasyon, gümüş ve bazı ağır metal içerikli anti mikrobiyal sistemler konusunda yoğun çalışmalar yürütülmekte olup, başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Fotokatalitik etkiye sahip malzemelerden anafaz

fazında TiO_2 en yaygın kullanılanlar arasında bulunmaktadır. Fotokatalitik sistemler, ultraviyoleye maruz kaldığında aktif oksijen oluşumuna yol açmaktadır. Aktif oksijen, kaplama yüzeyinde organik maddelerin oksitlenmesi, bakterilerin ölmesi, organik lekelerin temizlenmesi ve havadaki istenmeyen kokuların giderilmesi gibi özelliklere sahiptir. Bu malzemelerin en etkin kullanım alanı UV ışınımını sağlayan foto katalitik kaplamaların hava temizleme sistemleridir. Ancak UV ışını gereksinimi, nanometre kalınlığında bir kaplama kalınlığı koşulu ve yüzey sertliğinin düşük olması bu malzemenin kullanımını kısıtlamaktadır.

Gümüş ve benzeri iyon metal içeren sistemlerde ise UV gereksinimi olmadan çalışabilen sistemlerdir ve diğer sistemlerin birçoğundan farklı ve etkilidirler. Son yıllardaki teknolojik araştırmalar, Ag^{+1} , Cu^{+2} , Zn^{+2} gibi metal iyonlarının bakterilerlerin metabolizmalarına girdiği ve enzimlerini etkisiz hale getirdikleri kanıtlanmıştır.

Metal iyonlarının mikroorganizmalara karşı gösterdikleri direnç sıralaması aşağıdaki şekildedir.

$\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Sn}$

Tıbbi klinik ürünlerde en çok kullanılan gümüş bileşimi gümüş nitrattır. Çünkü gümüş nitrat gümüş iyonlarını en çabuk serbest bırakabilen maddedir. Gümüş iyonlarının anti mikrobik etki mekanizması onların enzim ve proteinlerindeki tiyol (sulfidril, -SH) gruplarıyla yakın ilişkisine bağlıdır. Bununla birlikte muhtemelen başka hedef yerleri de vardır. *P. Aeruginosa*'nın bölünmesini inhibe eder; hücre zarı ve içeriğini bozar. Virüs etki -SH gruplarına bağlanma sonucudur. Mantar gruplarına bağlanarak bunlar üzerine etkili olur. Gümüş, mikroorganizmalardan K^{+} salınımına neden olur; sitoplâzma ve sitoplâzma membranındaki pek çok enzim gümüş etkisinin hedef yeridir. Gümüş iyonları nükleik asitlerle de ilişkiye girer.

Gümüş iyonlarının bakteriler, mantarlar, yosunlar ve küflere karşı son derece yüksek etki özelliğine sahip olmasına karşın, Çinko iyonlarının bakteri ve yosunda zayıf olmasıyla birlikte mantar ve küflere karşı daha etkin oldukları kanıtlanmıştır. Bu nedenle gümüş ve çinko metal iyonları karışımları daha geniş etki spektrumları için kullanılmaktadırlar [31].

Etkili bir anti bakteriyel katkı maddesi;

- Geniş bir etki spektrumuna sahip olmalıdır.
- Küçük değişimlerde etkili olabilmelidir.
- Son ürünü olumsuz yönde etkilememelidir.
- Diğer katkı malzemeleri ile uyumlu olmalıdır.
- Plastik üzerinde korozyon, koku oluşması gibi olumsuz durumlara yol açmamalı.
- Polimerin işlenmesi sırasında yeterli ısıl dayanıma sahip olmalıdır.
- Depolama süresince stabilizesini kaybetmemelidir
- Uzun süre etkinliğini devam ettirmelidir.
- Kolay kullanılabilir bir katkı olmalıdır.
- İnsan ve çevre üzerinde toksik özelliği bulunmamalıdır. [20]

Poliüretanlar da diğer birçok plastik gibi bakteriler ile bozunmakta ve bu bozunma sonucu renk bozulması, koku oluşumu ve mekanik özelliklerde azalma gibi olumsuz sonuçlar ile karşılaşmaktadır. Polyester bazlı poliüretanlar özellikle ester bağının biyolojik saldırı sonucu reaktif enzimler ile kolaylıkla parçalanabildiği için korunmalıdırlar[32] .

Poliüretandaki bakteri bozunması için en yaygın metod; kullanılan katı agar besiyeri ile yapılan petri metodudur. Bu metod da küçük bir numune besiyeri içine alınır ve bakteri ekimi gerçekleştirilir. Bu metod da genellikle bakteri büyümesi için 24 saat, mantarsı organizmalar için 3 hafta beklenir. Fungi testinde karbon kaynağı (dekstroz) kullanılmaz ve mineral tuz kullanılmaktadır [32].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- Alifatik Poliüretan: Texachem firmasından temin edilmiş olup, polyester olarak bütandiol adipat, izosiyonat olarak IPDI içermektedir. (NY 825 D).
- Aromatik Poliüretan: Texachem firmasında temin edilmiş olup, polyester olarak bütandiol adipat, izosiyonat olarak da MDI içermektedir.(Ts 161).
- Çinko borat: Great Lakes firmasından temin edilmiştir. (ZB 467-4ZnO.6B₂O₃.7H₂O).

6.2. Kompozit Hazırlama

Deneysel çalışmada kullanılan alifatik ve aromatik poliüretanlar suni deri sektöründe kullanılan poliüretanlar olup, alifatik poliüretan %25, aromatik poliüretan %35 DMF içermektedir. Çözücülü poliüretanlar 200'er g bir behere alınıp, mekanik karıştırıcı yardımıyla 100 rpm'de çinko borat (4ZnO.6B₂O₃.7H₂O) ile 30 dakika karıştırılmıştır. Polimer çözeltisine eklenen çinko borat miktarları Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Poliüretan İçine Katılan % Çinko borat Miktarı

POLİÜRETAN	% EKLENEN ÇİNKOBORAT	DENEYDEKİ İSMİ
Alifatik	0	N ₁
Alifatik	0,5	N ₂
Alifatik	1	N ₃
Alifatik	3	N ₄
Alifatik	5	N ₅
Alifatik	7	N ₆
Aromatik	0	T ₁
Aromatik	0,5	T ₂
Aromatik	1	T ₃
Aromatik	3	T ₄
Aromatik	5	T ₅
Aromatik	7	T ₆

Elde edilen 12 adet karışım Flokser Tekstil' in Ar-Ge departmanında bulunan kaplama düzeneği vasıtasıyla suni deri sektöründe desen vermek amacıyla kullanılan A4 büyüklüğündeki düz silikonlu kağıtlara 0,05 mm film kalınlığında dökülmüştür. 90°C'de Matis marka hava üfleme etüvde 5 dakika tutulan filmlerden DMF'in giderilmesi sağlanmış ve böylece filmler kurutulmuştur. Kağıtlar silikonlu olduğu için hazırlanan poliüretan kompozitler kolaylıkla kağıtlardan ayrılabilen ve karakterizasyonu için test edilebilmektedir.

6.3. Poliüretan Kompozitlerin Karakterizasyonu için Kullanılan Ekipmanlar

- Tanecik Boyutu Analizi –(MASTERSIZER 2000)

Deneyde kullanılan ve Great Lakes firmasından temin edilen çinko boratın tanecik boyutunun belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

- FTIR-(PERKIN ELMER)

Deneyde kullanılan poliüretanlar üzerinde serbest NCO olup olmadığının belirlenmesi, çinko boratın karakteristik piklerinin belirlenmesi ve poliüretan-çinko borat karışımlarından hazırlanan aynı kalınlıktaki filmlerde çinko borat miktarının artışının tespiti amacıyla yapılmıştır.

- TGA-(TA-Q10)

Hazırlanan poliüretan-çinko borat karışımı filmlerde 550 °C’ de kalan katı miktarlarının tespiti için yapılmıştır.

- DSC-(TA-Q50)

Çinko boratın antioksidant etki gösterip göstermediğinin bellirlenmesi amacıyla poliüretan-çinko borat karışımlarından hazırlanan filmler üzerinde OIT (Oxygen Induction Time) testi yapılmıştır. Yani sabit sıcaklıkta kapalı bir hazne içindeki filme O₂ gönderilmiş ve indirgenme süresi ölçülmüştür.

- SEM-(JEOL)

Poliüretan içinde bulunan çinkoborat partiküllerinin homojen dağılıp dağılmadığının bellirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

- Yanma Kabini –(ATLAS FIRE SCIENCE PRODUCTS)

Poliüretan içindeki çinko borat miktarının artışı ile kazanılan yanmazlık özelliğinin bellirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

- Reflektometre-(DR LANGE REFO60)

Poliüretana katılan çinkoboratın hazırlanan filmleri matlaştırdığı gözlenmiş. Matlaştırma farkının açısal olarak bellirlenmesi amacıyla reflektometre kullanılmıştır.

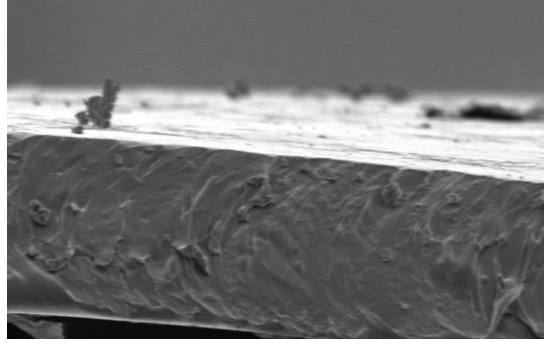
- Çekme Uzama-(SDL TESTOMETRICH DBBMTCL)

Poliüretan içerisine eklenen çinkoboratın poliüretanın mekanik özelliklerini değiştirip değiştirmediğinin bellirlenmesi amacıyla, aynı kalınlıkta hazırlanan saf poliüretan filmler ve çinko borat katkılı filmler 2 cm eninde ve 10 cm boyunda sabit kalıpla kesilerek. Çekme-Uzama testi yapılmıştır.

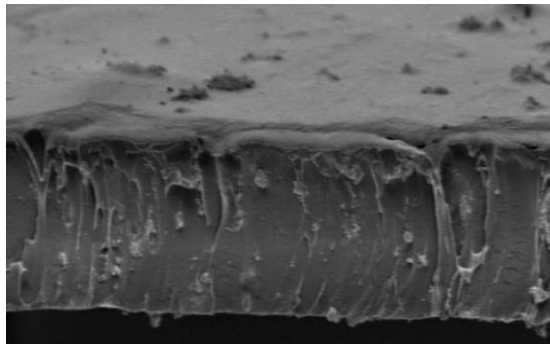
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Çinko boratın ortalama parçacık boyutu 10,491 μm bulunmuştur. Yapılan tanecik boyutu analiz sonuçları Ek-1’de Şekil A.1’ de verilmiştir.

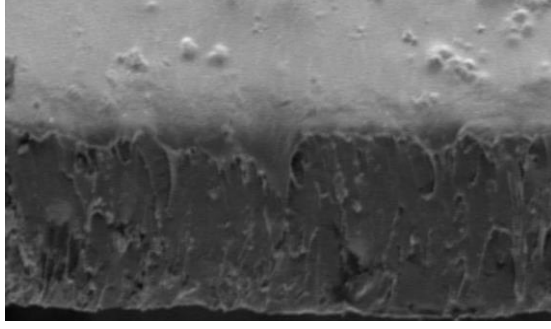
Çinko boratın poliüretan içindeki dağılım bilgileri yapılan SEM analiziyle belirlenmiştir. Örneklerin 500 büyütme SEM görüntüleri Şekil 7.1-7.6’da verilmiştir. Bunlara göre çinko boratın polimer içinde aglomere olmadan dağıldığı sonucuna varılmıştır.



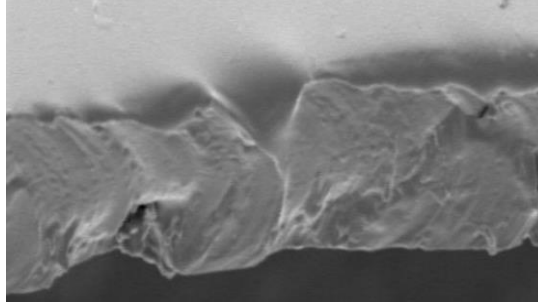
Şekil 7.1: N₁ SEM Görüntüleri



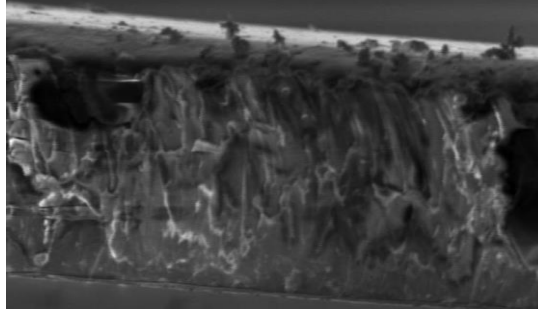
Şekil 7.2: N₄ SEM Görüntüleri



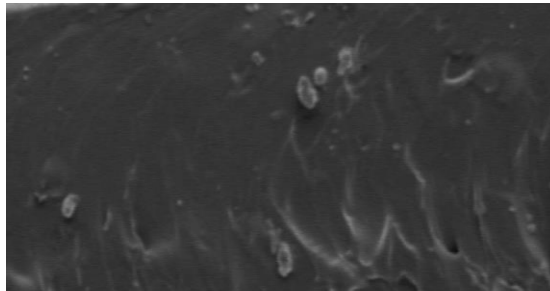
Şekil 7.3: N₆ SEM Görüntüleri



Şekil 7.4: T₁ SEM Görüntüleri



Şekil 7.5: T₄ SEM Görüntüleri

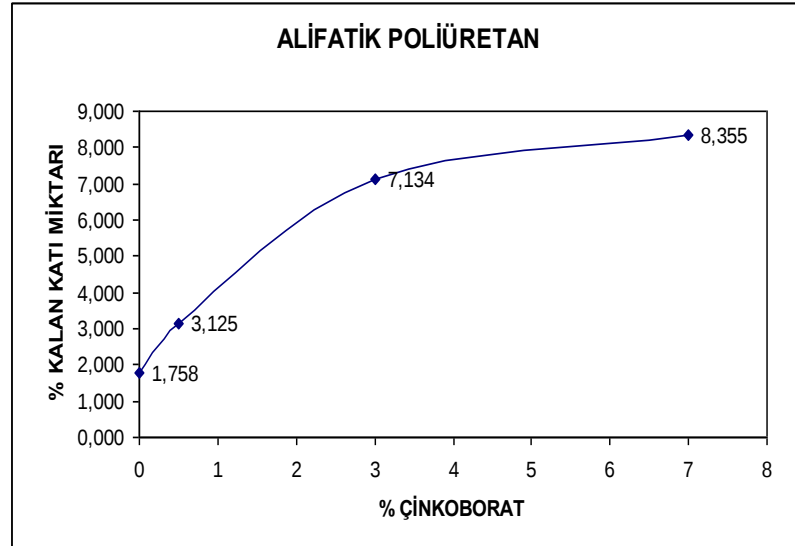


Şekil 7.6: T₆ SEM Görüntüleri

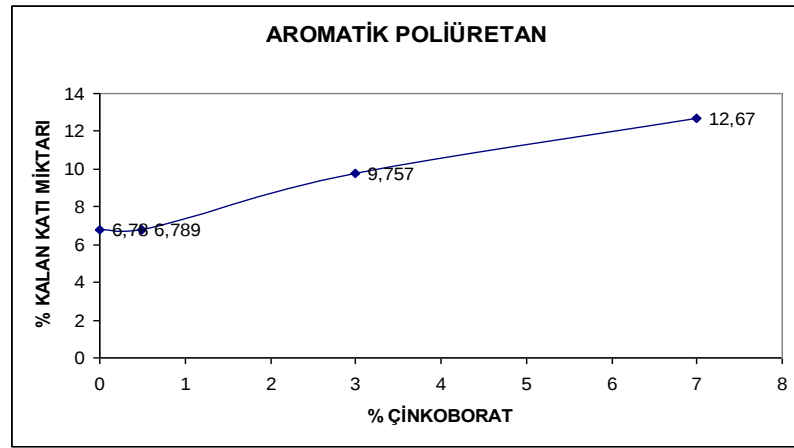
0.05 mm kalınlığında hazırlanan filmler FTIR’ da incelenmiştir. Örneklere ait FTIR spektrumları Ek-1 Şekil A2’de (Çinko borat), Şekil A3’de (alifatik poliüretan kompozitler) ve Şekil A4’de (aromatik poliüretan kompozitler) verilmiştir. Çinko

borat'ın spektrumunda görülen 3200 cm^{-1} bandı $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ kristal yapısını gösterirken, 3500 cm^{-1} bandı OH'a ait bir tepe noktasıdır. Polimerli örneklerin FTIR spektrumlarında, $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ bandı -NH, $2700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ CH_2 gruplarının varlığını göstermektedir. Aromatik poliüretanlarla hazırlanan örneklerin spektrumlarında; 1410 ve 1600 cm^{-1} bandı aromatik yapıyı göstermektedir. 1150 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} bantları her iki poliüretanın da polyester bazlı olduğunu göstermektedir. 2270 cm^{-1} bandının bulunmaması da poliüretan içinde serbest NCO bulunmadığını göstermektedir [33].

Poliüretan kompozitlerin termal davranışları TGA kullanılarak belirlenmiştir. TGA eğrileri Ek-1'de Şekil A.5-6' de verilmiştir. Eğriler kullanılarak hesaplanan % kalan miktarlarının kompozitin içerdiği çinko borat miktarıyla ilişkisini gösteren grafikler Şekil 7.7 ve Şekil 7.8'de verilmiştir.

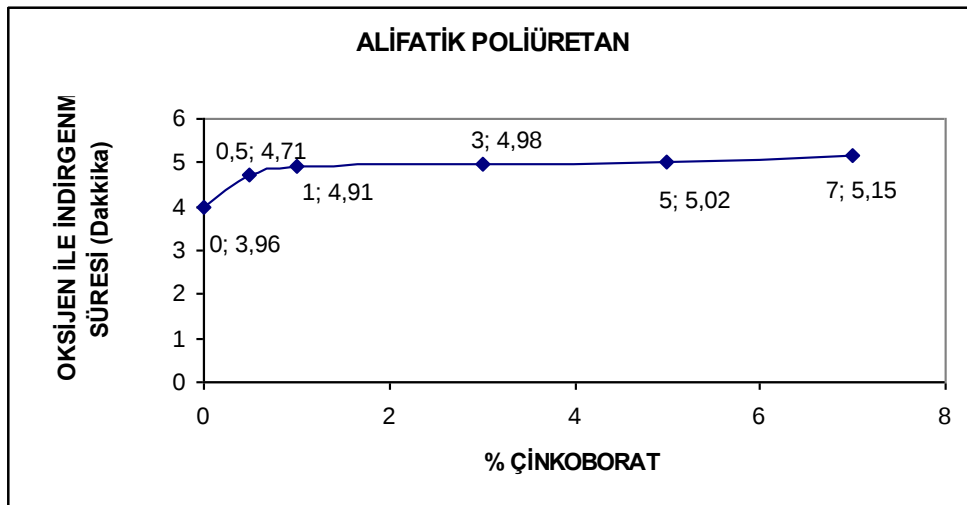


Şekil 7.7 :Alifatik Poliüretan Kompozitlerde TGA Sonucu

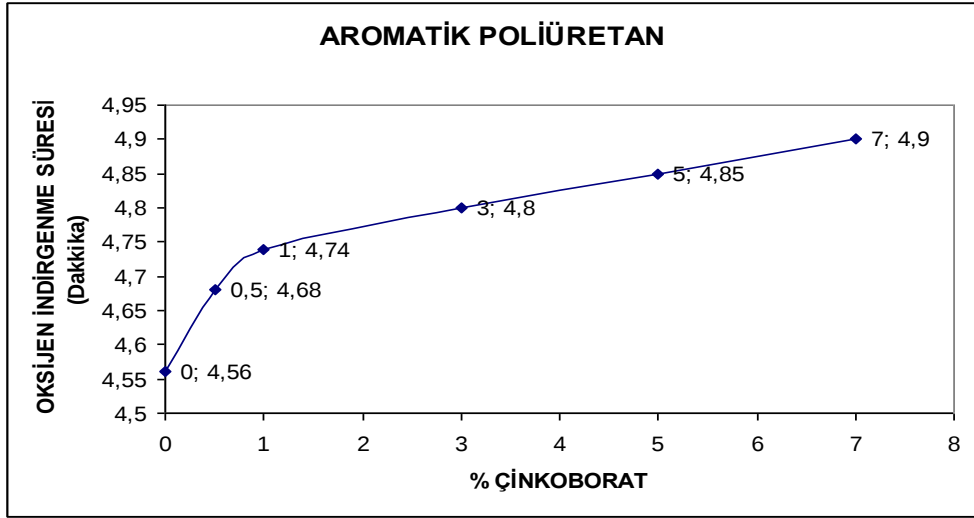


Şekil 7.8 : Aromatik Poliüretan Kompozitlerde TGA Sonucu

Kullanılan çinko borat'ın poliüretanın oksidasyonu üzerinde bir etki olup olmadığının incelenmesi amacıyla 200°C'da DSC ile OIT (Oxygen Induction Time) testi yapılmıştır. Test sonucunda elde edilen verilerden hazırlanan grafikler Şekil 7.9 ve Şekil 7.10' da gösterilmektedir. Kompozitteki çinko borat miktarının artmasıyla poliüretan filmlerin oksidasyona uğrama sürelerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçları Ciba Geigy firmasının poliüretan bozunmalarına karşı önerdiği B 75 kodlu ürünün sonuçlarıyla karşılaştırmak amacıyla B 75 kodlu ticari ürünle örnekler hazırlanmıştır. B 75 kodlu ürün, alifatik ve aromatik poliüretanlar içerisine %1 oranında katılmış ve yine 0.05 mm kalınlığında filmler hazırlanmıştır. Filmlerin 200 °C' de ölçülen OIT değeri; Alifatik poliüretan (Ny 825 D) için 4,05 dakika, aromatik poliüretan (Ts 161) için 4,20 dak.'dır.Görüldüğü üzere çinko boratın antioksidant etkisi bu üründen daha üstündür..

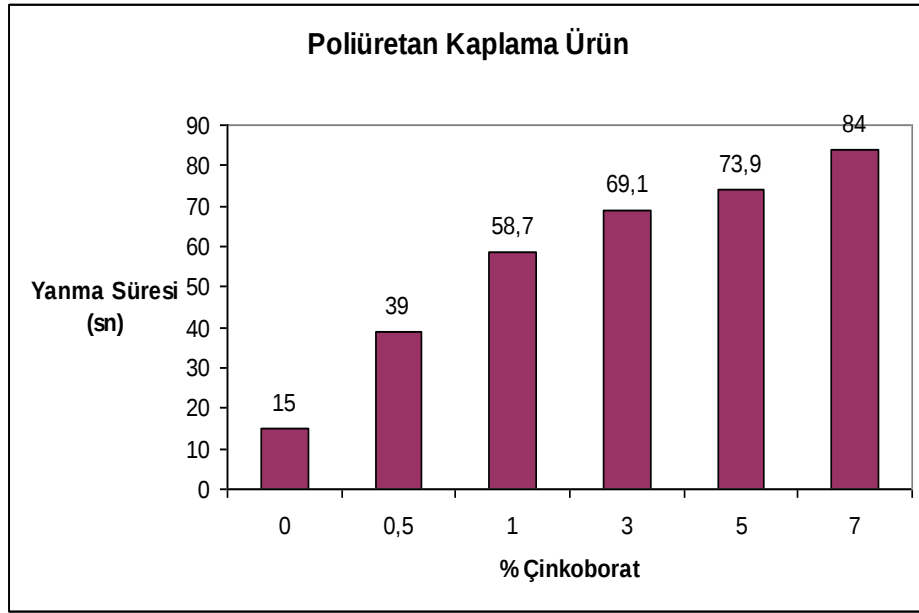


Şekil 7.9 :Alifatik Poliüretan Karışımlarda OIT Ölçümü



Şekil 7.10 : Aromatik Poliüretan Karışımlarda OIT Ölçümü

Yapılan yanma testi çalışmalarında filmlerin LOI (Limiting Oxygen Index) belirlenmeye çalışılmıştır. Fakat filmlerin ince olmaları nedeniyle eridiği gözlenmiştir. Bu nedenle ilk kat deneyde kullandığımız alifatik ve ikinci kat yine deneyde kullandığımız aromatik poliüretanlardan hazırlanan kompozitler, suni deri formunda polyester zemin üzerine film halinde uygulanmıştır. Ardından yanma kabini üzerinde 4 inch uzunluğundaki bir plakada yanma hızı kronometre yardımıyla ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 7.11'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 7.11 :Poliüretan Kaplama Suni Deri’de Yanma Testi

Şekil 7.11 ‘de görüldüğü üzere çinko borat miktarı arttıkça poliüretan kaplama suni derinin yanma süresi de artmaktadır. Yanma, kullanılan polyester zeminin yanıcı olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı test yanmaz zemin kullanılarak tekrarlanmış ve ortalama 30 sn gibi kısa bir sürede yanmanın 4 inch’e ulaşmadan söndüğü gözlenmiştir.

Eklenen çinko borat miktarının artmasıyla filmlerin mekanik özelliklerindeki değişmeyi incelemek amacıyla çekme-uzama testleri yapılmıştır. Yapılan test neticesinde herhangi bir noktada ve filmin koptuğu andaki çekme kuvveti ve uzama bulunarak birim alana uygulanan çekme kuvveti ile birim uzama hesaplanmış ve Tablo 7.1 ile Tablo 7.2 oluşturulmuştur. Tablolardan da görüldüğü üzere eklenen çinkoborat alifatik ve aromatik poliüretanlar üzerinde gözle görülür bir değişime neden olmamaktadır.

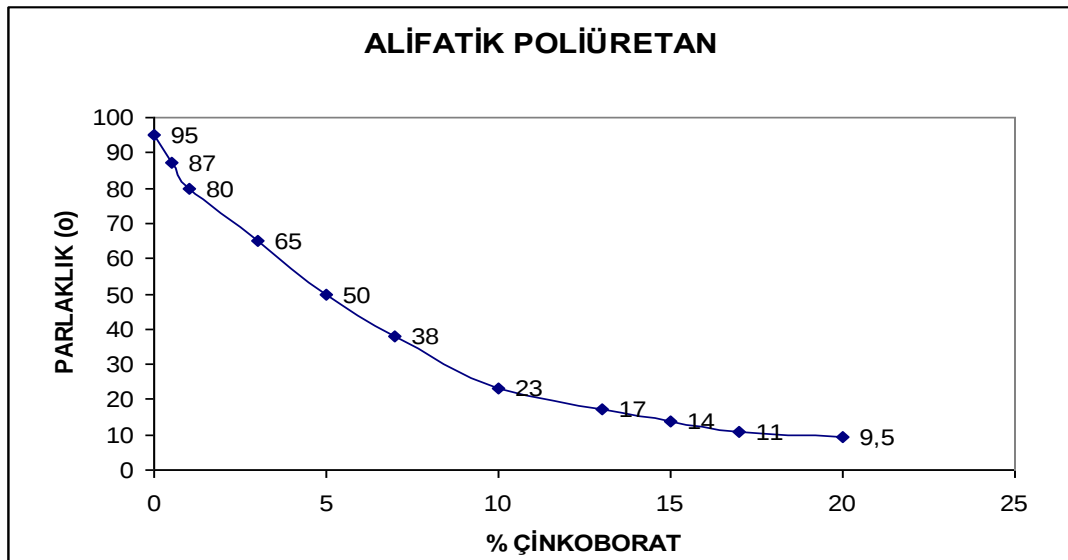
Tablo 7.1: Alifatik Filmler için Çekme-Uzama Testi

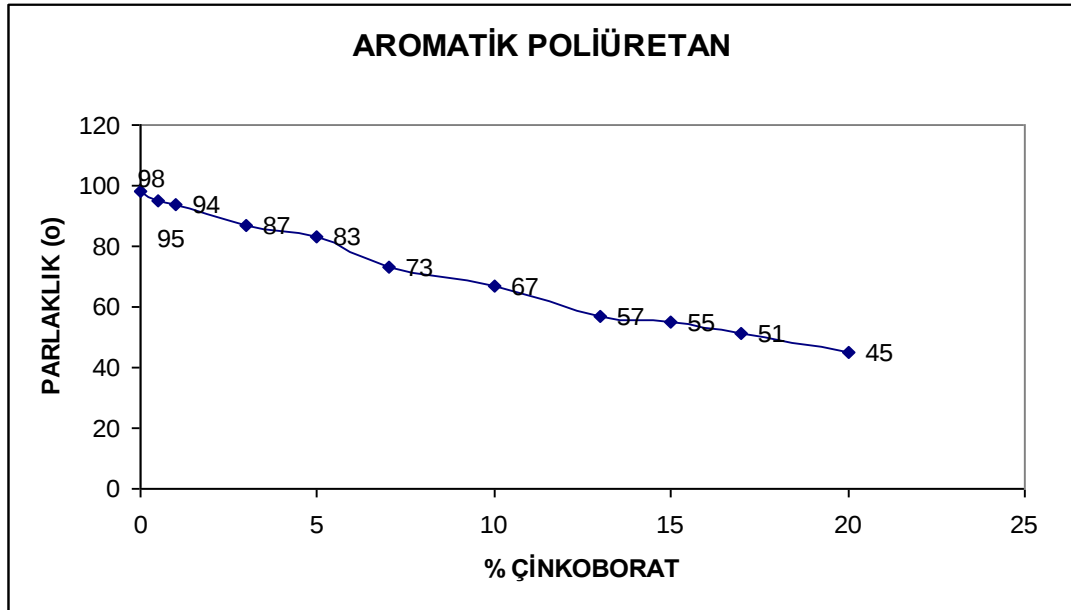
% Çinkoborat	Birim Alana Uygulanan Kuvvet (N/m ²)	Birim Uzama (1)	Birim Alana Uygulanan Kuvvet (N/m ²)	Birim Uzama (2)
0	2,20	2,4	4,50	3,10
0,5	2,00	2,4	4,45	3,10
1	2,00	2,4	4,40	3,05
3	2,00	2,5	4,38	3,00
5	2,00	2,4	4,50	3,15
7	2,00	2,3	4,45	3,15

Tablo 7.2: Aromatik Filmler için Çekme-Uzama Testi

% Çinkoborat	Birim Alana Uygulanan Kuvvet (N/m ²)	Birim Uzama (1)	Birim Alana Uygulanan Kuvvet (N/m ²)	Birim Uzama (2)
0	1,67	3,1	4,83	4,60
0,5	1,67	3,2	4,65	4,40
1	1,67	3,2	5,00	5,00
3	1,67	3,3	5,00	5,10
5	1,68	3,4	4,60	4,40
7	1,68	3,4	4,65	4,45

Hazırlanan poliüretan filmlerde çinko borat miktarının artmasıyla matlaşma gözlenmiştir. Bu amaçla filmlerin parlaklık dereceleri reflektometre ile ölçülmüştür. Bulunan değerler Şekil 7.12 ve Şekil 7.13 'de verilmektedir.

**Şekil 7.12 :** Alifatik Poliüretan Kompozitlerin Parlaklık Ölçümü



Şekil 7.13 :Aromatik Poliüretan Kompozitlerin Parlaklık Ölçümü

Yapılan tüm çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, çinko boratın poliesterler için bilinen yanmazlık özelliğinin poliüretanlar içinde de sağladığı, aynı zamanda poliüretan filmlerin oksidasyonunu geciktirdiği sonucuna varılmıştır. Çinko borat eklenmesi filmlerin mekanik özelliklerini etkilemezken filmlerin matlaşmasına neden olmaktadır.

Çinko boratın, yapısındaki çinko ve bor elementlerinden dolayı eklendiği polimerlere antibakteriyel özellik kazandırabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle çinko boratla hazırlanacak poliüretan filmlerin antibakteriyel özelliğinin ve biyouyumluluğunun belirlenmesinden sonra biyomedikal amaçlarla kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Meckel, W. and Goyaert, W.**, 1987. Thermoplastic Polyurethane Elastomers, Hanser, Munich.
- [2] **Lamba, M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L.**, 1998. Polyurethanes in Medical Applications, CRC Press LLC, New York.
- [3] **Szycher, M.**, 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, Florida.
- [4] **Curme, Jr.G.O. and Johnston, F.**, 1952. Glycols, Reinhold, New York.
- [5] **Phillips, L.N. and Parker, D. B. V.**, 1964. Polyurethanes, Chemistry Technology and Properties. , Iliffe Books, London. (Raw Materials)
- [6] **Saunders, H.J. and Frisch, K.C.**, 1962. Polyurethanes Chemistry and Technology, Vol.1, Marcel Dekker, New York.
- [7] **Edward, M.H. and Ernest, L.**, 1979. Polyurethane Chain Extenders, *United State Patent*, No: 4180644 dated 25 12 1979.
- [8] **Harell L.L.** , 1969. Segmented Polyurethanes. Properties as a Function of Segment Size and Distribution., *Macromolecules*, **2**, 607.
- [9] **Hiroshi, S., Hiroshi, I., Akira, T. and Kazunori, S.**, 2004. Zinc borate and production method and use thereof, *U.S. Patent*, No: 6780913 dated 24.08.2004.
- [10] **Shete, A.V., Sawant, S.B. and Pangarkar, V.G.**, 2004. Kinetics of fluid-solid reaction with an insoluble product: zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 526-532.
- [11] **Giudice, C.A. and Benitez, J.C.**, 2001. Zinc borates as flame retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, **42**, 82-88.
- [12] **Garba, B.**, 1999. Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 517-522.
- [13] **Pi, H., Guo, S. and Ning, Y.**, 2002. Mechanochemical improvement of the flame retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate-aluminum trihydrate-filled poly(vinyl chloride), *App. Pol. Science*, **89**, 753-762.

- [14] **Garba, B.**, 1999. Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 517-522.
- [15] **Bourbigot, S., Bras, M., Leeuwendal, R., Shen, K.K. and Schubert, D.**, 1999. Recent advances in the use of zinc borate in flame retardancy of EVA, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 419-425.
- [16] **Takahisa, E.**, 1995. Antibacterial and antifungal polyacetal resin, *U.S. Patent*, No: 5478563 dated 26.12.1995.
- [17] **Wallstrom, S., Stromberg E. and Karlsson, S.**, 2005. Microbiological growth testing of polymeric materials: an evaluation of new methods, *Polymer Testing*, 1-7.
- [18] **Wallstrom, S., Dowling, K. and Karlsson, S.**, 2002. Development and Comparison of test method for evaluating formation of biofilms on silicones, *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 257-262.
- [19] **Dong, J.X. and Hu, Z.S.**, 1998. A study of the anti-wear and friction reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate, *Tribology International*, **5**, 219-223.
- [20] **Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akova, G.**, 2002. Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Pagay Yayıncılık, İstanbul.
- [21] **Shlyapnikov Yu.A., Mar'in, A.P. and Kiryushkin S.G.**, 1996. Antioksidative Stabilization of Polymers, Taylor and Francis, London.
- [22] **Gachter, R. and Müller, H.**, 1990. *Plastics Additives Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich.
- [23] **Kandil, S.H., El-Khoyl, A., El-Shirbiny, M. and El-Sheikh, Z.**, 1988. *Polymer Degradation and Stabilization*, **22**, 349.
- [24] **Türkeş, D.**, 2005. Kişisel görüşme.
- [25] **Cullis, C.F. and Hirschler, M. M.**, 1981. *The Combustion Organic Polymers*, Clarendon Press, Oxford.
- [26] **Lewin, M., Atlas, S.G.P. and Pearce E. M.**, 1982. *Flame Retardant Polymeric Materials*, Vol 3, Plenum Press, New York.
- [27] **Aseeva, R. M. and Zaikov, G.E.**, 1985. *Combustion of Polymeric Materials*, Hanser, New York.
- [28] **Landrock, A.H.**, 1983. *Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology*, Noyes Publications, Park Ridge.
- [29] **Hilado, C.J.**, 1982. *Flammability Handbook for Plastics*, 3. Ed., Technomic Publication Company, Westport.
- [30] **Shui-Yu, and Hamerton, I.**, 2002. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardants polymers, *Progr. Polym. Sci.*, **27**, 1661-1712.
- [31] **Lyn, E.M.**, 2001. *Antibacterial Materials*, Valley, New York.

- [32] **Howard, G.T.**, 2002. Biodegradation of polyurethane: review, *International Biodeterioration and Biodegradation*, **49**, 245-252.
- [33] **Onat.B, Şener, S., Mergen, A. ve Bilici, U.**, 2005. Çinkoborat üretiminin geliştirilmesi, *I. Ulusal Bor Çalıştayı*, Bore, Ankara, 28-29 Nisan, s. 261-267.

EK-1 DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ GRAFİKLER

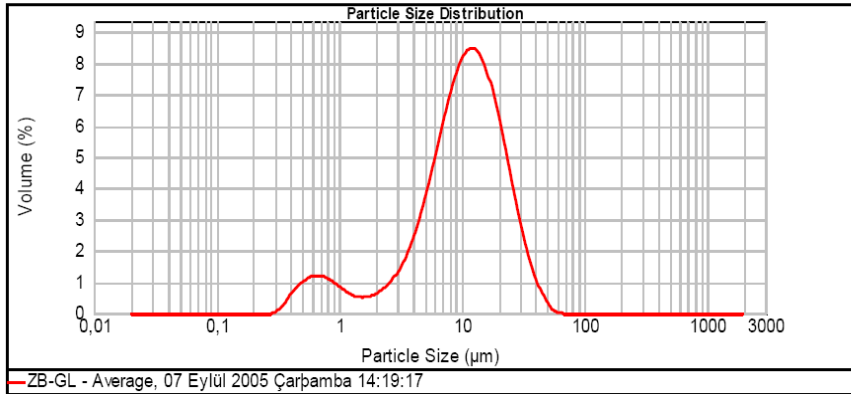


Result Analysis Report

Sample Name: ZB-GL - Average
Sample Source & type:
Sample bulk lot ref:
SOP Name:
Measured by: ITU
Result Source: Averaged
Measured: 07 Eylül 2005 Çarşamba 14:19:17
Analysed: 07 Eylül 2005 Çarşamba 14:19:18

Particle Name: Default
Particle RI: 1,520
Dispersant Name: Water
Accessory Name: Hydro 2000G (A)
Absorption: 0,1
Dispersant RI: 1,330
Analysis model: General purpose
Size range: 0,020 to 2000,000 μm
Weighted Residual: 1,298 %
Sensitivity: Normal
Obscuration: 14,15 %
Result Emulation: Off
Concentration: 0,0133 %Vol
Span : 2,087
Uniformity: 0,635
Result units: Volume
Specific Surface Area: 1,4 m^2/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 4,276 μm
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 12,277 μm

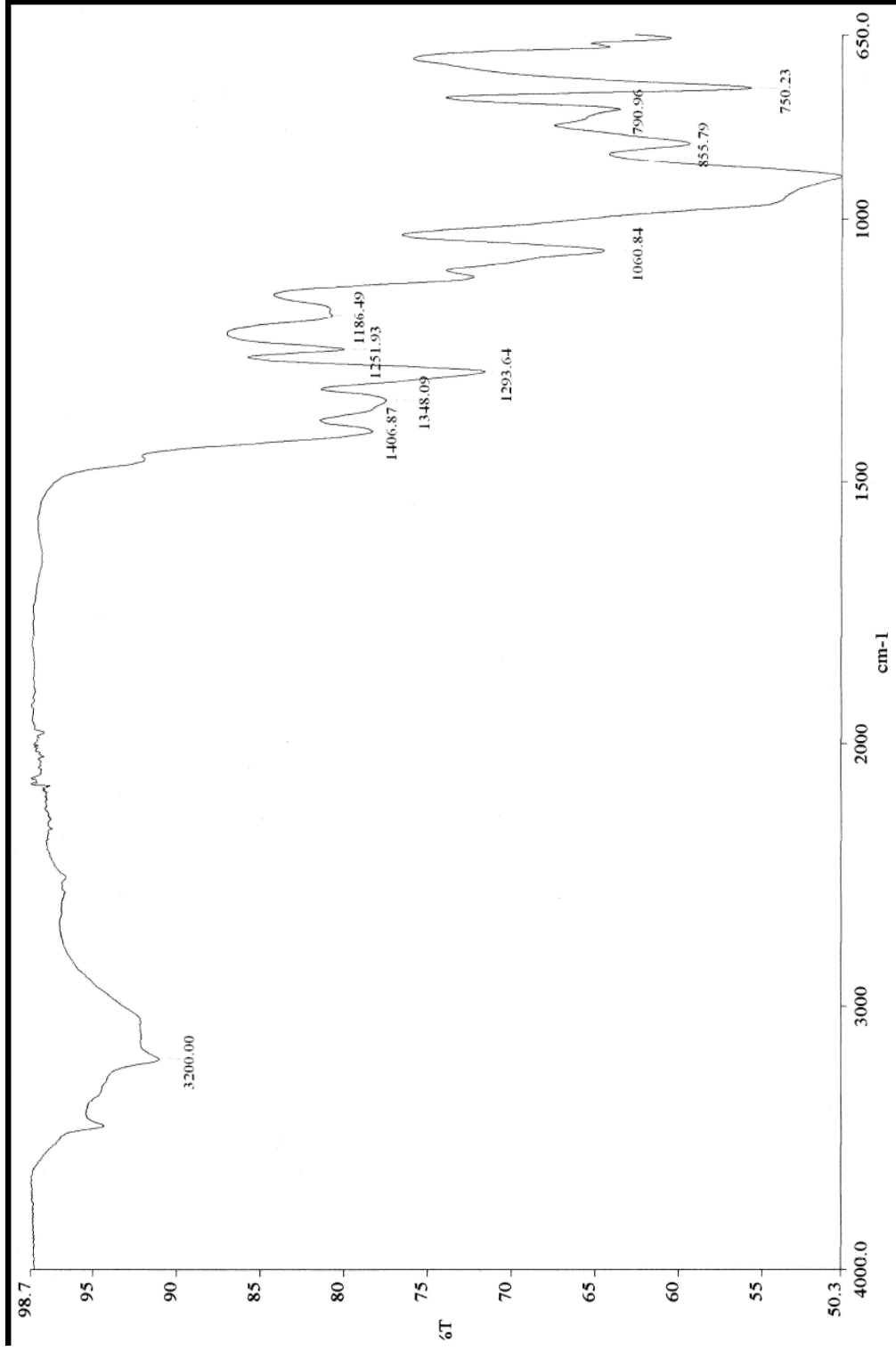
d(0.1): 2,265 μm **d(0.5):** 10,491 μm **d(0.9):** 24,164 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	0,60	11,482	7,67	120,226	0,00	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,50	13,183	7,46	136,038	0,00	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	0,46	15,136	6,94	156,489	0,00	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	0,49	17,378	6,13	181,970	0,00	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,00	1,905	0,59	19,953	5,14	208,930	0,00	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,00	2,188	0,74	22,909	4,07	239,883	0,00	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,00	2,512	0,97	26,303	3,02	275,423	0,00	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,02	2,884	1,29	30,200	2,08	316,228	0,00	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,17	3,311	1,73	34,674	1,32	363,078	0,00	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,48	3,802	2,29	39,811	0,76	416,869	0,00	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,74	4,365	2,99	45,709	0,38	478,630	0,00	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,95	5,012	3,80	52,481	0,07	549,541	0,00	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	1,07	5,754	4,69	60,256	0,00	630,957	0,00	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	1,09	6,607	5,58	69,183	0,00	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	1,03	7,586	6,42	79,433	0,00	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	0,90	8,710	7,10	91,201	0,00	954,963	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	0,74	10,000	7,54	104,713	0,00	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,096		11,482		120,226		1258,925			

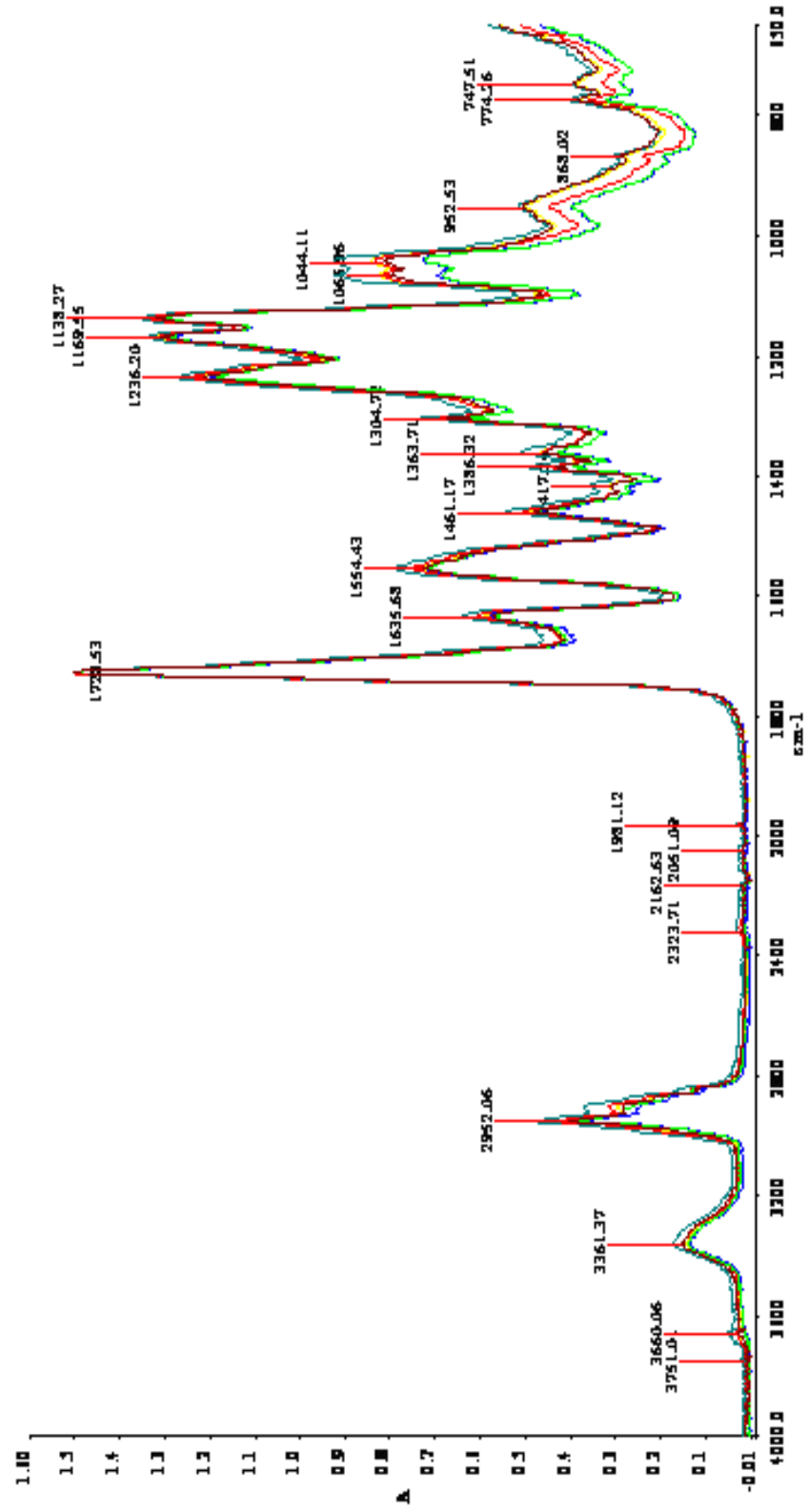
Operator notes:

Şekil A.1: Çinko boratın Tanecik Boyut Analizi

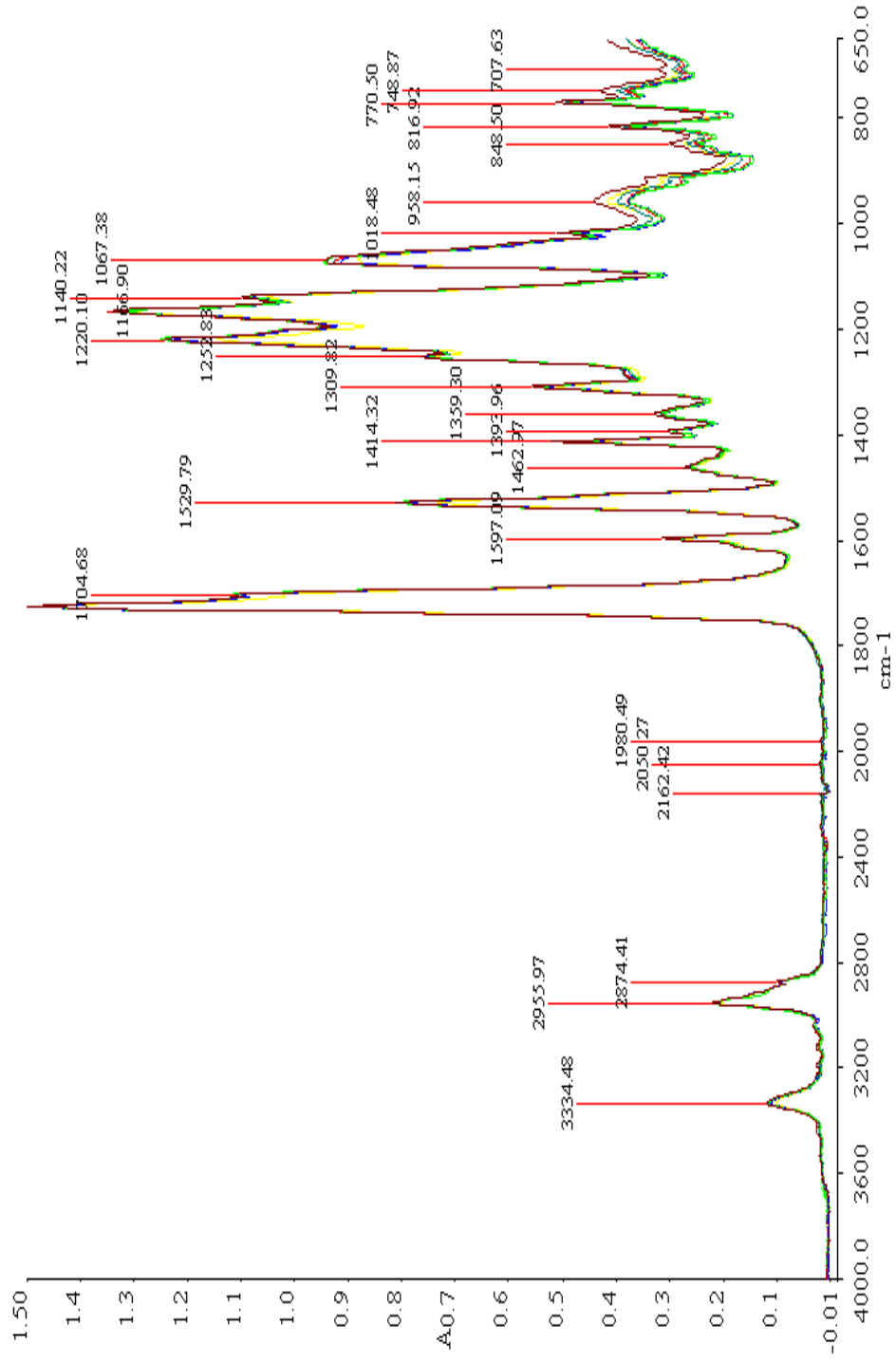


c:\pel_data\spectra\zb-2.sp

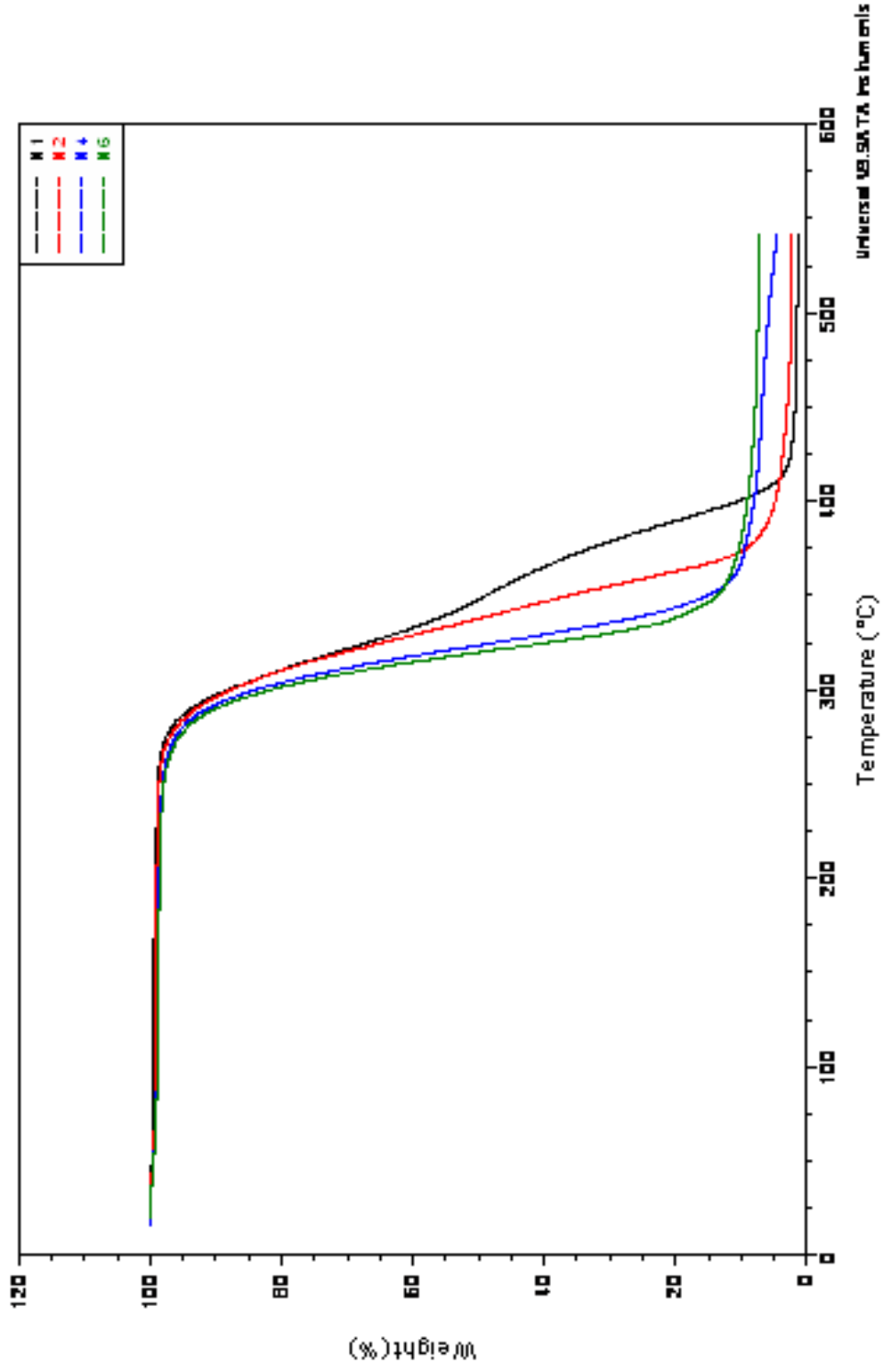
Şekil A.2: Çinko boratın IR Spektrumu



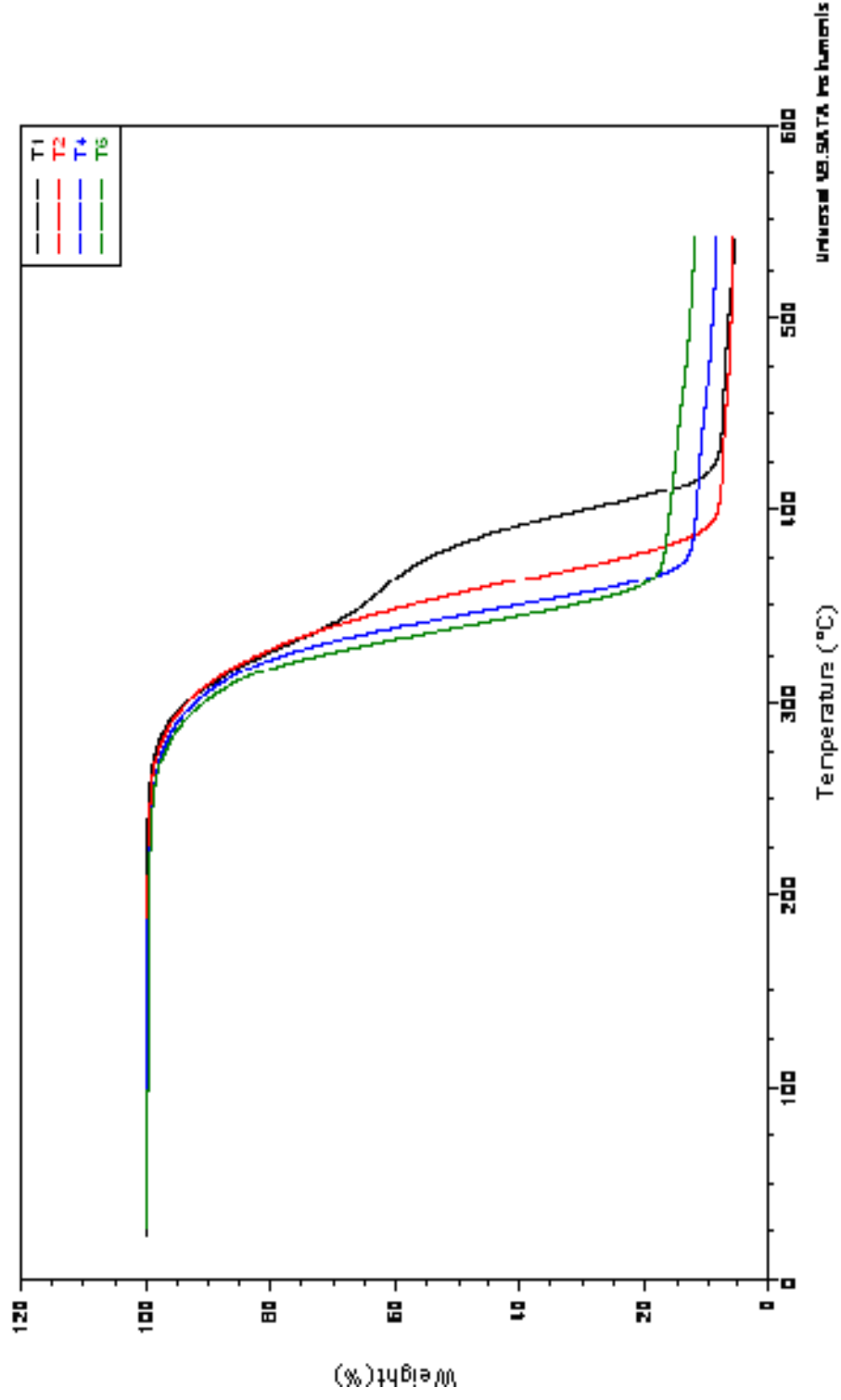
Şekil A.3: Çinko borat Katkılı Alifatik Poliüretan Filmlerin IR Spektrumu



Şekil A.4: Çinko borat Katkılı Aromatik Poliüretan Filmlerin IR spektrumu



Şekil A.5: Alifatik Poliüretan Kompozitlerin TGA Grafiği



Şekil A.6: Aromatik Poliüretan Kompozitlerin TGA Grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Başar Yıldız 1980 yılında İstanbul’da dünyaya geldi. Orta öğrenimini Ataköy Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1998 yılında İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü’ne girdi ve 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği yüksek lisans programına başladı.