

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANMA GECİKMELİ POLİAKRİLONİTRİL POLİMER VE ELYAFLARI
ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EYLÜL 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANMA GECİKMELİ POLİAKRİLONİTRİL POLİMER VE ELYAFLARI
ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

**Mustafa YILMAZ
(509902010)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet AKAR

EYLÜL 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509902010 numaralı Doktora Öğrencisi Mustafa YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YANMA GECİKMELİ POLİAKRİLONİTRİL POLİMER VE ELYAFLARI ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet AKAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 31 Ağustos 2020
Savunma Tarihi : 30 Eylül 2020





Sevgili anneme, babama ve aileme,



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde özveri ile bana her yönden yardım eden Prof. Dr. Ahmet AKAR'a, laboratuvar imkanları yaratan Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN'a bana yol gösteren ve laboratuvar olanaklarını sağlayan Prof.Dr. Tarık EREN'e ve PEGDA-ALd monomerinin sentezlenmesinde özverili çalışarak yardımcı olan N. Ceren SÜER'e candan teşekkür ederim. Laboratuvar imkanlarını cömertçe açan Sn. Doç.Dr. Nesrin KÖKEN'e laboratuvar çalışmalarında destek veren tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Nagehan İLMAN ve eşi Ercan İLMAN'a, Hande AÇIKALIN'a laboratuvarındaki yardımlarından dolayı teşekkür ediyorum. İsimlerini unutarak onları istemeden üzmemek için aynı laboratuvar imkanlarını paylaştığımız yüksek lisans öğrencilerimize ve arkadaşlarına toplu olarak gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yardımlarını esirgemeyen İ.T.Ü. Gümüşsuyu TEMAG'ta çalışan arkadaşlara ve yöneticilerine gönülden teşekkür ederim.

TGA, FTIR analizlerinin yapılmasında, FLOKSER'deki imkanlarını bana tereddütsüz açan TÜKEK Ailesi'ne ve çalışanlarında Başer YILDIZ ve Yusuf YİVLİK'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Nano elyaf çekiminde imkanlarını sonuna kadar açan INOVENSO Şirketine ve çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Laboratuvara gerekli sarf malzemeleri ve alet edevat temin eden, gerekli kurulum ve tamirat işlerinde gayretini esirgemeyen sevgili Feridun KERMAN'a teşekkür ederim. Techizat ve malzeme üzerinde gerekli tadilatı yapan özellikle çeşitli filtreleri bedelsiz temin eden sevgili Doğan GÜRBÜZ'e ve pilot boyutunda laboratuvar ekipmanlarını özveri ile imal eden Rasim DOĞRU'ya teşekkür ederim.

Tez kitabının hazırlanması sırasında bana özverili yardımlarından dolayı Selen SAVAŞERİ ve Elif AKŞİT'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda, maddi manevi yardımda bulunan, gereken kimyasalların temininde her türlü çabayı sarfeden ağabeyim Mahmut YILMAZ'a, ailesine ve sevgili Burak ŞAHİN'e çok teşekkür ediyorum.

Son olarakta çalışmalarımıda beni her yönden destekleyen, beni her yönden rahatlatan, desteğini hiç eksik etmeyen sevgili eşim Nebahat YILMAZ'a, gereken kimyasalların kaynaklarından temininde gayretini esirgemeyen oğlum K. Tanın YILMAZ'a ve sevgili eşi Merve ÖZER YILMAZ'a gönülden teşekkür ederim. Tez yazım esnasında bana fikirleri ile farklı yollar teklif eden sevgili kızım Işıl Gülin YILMAZ POSOKHOW'a teşekkür ederim.

Mayıs 2020

Mustafa YILMAZ
Kimya Y.Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. TEORİK KISIM	1
1.1 Tarihçe ve Amaç	1
1.2 Yangın İle İlgili İstatistikler ve Yangına Tedbir Alma İhtiyacı.	3
1.3 Yangın İle İlgili Temel Bilgiler, Yangın ve Yanma Mekanizması	4
1.4 Polimerik Maddelerin ve Polimerik Maddelerden Yapılan Eşyaların Yanma ve Yanmazlıkları.	8
1.5 Yanma Geciktiriciler	11
1.5.1 İnorganik yanma geciktiriciler	14
1.5.2 Halojenli yanma geciktiriciler	14
1.5.3 Azot (N) esaslı yanma geciktiriciler	16
1.5.4 Yanma geciktirici'lerin, "katkı maddeleri" grubunda sınıflandırılanlar ...	16
1.5.5 Fosfor ve fosfor bazlı yanma geciktiriciler	16
1.6 Doğal Ve Yapay Polimerlerde Yanmazlık İçin Yanma Geciktiriciler Ve Yanma Geciktirme Yaklaşımları	24
1.6.1 Doğal polimerden selülozik elyaflarda yanma direnci	26
1.6.2 Yapay elyaflardan polyester'in yanma direnci	27
1.6.3 Nylon elyaflarda yanma direnci	27
1.6.4 Yapay elyaflardan akrilik elyaflarda yanma direnci	28
1.6.5 Poliakrilonitril ve akrilonitril kopolimerlerinin yanma direnci özellikleri	28
1.6.6 Akrilonitril ile polimerleşecek ve yanma direnci özelliği katacak uygun komonomerlerin seçimi	30
1.7 Elyaf Üretimi Amaçlı Poliakrilonitril Kopolimerler Üretimi	32
1.7.1 Poliakrilonitril ve kopolimerlerinin laboratuvar üretimi, polimer sentezi	32
1.7.2 Poliakrilonitril ve kopolimerlerinin endüstriyel üretimi	33
1.7.3 Akrilonitrilin serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle polimerizasyonu	34
1.7.4 Akrilonitrilin endüstriyel polimerleşmesi proses detay izahatı	39
1.7.5 Poliakrilonitril kopolimerlerinden elyaf üretimi	41
1.7.6 Poliakrilonitril kopolimerlerinden elektrospın yöntemiyle nano elyaf üretimi	45
1.7.7 Nano elyaf üretimi	46

1.7.8 Nano elyaf üretimi için elektrospin elyaf çekiminde proses ana parametreleri.....	47
1.7.9 Nano elyaf üretiminde elyaf çapı ve elektrik alanı	49
1.8 Poliakrilonitril Prekürsöründen Karbon Elyaf Üretimi	51
2. DENEYSEL KISIM	63
2.1 Poliakrilonitril Sentezi.....	64
2.2 Poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) Sentezi	64
2.3 Poli(akrilonitril-ko-vinilasetat) Sentezi	65
2.4 Poli (akrilonitril-ko-vinilfosfonik asit) Sentezi	65
2.4.1 Poli (Akrilonitril-ko-vinilfosfonik asit) in organik çözücü (DMF) içinde AIBN ile polimerleştirilmesi	66
2.5 Akrilonitril Terpolimerleri.....	67
2.5.1 Akrilonitril-ko-vinilasetat-ko-vinilfosfonat terpolimer sentezi.....	67
2.5.2 Akrilonitril-ko-metilakrilat-ko-vinilfosfonik asit terpolimer sentezi	67
2.6 Alendronik Asit ve PEGDA Arasındaki Reaksiyon ile Bünyesinde Fosfor İçeren “Yeni Monomer, PEGDA-Ald” in Sentezi	68
2.7 Akrilonitril İle (PEGDA-Ald) Monomerinden [AN- (PEGDA-Ald) Kopolimerinin Sentezi.....	68
2.8 (Akrilonitril-Monomethacryloxypropylterminated-PDMSiloksan) Kopolimeri Sentezi	69
2.9 Poli (akrilonitril- -monometakriloksipropil sonlu PDMS- vinilfosfonik asit) Terpolimer Sentezi	69
2.10 Su Absorbsiyon Kapasitesinin Tespit Edilmesi	70
2.11 Viskozite Ölçümü.....	70
2.12 Nano Elyaf Üretim Deneyleri.....	71
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
3.1 Akrilonitrilden Homopoliakrilonitril Eldesindeki Bulgular ve Tartışma	73
3.2 (AN-MA) Kopolimeri ve (AN-VA) Kopolimeri.....	78
3.3 P(AN-MA-VPA) Terpolimeri Sentezi Bulguları	80
3.4 Su Absorpsiyonu, Viskozite, Yanma Özellikleri Deneyleri Ve Nano Elyaf Üretimi.....	89
3.4.1 Su absorpsiyonu	89
3.4.2 Spesifik viskozite	90
3.4.3 Nano elyaf üretimi.....	92
3.5 Poli(akrilonitril-ran-(MCR-PDMS)-ran-vinilfosfonik asit) Terpolimerleri.	97
3.6 Alendoronat İçeren Monomer Sentezi ve Sentezlenen Monomerin Akrilonitril ile Kopolimerleştirilmesi.....	107
3.6.1 Alendoronat içeren vinil monomer sentezi	107
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	121
4.1 Sonuçlar	121
4.2 Öneriler.....	125
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	137

KISALTMALAR

VPA	: Vinil fosfonik asit
VA	: Vinil asetat
TPP	: Trifenil fosfat, triphenyl phosphate
THR	: Toplam salınan ısı enerjisi, Total Heat Release
THPS	: tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulphate
THF	: Tetra hidro furan
TEMED	: Tetra metil etilen diamin
TEHP	: Tris(tris(2-ethylhexyl)phosphate
TDCP	: tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate
TCPP	: tris(2-chloroisopropyl)phosphate
TCP	: tricresyl phosphate
TBP	: tributyl phosphate
TBEP	: tris(2-butoxyethyl)phosphate
TBBPA	: TetrabromobisphenolA
RAFT	: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
PEGDA	: Polietilen diakrilat
PEGDA-Ald	: Polietilen diakrilat alendronik asit
PDMS	: Polidimetil sülfoksan
PDI	: Poly dispersity Index, Mw/Mn dağılım indeksi
PANOX	: Partially oxidized poliakrilonitril, Kısmi okside poliakrilonitril
OPEX	: Operaring expenses, İşletme giderleri
NMR	: Nuclear magnetic resonance
NFPA	: National Fire Protection Association
NaSCN	: Soyum tiyosiyanat
MMA	: Metilmetakrilat
MCR-PDMS	: Metakriloksipropil sonlanmalı polidimetil sülfoksit
MBS	: Sodyum metabisülfid
MA	: Metil akrilat
IA	: İtakonik asit
FTIR	: Fourier-transform infrared spectroscopy

DOPO	: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthrene-10-oxide.
DMSO	: Dimetil süfoksit
DMP	: Dimetilfosfat
DMF	: Dimetil formamit
DMAP	: Dimetilamino piridin
DMAC	: Dimetilasetamit
DEHMP	: Dietil(hidroksimetil) fosfonat
DEHEP	: Dietil(1-hidroksietil) fosfonat
DEAMP	: Dietil(akriloloksietil) fosfonat
DE1AEP	: (1-akriloloksietil) fosfonat
D2O	: Dötöryum oksit
CTIF	: International Association of Fire and Rescue Service
CAPEX	: Capital expenses, Yatırım maliyeti
ATRP	: Atom-Transfer_Radical Polymeriztion
AN	: Akrilonitril
AMPS	: Amonyum persülfat
ALd	: Alendronik asit
AA	: Akrilik asit
HB-EN	: Yatay yanma için Avrupa Birliği Normu
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
OXPAN/PANOX	: Okside poliakrilonitril
ENRJİ (FLUX) AKISI	: Birim yüzeye enerji transferi hızı, J/m ² .sn.
AES	: Atomik emisyon spektrumu
TBBA	: Tetrabrom bis fenol A

SEMBOLLER

η_{sp}	: Spesifik Vizkozite
$[\eta]$	: Intrinsik vizkozite
M_w	: Ağırlıkça ortalama Molekül ağırlığı
M_n	: Sayıca ortalama Molekül ağırlığı
PDI	: Polidispersite indeksi
f	: Kesir faktörü(<1)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
k_i	: Başlatıcı radikal oluşum denge sabiti
k_p	: Polimer zincirinin büyüme sabiti
k_t	: Polimer radikallerinin sonlanma sabiti
ρ	: yoğunluk, kg/m ³
c	: Özgül ısınma ısısı, Joule/kg x °K
λ	: Isı iletim katsayısı, Watt /m x °K
v	: Kinetik zincir boyu, $(k_p^2[M]^2)/(2k_t.R_p)$
A°	: Birim uzunluk, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
m	: Metre, birim uzunluk
m'	: Kg, birim kütle



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Madde-malzeme ve eşyaların yanabilirlik parametreleri tablosu.....	12
Çizelge 1.2 : Euroclasse eşyaların yanmazlık sınıflandırılması.	12
Çizelge 1.3 : Yanma geciktiricilerin etki yollarının şematik gösterimi.	13
Çizelge 1.4 : Yanma geciktiricilerin kimyasal yapıları açısından yaygın kabul gören gruplandırılması.	14
Çizelge 1.5 : Yanma geciktiricilerin avrupa ve dünya ekonomisindeki yeri.....	16
Çizelge 1.6 : Fosforun “ (C);(N);(S)” atomları ile yaptığı bağ sayısına ve fosforun aldığı değerliklere göre genel adlandırılmaları.	18
Çizelge 1.7 : Çok kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri.	25
Çizelge 1.8 : Bazı Polimerlerden yapılmış kumaşların test edilmiş bazı LOI değerleri aşağıda verilmiştir.	26
Çizelge 1.9 : Poliakrilonitril bazlı karbon elyaf prekürsör üretiminde çok kullanılan komonomerler.	52
Çizelge 1.10 : Karbon elyafların mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması.....	55
Çizelge 1.11 : Kopolimer kompozisyonlarına göre oksidasyon ve halkalı yapıya dönüş başlangıç sıcaklıkları tablosu.	60
Çizelge 3.1 : Akrilonitrilin pirolizi sırasında çıkan gazların, FTIR analizinde, bu gazların karşılığı olan fonksiyonel gruplar işaret edilmiştir (Syed ve Ahmad, 2002). Poliakrilonitrilin pirolizi sırasında sıcaklık aralıklarına göre açığa çıkan gazların fonksiyon grupları ve frekansları.	77
Çizelge 3.2 : P(AN+MA+VPA) nın sulu ortamda redoks sistemi ile polimerizasyonu ile değişik polimerler eldesi.	81
Çizelge 3.3 : ¹ H-NMR grafiğinden hesaplanan Akrilonitril mol % si(x), Metilakrilat mol % si(y), vinil fosfonik asit % si (z) değerleri ve ağırlıkça % (P) miktarı.	84
Çizelge 3.4 : Polimerlerin TGA grafiği değerleri. (Polimerler toz halinde, N ₂ atmosferi altında, 5 °C / dakika ısıtma hızı ile).....	87
Çizelge 3.5 : Sentezlenen polimerlerde (AES) ile tespit edilen C, H, N ve P değerleri.	89
Çizelge 3.6 : Terpolimerlerin su absorpsiyon özellikleri.....	89
Çizelge 3.7 : Polimerlerin laboratuarda ölçülen vizkozite değerleri.	90
Çizelge 3.8 : Polimerlerin ince filmlerinin yanma davranışlarının maksada özgü gözle görünümüne göre mukayesesi.	91
Çizelge 3.9 : AN ve (PEGDA-Ald) Reaksiyonunda oluşan kopolimerlerin ¹ H-NMR grafiği kullanılarak mol yüzdeleri hesabı tablosu. (PEGDA-Ald.2DMAP) mol ağırlığı =1032 g.mol ⁻¹	114



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İhtiyaç—Araştırma Geliştirme—Yeni ürün döngüsü.	1
Şekil 1.2 : Yangın üçgeni	4
Şekil 1.3 : Ani parlama dörtgeni (Flash-Fire Square).	5
Şekil 1.4 : Yangın dörtyüzlüsü (Fire Tetrahedron).....	5
Şekil 1.5 : Yangının yanma esnasında olan patlamalar ile uzak noktalara sıçrayışı- taşınımı-yayılımı beşgeni.....	6
Şekil 1.6 : Yangın sırasında oluşan olaylar ve yanma için gereken hususların toplu halde şematik genel gösterimi	7
Şekil 1.7 : Polimerik maddelerde üstte yanma geciktirici olmaksızın altta yanma geciktirici devrede olması halinde yanma döngüsü değişimi.	8
Şekil 1.8 : Tekstil malzemesinin yanma mekanizması şeması	9
Şekil 1.9 : Yanma geciktirici bileşiklerin genel sınıflandırma stratejisi ve uygulama yolları.	13
Şekil 1.10 : DOPO bileşiğinin kimyasal formülü.	19
Şekil 1.11 : Fosforik Asit ve türevleri kimyasal formülleri.	20
Şekil 1.12 : Akrilonitril ile polimerleşebilen ve kopolimere yanma gecikme özelliği katan iki bileşik Vinil fosfonik asit ve vinil fosfonik asit dialkil ester kimyasal formülleri.	20
Şekil 1.13 : Fosfor ve fosforlu bileşiklerin katı faz üzerinde ısı kalkanı (1) oluşturmaları sonucu yakıt ve oksijen difüzyonunun azalması	21
Şekil 1.14 : Fosforlu yanma geciktiricilerin gaz fazında ve katı fazında yanma geciktirme etkisi	23
Şekil 1.15 : Melamin siyanürat kimyasal gösterimi.	27
Şekil 1.16 : Akrilonitril ve poliakrilonitril molekülü.	28
Şekil 1.17 : 5,5 milyon ton/yıl akrilonitril tüketiminin dağılımı.	29
Şekil 1.18 : Akrilonitril tüketiminin endüstrilere göre dağılımı . Akrilamit ayrı bir dilim olarak görselleştirilmiştir.	29
Şekil 1.19 : Serbest Radikal Yoluyla Polimerizasyon Gerçekleşme Yolu Şeması ...	37
Şekil 1.20 : Akrilik kopolimer endüstriyel üretim süreci.	39
Şekil 1.21 : Devamlı akışlı karıştırıcılı yarım boru spiral ceketli ve tam ceketli akrilik polimer üretimi reaktörü.	40
Şekil 1.22 : Elyaf üretim safhaları şeması.	42
Şekil 1.23 : Polimer eriyiğinden elyaf çekimi (akrilonitril için henüz mümkün değildir); Kuru çekim ; Yaş çekim	42
Şekil 1.24 : Konvansiyonel yaş çekim elyaf üretim süreci şeması.....	43
Şekil 1.25 : Yaş çekim metodu ile akrilik elyaf üretiminde elyaf oluşumu şeması...	43
Şekil 1.26 : Akrilik elyaf oluşumunda yaş-çekim ve “dry-jet” metodları şemaları. A) konvansiyonel yaş çekim metodu, B) “air gap”/dry-jet yaş çekim metodu	44
Şekil 1.27 : “Air Gap” eğimli koagülasyon banyosu ile yaş çekim elyaf oluşumu şeması.....	44

Şekil 1.28 : Yaş çekim ile alrilik elyaf üretim hattı.	45
Şekil 1.29 : Sabit toplama kollektörlü yukarıdan aşağıya dikey elektrospinning ile nano elyaf üretimi şeması.	46
Şekil 1.30 : Dikey elektrospinning şematik yapısı; Polimer kaynağı, iğne (spinneret), elyaf toplayıcı, güç kaynağı.	47
Şekil 1.31 : Gravite yönünde elektrospinning şeması; Polimer çözeltisi, 10 ila 30 kV arasında ayarlanarak uygulanan voltaj, elyaf jeti, İğne ile toplayıcı döner silindir arasında ayarlanabilen 10-20 cm mesafe, döner toplama silindiri	47
Şekil 1.32 : Nano elyaf görünümü, büyütme (x) 10.000.	50
Şekil 1.33 : Nano elyaf görünümü, büyütme oranı 1/50.000.	51
Şekil 1.34 : Karbon Elyaf Üretimi Tesisi.	54
Şekil 1.35 : PAN(SAF) tan karbon elyaf üretimi şeması; “ Beyaz Elyaf” ın (Precursor) “ flame proof” operasyonundan geçerek karbon elyafa çevrilmiş proses etapları.....	56
Şekil 1.36 : Beyaz Elyaf’ın PAN Precursor, kısmi oksidasyon fırınına beslenişi.	57
Şekil 1.37 : Prekürsör elyafın oksidasyon fırınına besleme hattı.	57
Şekil 1.38 : Oksidasyon fırını önden görünüşü.....	58
Şekil 1.39 : Akrilonitrilin kısmi oksidasyon ile stabilizasyonu	58
Şekil 1.40 : Prekürsörün oksidasyonu. Oksidasyonun başladığının anlaşılması rengin beyazdan kahverengiye dönüşümü ile başlar.	59
Şekil 1.41 : Çok kullanılan bazı elyafların (LOI) değerleri	60
Şekil 2.1 : Monomethacryloxy propyl terminated polydimethyl siloxane monomer.	69
Şekil 3.1 : Otoakselerasyon nedeniyle metilmetakrilatın reaksiyon sıcaklığının kontrol edilememesi grafiği.	75
Şekil 3.2 : (-CN) grupları nedeniyle molekülleri arasında (H) bağları ve helisel yapı	75
Şekil 3.3 : a-) poliakrilonitril zincirinin formülü, b-) poliakrilonitril polimer zincirini helisel yapısının gösterilişi, c-) poliakrilonitril zincirinin çubuk şeklinde gösterimi	76
Şekil 3.4 : Poliakrilonitril polimer zincirinin görünümü	76
Şekil 3.5 : PAN homopolimerinin TGA ve DTG grafiği (PAN 2-11).	78
Şekil 3.6 : P(AN-MA-VPA) terpolimerinin sentez denklemi.....	81
Şekil 3.7 : Polimerlerin FTIR-ATR spektrumları (a):P(AN-MA-VPA)5, (b): P(AN-VPA)7 (c): P(AN-MA-VPA)6, d: P(AN-VPA)8.	82
Şekil 3.8 : A: P(AN-MA-VPA)5; B: P(AN-VPA)7 polimerleri ¹ H NMR Grafiği....	83
Şekil 3.9 : Poliakrilonitril kopolimerinin ısı muamelesi sırasında, fosforik asit ve fosfonatın (-CN) grubuna saldırması ve halkalaşma reaksiyonu.	85
Şekil 3.10 : a) PAN, b) P(AN-MA-VPA)6, c) P(AN-VPA)7, d) P(AN-MA-VPA) Polimerlerinin TGA eğrileri.....	86
Şekil 3.11 : a) PAN, b) P(AN-MA-VPA)6, c) P(AN-VPA)7, d) P(AN-MA-VPA) Polimerlerinin DTG eğrileri. Isıtma hızı 5 °C/dakika , N ₂ atmosferinde.	86
Şekil 3.12 : Döner silindir üzerinde toplanan PAN nano elyaf numunelerinin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 3.13 : P(AN-MA)3 Polimerinden Nano elyafların SEM görüntüsü.	93
Şekil 3.14 : P(AN96-MA2-VPA2) 4 polimeri nano elyaflarının SEM görüntüsü. ...	94
Şekil 3.15 : P(AN94: MA2: VPA4) polimerinin döner silindirde toplanan nano elyafların SEM görüntüsü.	94
Şekil 3.16 : P(AN-MA-IA)’nın FTIR grafiği.	95

Şekil 3.17 : P(AN-IA-VPA) Terpolimerin FTIR spektrumu (AN85:IA2: VPA13).	95
Şekil 3.18 : P(AN-MA-IA) TerpolimerinTGA grafiği.	96
Şekil 3.19 : (AN-85: IA-2:VPA-13) kompozisyonundaki ter polimerin TGA'sı.....	96
Şekil 3.20 : (Si) içeren (Mono Methacryloxypropyl Terminated Polydimethylsiloxanes (MCR-PDMS)] kimyasal formülü.....	97
Şekil 3.21 : P(AN-MCR-PDMS- VPA) terpolimeri sentez reaksiyonu.	98
Şekil 3.22 : P(AN-99.975: MCR-PDMS-0.025) kopolimerin FTIR spektrumu.	99
Şekil 3.23 : P(AN- MCR-PDMS) kopolimerin FTIR spektrumu (AN-95: MCR-PDMS-5).....	99
Şekil 3.24 : P(AN--MCR-PDMS-VPA) terpolimerin FTIR spektrumu (99,975AN0,025 MCR-PDMS).....	100
Şekil 3.25 : P(AN-89.2: MCR-PDMS-7.5:VPA-3.3) terpolimerin FTIR spektrumu (9,8gAN-2,52gMCR-PDMS -1,1g VPA).	100
Şekil 3.26 : P(AN98:MCR-PDMS-2: VPA-0) polimerinin FTIR grafiği.	101
Şekil 3.27 : ¹ H-NMR, terpolimer P(AN-92:MCR-PDMS -2: VPA-6)grafiği.	101
Şekil 3.28 : ¹ H-NMR, terpolimer P(AN ₉₄ : MRCPDMS ₂ : VPA ₄) grafiği.	102
Şekil 3.29 : ¹ H-NMR, terpolimer P(AN-96:MCR-PDMS-2: VPA-2) grafiği.	102
Şekil 3.30 : Sentezlenen PAN homopolimerinin TGA ve DTG grafiği (PAN 2-11).	103
Şekil 3.31 : P(95AN-95: MCR- PDMS-5: VPA -0) polimerinin TGA ve DTG grafiği.	103
Şekil 3.32 : P(AN-98-75: MCR-PDMS-0.25: VPA-1) terpolimerinin TGA ve DTG grafiği. Isıtma hızı; 5 C/min).	104
Şekil 3.33 : Ter polimer P(AN-89.2 : PDMS-7.5 : VPA-3.3) terpolimerinin TGA ve DTG grafiği. Isıtma hızı (5 C/min).	104
Şekil 3.34 : P(AN-92; MCR-PDMS-2: VPA-6) terpolimerinin SEM grafiği.	105
Şekil 3.35 : P(AN-92: MRC-PDMS-2: VPA-2) terpolimerinin sem grafiği.	105
Şekil 3.36 : (AN96:2MCR-PDMS:2VPA) kompozisyonundaki terpolimerin SEM grafiği.....	106
Şekil 3.37 : P (AN-93:MCR-PDMS-3: VPA-3) terpolimeri SEM grafiği.	106
Şekil 3.38 : (4-amino-1-hydroxy-1-phosphonobutyl phosphonic acid).	107
Şekil 3.39 : [(PEGDA-Ald)] monomeri sentez reaksiyonu.	107
Şekil 3.40 : Sodyum alendronat'ın FTIR spektrumu.	108
Şekil 3.41 : PEGDA ₅₇₅ bileşiğinin FTIR spektrumu.	109
Şekil 3.42 : PEGDA-Ald monomer'in FTIR grafiği.	109
Şekil 3.43 : Üç sulu sodyum alandronat; (2): PEGDA-575; (3): PEGDA-Ald monomer FTIR grafiği.	110
Şekil 3.44 : PEGDA nın ¹ H-NMR grafiği.	111
Şekil 3.45 : (PEGDA-Ald) Monomerinin ¹ H-NMR spektrumu.	112
Şekil 3.46 : PEGDA-Ald monomerinin ¹³ C-NMR ve d ³¹ P-NMR spektrumu.	112
Şekil 3.47 : (PEGDA-Ald) Monomerinin N ₂ atmosferi altında,10 °C/ dakika ısıtma hızı ile elde edilen TGA/DTG grafiği.	113
Şekil 3.48 : P[AN-(PEGDA-Ald)] kopolimerinin sentez reaksiyonu genel denklemi.	113
Şekil 3.49 : 1) (PAN) Homopolimer ; 2) Kopolimer 28.; 3) kopolimer 37 ATR-FTIR spektrumu.....	114
Şekil 3.50 : Kopolimer 28 ve kopolimer 37'nin DMSO-d ₆ içinde ¹ H-NMR spektrumu.	116
Şekil 3.51 : P(Akrilonitril- PEGDA-Ald) kopolimerinin DMSO-d ₆ daki ³¹ P-NMR spektrumu. A: kopolimer 28.; B: kopolimer 37.....	117

Şekil 3.52 : Polimerlerin azot atmosferi altında termogravimetrik analizleri.....	118
Şekil 3.53 : PAN, P(AN-MA), Kopolimer 28 ve kopolimer 37 DTG ve TGA grafikleri.	119
.....	119



YANMA GECİKMELİ POLİAKRİLONİTRİL POLİMER VE ELYAFLARI ÜRETİMİ

ÖZET

Poliakrilonitril polimerleri, akrilonitril ve komonomerlerinden sentezlenmiş çok amaçlı çok kullanışlı polimerlerdir.

Akrilonitril birçok farklı reaksiyonlar gösterir. Bu reaksiyonlardan en önemlileri, polimerler ve kopolimerlerin oluşturduğu polimerizasyon reaksiyonlardır. Akrilik bazlı polimer ve kopolimerler farklı geniş kullanım alanına sahiptir.

Ancak akrilik elyafların yararları yanı sıra bazı dezavantajları da vardır ve “kolay alev alma” özelliği bu dezavantajların başında gelir.

Bu çalışmada poliakrilonitril bazlı polimerlerin dezavantajlarını gidermeye yönelik olarak polimerin maddenin kimyasal yapısında değişiklik yapmak yolu seçilmiştir.

Çalışmada, amaçlardan birisi, akrilonitril esaslı kopolimerlere akrilik olmanın getirdiği avantajları kaybetmeden geç tutuşma, yanma gecikmeli, özellikleri kazandıracak polimerizasyon reçeteleri üretmek ve reçetelere uygun üretim süreci bulmaktır.

Bir diğer amaç ise, optimize edilen reçeteler ve metodlar ile üretilen bu polimerlerden çok amaçlı nano elyaf üretmektir.

Araştırmanın faydası; yangında olası can ve mal kaybını en aza indirmek ve yangına karşı güvenliği artırmaktır.

Çalışmanın potansiyel faydaları arasında, sentezlenen monomerin sağlık endüstrisine etkin madde taşıyıcı olma potansiyeli ve poliakrilonitrillerin membran üretiminde kullanılması vardır.

konunun bütünselliği içerisinde önce;

- yangının sebep olduğu kayıplar ve çalışmaya olan “ihtiyaç” anlatılmıştır yangın ve yanma mekanizması üzerinde durulmuş ve sonra,
- yanma geciktiricilerle ilgili bilgilere yanma geciktiricilerin etki mekanizmaları, anlatılıp yakın zamandaki gelişmelere yer verilmiştir.
- literatürdeki bu alanlardaki yakın geçmişteki bilgiler sonrası, deneysel çalışmalarda homopoliakrilonitrilin, kolimerlerin sentez çalışmaları ve nano elyaf üretimi anlatılmıştır.
- karakterizasyon çalışmaları, ve karakterizasyon sırasındaki bulgulara işaret edilmiştir.
- bulguların irdelenmesi ve değerlendirmesinden sonra,
- sonuçlar ve öneriler anlatılmıştır.

Araştırmada planlanan çalışma adımlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

Polimerler sentezlendikten sonra “iyileştirmeler” piyasadaki polimerlerle kıyaslanmıştır. polimerlerin tasarlanmasında;

- Uygulama alanı ihtiyaçları tespiti ve uygulama alanına uygun malzeme özelliklerinin tespiti,
- Proses edilme / işlenme şartlarını belirleme,
- Makromoleküler yapıyı tanımlama sonrasında polimerin sentezlenmesi tasarımına geçmek.

yolu takip edilmiştir.

Deneylerde aynı anda genellikle tek değişken değiştirme ve deney tasarımında tam faktör tasarımı dikkate alınmıştır.

Sentezlenen polimer ve nano elyaflar, FT-IR, NMR, (ICP-OES) analizleri ile, yanma davranışları ise TGA ve yakma testleri ile karakterize edilmiştir. Kıyaslamalar ve polimer özelliklerindeki gelişmeler aşağıdaki adımlar ile takip edilmiştir.

- Piyasadan ticari elyaflar temin edilmiştir,
- Laboratuarda aşağıdaki polimerler sentezlenmiştir;
 - Homopoliakrilonitril,
 - Akrlonitril kopolimerleri;
 - P(AN-VA) ; P(AN-MA) ; P(AN-VPA) ; P(AN-(PEGDA-Ald)); P(AN-(MCR-PDMS)).
 - Akrlonitril terpolimerleri;
 - P(AN-MA-IA); P(AN-MA-VPA); P(AN-MA-(MCR-PDMS)); P(AN-MA-(MCR-PDMS)).

Elde edilen polimerler ;

- Vizkozite yöntemiyle molekül ağırlıkları tayinine,
- FTIR, NMR ve elemental analizlerle yapısal karakterizasyon analizlerine,
- Su absorpsiyonu ile fonksiyonel grupların teşekkülü tespitine,
- Yakma testleriyle yanma davranışların gözlemlenmesi ve ölçülmesi testlerine

tabi tutulmuştur.

Daha sonra polimerler, DMF içerisinde uygun konsantrasyonlarda çözülerek nano elyaflar üretilmiştir.

Belli elementler ve bu belli elementleri içeren bileşiklerin polimerlere yanma direnci kattığı bilinmektedir. çalışmada (fosfor-azot-si)elementleri bileşikleri üzerinde durulmuştur.

Çevre ve insan sağlığı dikkate alınarak fosforlu ve halojensiz komonomerler üzerinde durulmuş, bünyesinde hem azot hemde iki fosfor bulunduran özgün PEGDA-Ald monomeri ilk kez sentezlenmiştir. PEGDA-Ald monomerinden ilk kez P(AN-PEGDA-Ald) kopolimeri sentezlenmiştir.

NMR ve ICP-OES ile de fosforun, sentezlenen [AN-(PEGDA-Ald)] polimerinin yapısına girdiği gösterilmiştir. Polimerdeki fosfor miktarı, ICP-OES elemental analiz ve ^1H -NMR ile tespit edilmiştir.

P(AN-VPA) kopolimerizasyonu değişik reçetelerle gerçekleştirilmiştir. Reçetelerde reaksiyona girdilerdeki fosforlu monomer miktarının— %1.5-%4 arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Polimerde akrilik elyaf özelliklerini bozmaksızın yanmazlık değeri yaratacak fosfor miktarının ise %1-2 arasında olmasının yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Reaksiyon girdilerindeki (VPA) miktarının ağırlıkça % 6 yı geçmesi durumunda polimer bünyesine giren fosfor miktarının giderek azaldığı tespit edilmiştir.

P(AN-VPA) polimerizasyonunda sulu ortamda fosfor demir iyonları ile reaksiyona girdiğinden ve muhtemelen radikalleri bağladığından polimerin molekül ağırlığını ve polimere dönüşüm verimini düşürmektedir. Riskleri en aza indirmek için, fosforik asidin ortamda olduğu reaksiyonlarda (Fe^{++}) iyonu taşıyan FeSO_4 kullanılmamıştır. P(AN-VPA) ve P(AN-MA-VPA) polimerlerinde fosforun, P(AN)'ın ısı davranışlarını değiştirdiği ve P(AN)'ın halkalı yapıya geçişini tetiklediği tespit edilmiştir.

Sentezlenen polimerlerden elektrospon tekniğiyle nano elyaflar üretilmiştir.

Yanma direnci özelliğini etkileyen ve (Si) içeren P[AN-(MCR-PDMS)] kopolimeri ve P((AN-(MCR-PDMS)-MA)) terpolimeri de aynı yöntemlerle karakterize edilmişlerdir.

Varılan sonuçların öne çıkanları aşağıdaki gibi yazılabilir.

- Polimer bünyesindeki çok az miktar (VPA) polimere yanmazlık katmaktadır.
- (MA) polimerin yanma direnci artırımına destek olmaktadır.
- (VPA) içeren kopolimer ve terpolimerlerden nanoelyaf çekilebilmektedir.
- P((AN –(MCR-PDMS)-VPA) terpolimeri sentezlenebilmektedir. Polimer zincirinde silikonlu «mer»lerin de bulunduğu terpolimerden nano elyaf çekilebilmektedir.
- (PEGDA-Ald) Polietilen diakrilat ve alendronik asitten alendronik asitli monomerler sentezlenebilmektedir. Bu monomer sağlık endüstrisinde etkin madde taşıyıcı olabilecek potansiyele sahiptir.
- P(AN-(PEGDA-Ald) kopolimeri sentezlenebilmiştir. Sentezlenen kopolimerin termal dayanımının arttığı tespit edilmiştir.
- P((AN-(PEGDA-Ald)) Kopolimerinden ticari polimerlerle karıştırılarak ta nanoelyaf üretilmektedir.

Araştırmacı çalışmanın toplum ve akademi dünyasına faydalı olmasını diler.



PRODUCING FLAME RETARDANT POLYACRYLONITRILE POLYMERS AND FIBER MANUFACTURING FROM THE SAME

SUMMARY

Polyacrylonitrile polymers are very versatile multipurpose polymers that are synthesized from acrylonitrile and comonomers.

Although acrylonitrile does many different reactions, its most important reactions are polymerizations. Polyacrylonitrile copolymers have wide different application areas.

However, Along with many desirable properties, Acrylic polymers have some disadvantages that are susceptible to catch fire easily. In our communal living, utilization of polymeric materials safely and in confidence is an important need.

In this study, the modification of polymer's chain backbone was chosen as an appropriate approach to overcome the said disadvantages.

One of the objectives of the study was to develop new recipes for polymer synthesizing and process routes to impart flame retardancy, late ignition, slow burning with possible less heat release without deteriorating of good properties of acrylics.

The second objective was to manufacture nanofibers from the synthesized polymers that can be used for multipurposes in different areas, including textile industry.

The benefits of the research were ; to reduce and eliminate the loss of human life, to alleviate the damage of property and to establish safety in the society.

Among the potential benefits of the study were potential of utilization of polymers as drug carriers in the health sector, as specific ion absorber in membrane separation industry. In an holistic approach, the author, firstly explained the "sense of urgency in need of fire safety" and then, dwelled on the fire mechanisms, knowledge and data pertaining to the Flame Retardants. The impact and influence mechanisms of flame retardants were given, including recent works on subjects.

In line with the writing guidance, the flow of the work was as follows:

At the experimental section of the document;

Homopolymerization of acrylonitrile, synthesis of copolymers, terpolymers and manufacturing nanofibers by electrospinning method were explained.

Manufacturing of nanofibers from synthesized polymers and the characterization studies were done and discussed on findings.

After the elaboration of findings results and suggestions were presented.

As methodology, reverse engineering principles were applied to design the desired polymer and comparison was the tool for obtained results. To reach to the design stage, required parameters were determined at the first step. At the second step were finding the the parameters critical to the quality for processing, At the third stage , the macromolecular structures were taking into consideration. And finally the demanded

polymer were designed. The synthesized polymers were compared with the commercially available polymers.

To minimize and avoid when possible, the polymers synthesis were conducted using the same systems. i.e. the same flasks, the same equipment were used.

In design of experiment, full factor design principles were implemented.

Synthesized polymers and their nanofibers' structures were elucidated by FTIR, NMR, Elemental Analysis (ICP-OES). Burning behaviors were investigated by burning tests and TGA.

Development of properties of synthesized polymers and comparisons were done according to the following steps;

Commercial fibers were collected from the Market,

And then below listed polymers were synthesized:

Homopolyacrylonitrile,

Copolymers of acrylonitrile:

P(AN-VA); P(AN-MA);P(AN-VPA);

P(AN-(PEGDA-Ald)); P(AN-(MCR-PDMS))

Terpolymers of acrylonitrile

P(AN-MA-IA); P(AN-MA-VPA) ;

P(AN-MA-(MCR-PDMS)); P(AN-MA-(MCR-PDMS)).

The characterization of the polymer were conducted;

By using the viscosity measurement to determine the molecular weights,

By measuring water retention to observe the structural changes,

By FTIR, NMR, elemental analysis for elucidation of molecular structure

By burning visual test to understand the flame retardancy

By TGA/DTG to understand the heat stability strength and thermal behavior

At the following steps, polymer were dissolved in solvent (DMF) to prepare spinning solutions for nano fiber production.

Taking into consideration of the gathered information, firstly copolymers of acrylonitrile were synthesized before terpolymers.

Considering the safety, health and environmental constraints, the study were focused on choosing of non-halogenated phosphorus containing comonomers.

A new monomer, PEGDA-Ald was synthesized with PEGDA and Alendronic acid mono sodium salt. This new monomer was copolymerized with acrylonitrile for the first time . Synthesized polymer's structure elucidated by using FTIR-NMRs and ICP-OES. In the characterization studies it was proved that phosphorus bearing monomer (PEGDA-Ald) was added to the backbone.

Various recipes and procedures were applied for the acrylonitrile-vinyl phosphonic acid copolymerization. Depending on many factors including phosphorus chemistry and steric obstacle, reaction results were suggesting that the amount of phosphorus in the polymer must be in the range of 1.5 % to 4 % by weight. To avoid possible

deterioration of acrylic textile properties the amount of phosphorus in the polymer were to be around 1% to 2% . And this 1% to 2% will be sufficient for flame retardancy.

If the amount of phosphorus in the feeds exceeded 6% by weight, the amount of phosphorus in the polymer decreased gradually and caused poor spinnability.

When the redox systems were applied in the acrylonitrile-vinyl phosphonic acid copolymerization, it was observed that conversion of monomer to polymer ratio and molecular weight of polymer were decreasing.

During redox polymerization, if (acrylonitrile- vinyl phosphonic acid) in the aqueous media phosphorus reacted with iron ions most probably acted as a radical scavenger and resulted lower monomer-to-polymer conversion.

The undesired phenomenon can be worked out by adjusting the initiator /monomer ratio, water /monomer ratio, increasing the reaction time and feed sequences to the reaction media. However, to eliminate the said risks, it was better not to use iron ion bearing compounds in the reaction recipes.

In the study, terpolymers of acrylonitrile synthesized using a second co-monomer which contains nitrogen and or silicon moiety in addition to phosphorus compounds.

Naturally, the recipes were readjusted according to the developed knowledge.

Nano fibers were obtained from the synthesized polymers and their spinning solutions.

Silicon containing copolymers and terpolymers were produced and characterized. P(AN-(MCR-PDMS)); P(AN-(MCR-PDMS)-MA) .

The study aimed at flame retardancy for acrylic based fibers to open a wider usage areas with a lesser amount comparing to inorganics. The objective was two fold, first to find and/or synthesize an appropriate co-monomer, secondly to find a recipe for acrylic copolymer which can be electrospinnable.

The flow of the writing were structured as follows;

Information on fire and combustion mechanisms, losses due to fires

Flame retardants and flame retardancy mechanisms,

Flame retardancy of filaments-yarns-fabrics-materials,

Flame retardancy of acrylic filaments-yarns-fabrics-materials

Recent developments on flame retardancy and flame retardant acrylic fibers.

Information about the way how the experiments have been conducted, synthesizing of acrylonitrile homopolymer, copolymers, terpolymers.

Information on electrospinning and obtaining nano fibers from synthesized polymers:

Although the “Findings and discussion” and results were presented under the relevant headings, articulated obtainments can be summerized to make the grasping easier.

- A little amount of vinyl phosphonic acid improves the flame retardancy of polymers by triggering the ring formation.
- (MA) supports the flame retardancy of copolymers.
- (VPA) containing copolymers can be produced in the industry with no substantial investments.

- Nanofiber manufacturing can be achieved from (VPA) containing polymers.
- P(AN –MCR-PEGDA-VPA) terpolymers are synthesizable.
- In the copolymerization of P(AN –MCR-PEGDA-VPA), the induction time is shortening compared the relevant copolymerization reactions.
- Nanofibers can be obtained from from P(AN-MCR-PDMS) copolymers-terpolymers.
- From alendronic acid and polyethylenediacrylate (PEGDA-Ald), a suitably polymerizable monomers can be synthesized that can be exploitable in the healthcare industry.
- P(AN-(PEGDA-Ald) copolymer can be synthesized from (PEGDA-Ald) and (AN).The thermal stability of the mentioned copolymer is relatively improved.Nanofibers from the said copolymer can be obtained by blending with commercial fiber polymers.

The author wishes the study to be useful for the society and individual researchers.



1. TEORİK KISIM

1.1 Tarihçe ve Amaç

Araştırma geliştirme süreci ihtiyacı karşılamak üzere kurgulanmış bir döngü sürecidir.



Şekil 1.1 : İhtiyaç—Araştırma Geliştirme—Yeni ürün döngüsü.

Her çağda olduğu gibi çağımızda da malzeme ve malzeme geliştirme çok önemlidir. Çağın malzemeleri ise büyük oranda kompozitler olup başta yangın güvenliği olmak üzere kullanım güvenliği açısından derin araştırmaların yapılması gereken bir alandır (Hongu ve diğ, 2005).

Malzemelere yanma direnci kazandırma çalışmalarının tarihçesi oldukça eskidir.

Eski Mısırlı'ların ve Çinli'lerin ağaca sirke ve allum (aluminum sulfate and / or potassium aluminum sulfate) emdirip kuruttukları ve sonra mil (clay) ile kapladıkları bildirilmektedir. Yüzyıllar sonra Romalı'ların da aynı tekniği kullandıkları kayıtlardadır (Leikach , 2007).

Yine tarihte Mısırlı'ların evlerinin çatılarını örttükleri saz, kamış ve otları çatıya yerleştirmeden önce deniz suyu ile ıslattıkları bilinmektedir. Çatıda kuruyan malzeme üzerinde deniz suyundaki tuzlar kristalize olarak bir çeşit yüzey kaplaması yaratmaktadır (Kılınç, 2013).

Alum ve kil ile kaplama 1600 lü yılların ortalarında tiyatro perdelerinin yanmazlığını sağlamak için bütün dünyada kullanıldığı kayıtlarda yer almıştır. Ancak yanma geciktiricileri kimyasal olarak anlama çalışma çalışmalarının 1800 lü yıllarda J.L. Gaay-Lussac ile başladığı düşünülmektedir. Gay-Lussac bor ile muamele edilmiş malzemelerin yanma gecikmesi olduğunu deneylerle göstermiştir (Kılınç, 2013).

Malzemelere “yanmaya dirençli” özelliğini kazandırma çalışmaları kronolojik olarak aşağıdaki gibi gelişmiştir:

- Başlangıçta yangına dayanıklılık derecesi üzerinde durularak bitmiş eşya yada malzemeye yüzey kaplaması uygulaması ile çözüm aranmıştır.
- Dana sonra ilaveten, yanan bir malzemeyi su ile soğutma, malzemenin yüzeyini su ile örtme yaklaşımları ile yanmayı “önlemek” yerine yangın oluşuktan sonra oluşan “yangını söndürmek” ile uğraşılmıştır.

İnsanın temel ihtiyaçlar silsilesinden “Güven” den hemen sonra bir diğeri “örtünme” ihtiyacını karşılamaktır. Tekstil geliştikçe “örtünme” yaşam alanını güvenli şekilde konforlu kılma insan yaşamının ayrılmaz bir parçası olmuştur.

İstatistiklere göre yangına dayanıklı “güvenli” tekstiller endüstriyel tekstiller içerisinde en hızlı büyüyendir (Uluslararası Teknik Tekstil, nonwoven ve Tekstil takviyeli Materyeller Sempozyumu, 2007).

Yeni ihtiyaçlar doğrultusunda yeni malzemelerin gelişimi, geliştirilmesi hızla sürmektedir. Çağımızın malzemeleri ağırlıklı olarak kompozitlerdir. Kompozit malzemelerin bünyesinde ise çok önemli miktarda polimer ve plastik bulunmaktadır. Polimerlerin kullanımının devamlı artması ve birçok alanda kullanılıyor olmaları polimerlerin özelliklerinin devamlı iyileştiriliyor ve ihtiyaca uygun hale getiriliyor olmasını şart koşmaktadır. Polimerik madde ve eşyaların güvenli bir şekilde toplumun kullanımına sunulması için, yeni ihtiyaçlar doğrultusunda yangın güvenliğine yönelik standartların dikte ettiği şartları karşılayacak yanma direnci kazandırmaya yönelik araştırma-geliştirme çalışmaları devamlı artmakta ve yoğunlaşmaktadır. Güvenli kullanım açısından polimerik malzemelerin güvenlik zaafiyetlerinin giderilmesi

Çalışmaların kesintisiz yapılarmeye devam edecektir (Kiliaris ve Papaspyrides, 2014).

1.2 Yangın İle İlgili İstatistikler ve Yangına Tedbir Alma İhtiyacı.

Yanma konusunun ne kadar önemli olduğunu vurgulamak için yangına ait istatistiklerin oldukça daraltılmış bir kısmını bile vermek bile “ihtiyaç”ın ne kadar büyük olduğunu ifade etmeye yeter.

Ülkemizde TÜYAK (Türkiye Yangından Korunma ve Eğitim Vakfı) yayınlarında, aşağıdaki özete dikkat çekmiştir. Dünyada son beş yılda ortalama 3.8 Milyon yangın gerçekleşiyor (CTIF International Association of Fire and Rescue Service, 2016).

- Dünyada yılda 45.4 bin insan yangın sebebiyle ölüyor. (CTIF International Association of Fire and Rescue Service, 2016).
- Yangın ölümlerinin (¾)’ üne duman neden oluyor (Hall ve John, 2019).
- Yangın ölümlerinin %57’si yangının çıktığı zonun dışında gerçekleşiyor (Arthur, 1897).
- İtfaiyelerin % 47’si duman nedeniyle 3.5 metreden uzağını göremiyor (Arthur, 1897).
- Gelişmiş ülkeler arasından, ABD’den örnek vermek gerekirse, 2017 yılında 3400 sivil hayatını kaybetmiş, 14670 sivil yaralanmış ve 23 milyar değerinde mal kaybı yaşanmıştır (Statista).

A.B.D. de her 10 saniyede bir istenmeyen yangın yaşanmakta, her iki saatte bir, bir insan yangın nedeniyle hayatını kaybetmektedir (Georlette ve diğ, 2000).

Sonuçta söylenmek- iletilmek istenen mesaj yanma dirençli madde, malzeme ve eşyalar bir “ihtiyaç” tır ve bu ihtiyaca dönük araştırma ve gelişme çalışmalarının yapılması bir “ihtiyaç” tır.

Yanmazlık konusu, farkedileceği gibi, çok geniş bir alanı kaplayan çok geniş bir konudur. Çalışmada odaklanabilmek için, çalışma kapsamının, akrilik esaslı organik malzemelerden poliakrilonitril ve poliakrilonitril ko-polimerlerinden yapılan malzemeler olarak tanımlandığına işaret etmek yerinde olacaktır.

Dolayısı ile de akrilik esaslı polimerlerin sentezi akrilonitril ve komonomerleri, polimerler üzerlerinde yapılacak değişiklikler ve polimerlerden özellikle nano elyaf üretimi çalışmanın hedefidir.

1.3 Yangın İle İlgili Temel Bilgiler, Yangın ve Yanma Mekanizması

Yangın ile ilgili ilk araştırma çalışmalarında, “Yanmayı ve yangını durdurma” ya yönelik, olarak “Yangın Üçgeni” üzerinde durulmuş ve ağırlıklı olarak “yangın üçgeni” ndeki üç unsur dikkate alınmıştır. Yangının oluşması ve yangının devam edebilmesinin için; (Yakıt—Oksijen – Enerji /Isı kaynağı) üç unsurun aynı anda bir arada olması gerekmektedir. Bu gerçeklikten hareketle, uzun süre, yanıcı maddeyi ortamdan uzaklaştırma, yanıcı maddenin yüzeyinin örtme/ oksijen ile yanıcının irtibatının kesilmesi, enerji kaynağının ortadan kaldırılması, ortamın soğutulması yöntemleri üzerinde araştırma geliştirme yapılmıştır.



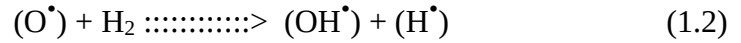
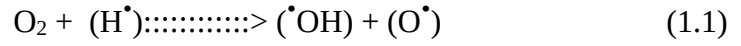
Şekil 1.2 : Yangın üçgeni (Walls ve Zweig, 2017).

Yangının sürüp gitmesi için gerekenler; (yanabilen madde-yakmayı başlatacak olan enerji-yanmanın sürmesi için gerekli oksijen)’dir. Herhangi birini ortadan kaldırdığınızda yangın devam etmez.

Daha sonraki araştırmalarda, yangının “alevlerin yayılımı” “safhası” ı ile yayıldığı fark edilmiştir. Yangının yayılmasını ve yayılma hızını kontrol eden alevlenme fazı ve alev fazı derinlemesine araştırılmış ve “alev yayılım hızı” nın ortamda oluşan radikallerin

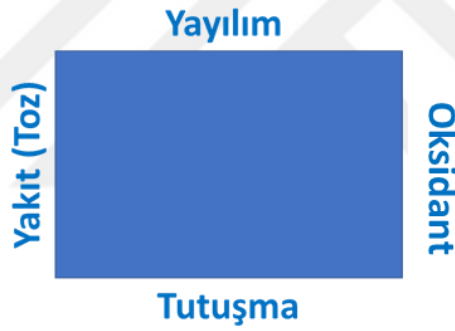
fazlalığı-azlığı ile ilgili olduğu ve “alev bölgesi” nden yanıcı maddeye enerji aktarılmasının önüne geçilmesi halinde yangının ilerlemediği anlaşılmıştır.

Alevin yayılması ortamda yanmayı ilerletecek hızlandıracak radikallerin bulunmasına bağlıdır; alev bölgesinde oluşan (H•) ve (•OH) radikalleri alevlerin yayılma hızını belirler.

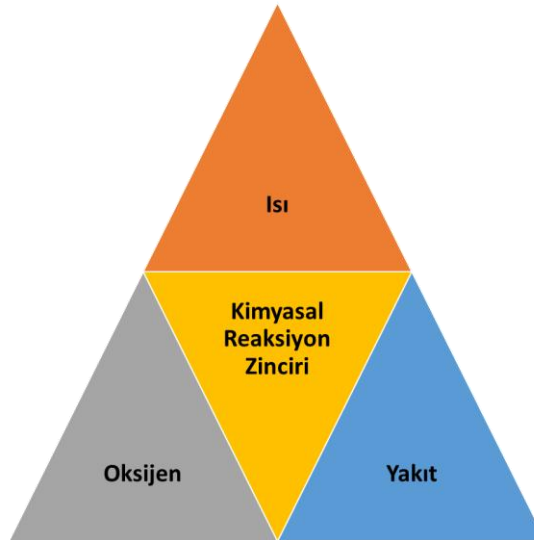


Üretilen bu bilgiler araştırmaları alev bölgesindeki radikallerin yakalanması yönüne kaydırmış ve radikal yakalayabilen (radical scavenger), ancak çevre dostu yanma geciktiriciler geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır.

Yangında dördüncü unsur olan yangının yayılımı (“Dispersion”) olayı:



Şekil 1.3 : Ani parlama dörtgeni (Flash-Fire Square).



Şekil 1.4 : Yangın dörtyüzlüsü (Fire Tetrahedron).

Yangın, alevlerin yayılımı ile devam eder-ilerler-yayılır.

Yanan maddeden gaz fazına geçen maddelerin hızla yanmasının yavaşlatılması yada önlenmesi; ortamda oluşan $\{(\text{H}^\bullet) \text{ ve } (\text{OH}^\bullet) \text{ ve } (\text{madde}^\bullet)\}$ radikallerinin tutulmasından/etkisiz hale getirilmesinden geçtiği anlaşılmıştır. Yanma zincir reaksiyonunun oluşum-ilerleme döngüsünün kırılması-kesintiye uğraması için yanma geciktiricilerin radikal tutma reaksiyonu-kabiliyeti üzerine eğilinmiştir.

Yangının yayılmasını önlemede önemli olan değişim-gelişim; “Şekil 1.3 Flash-fire square” ve “şekil 1.4 :Square-Fire Square” ‘de şematize edilerek özetlenmiştir.

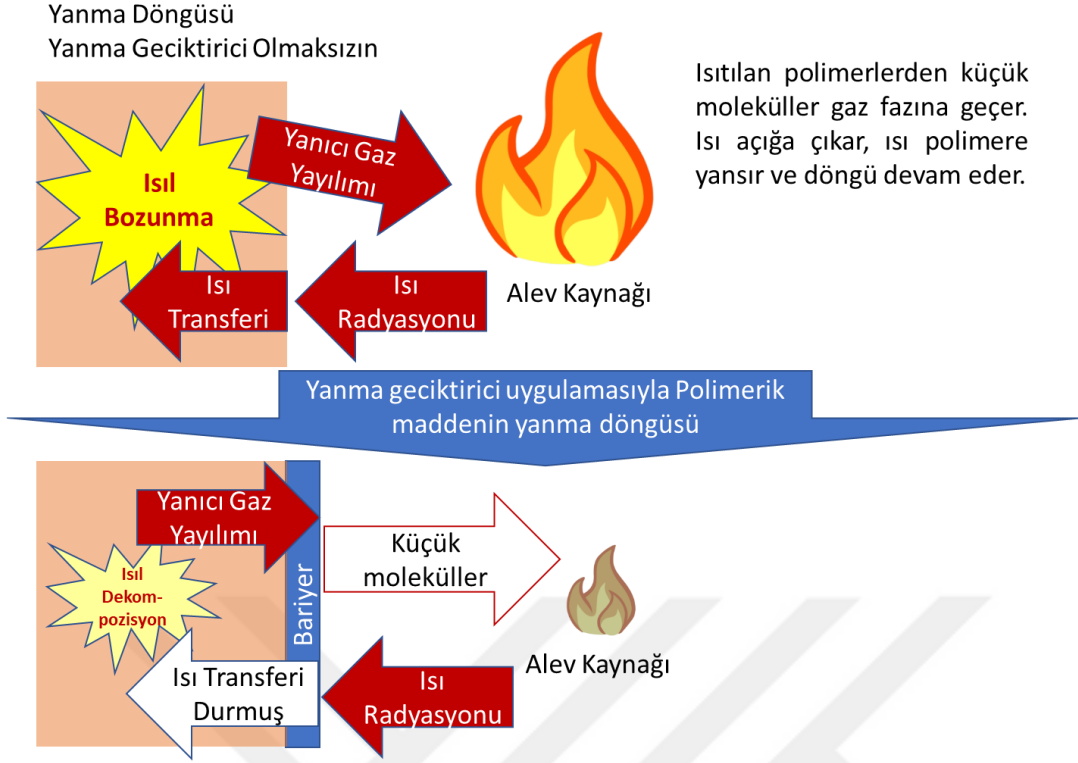
Konunun bütünlüğünde eksik kalmaması için çalışma sınırları dışında kalan aşağıdaki bilgilere de yer verilmiştir. Son yıllardaki araştırmalarda yangına beşinci olgu eklenmiştir. Yangında, beşinci olgu; “Patlama Tozu” kavramıdır. Beşinci olgu; patlama sonrasında, “sıçradığı yerde ani tutuşmaya (Flush Fire) neden olabilen” tehliktir. Yanabilen herhangi bir madde de olduğu gibi polimerik maddelerden yapılan eşyaların çabuk sönmeye önem arzedecektir. Bu hususta farklı boyutları ile ayrı bir araştırma konusu olmalıdır.

“Dust Explosion Pentagon” şeması tamamlayıcı bilgi olarak aşağıdaki gibi şematize edilmiştir:



Şekil 1.5 : Yangının yanma esnasında olan patlamalar ile uzak noktalara sıçrayışı-taşınımı-yayılımı beşgeni.

Dikkatten kaçmaması gereken bir diğer nokta ise “yanma üçgeni” yada “yanma dörtgeni” parametrelerinden herhangi birini ortadan kaldırdığınızda yangın devam etmez, ama beşinci parametre ortadan kaldırılrsa bile yanıcı madde yanmaya devam eder.



Şekil 1.7 : Polimerik maddelerde üstte yanma geciktirici olmaksızın altta yanma geciktirici devrede olması halinde yanma döngüsü değişimi.

1.4 Polimerik Maddelerin ve Polimerik Maddelerden Yapılan Eşyaların Yanma ve Yanmazlıkları.

Yanıcı madde ve malzemelerin polimer olması, elyaf – iplik olması—Kumaş olması bazı ayrıntılar dışında yanma genel mekanizması hususunda fazla farklılık göstermemektedir. Polimerik maddelerden yapılmış kumaş yada eşyaların yanma mekanizmaları yangın genel mekanizmalarına çok benzer şekilde şematize edilebilir.

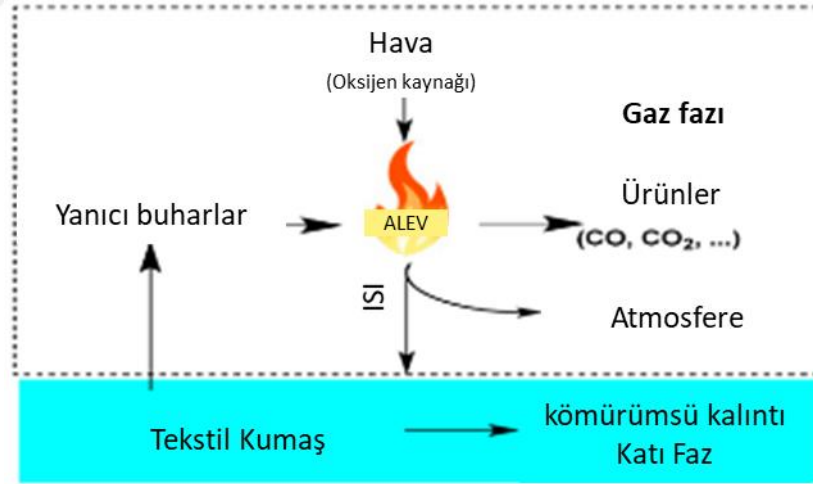
Organik polimerlerin ısı ile dekompozisyonu sırasında fiziksel ve kimyasal olaylar gerçekleşir. Katı haldeki polimerik madde göreceli olarak çok yüksek bir sıcaklıkla karşılaştığında katı madde yumuşar ve önce yarı katı-yarı sıvı hale geçer. Sonra polimerik maddenin molekül ağırlığına ve özellikle molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n)'na bağlı olarak küçük moleküllerin oluşturduğu sıvı hale geçer. Sıvı hale geçen sıvı uçucuların miktar ve sıvılaşma hızı polimerin yapısına ve uygulanmakta olan sıcaklığa bağlı olarak değişecektir. Buhar-Sıvı dengesi parametrelerinin kontrol ettiği uçucu yanıcı bileşikler gaz faza geçtiğinde oksijen ile karşılaşırlarsa yangın sıcaklığında alevli yanma reaksiyonu oluşur ve alevlerin devamını sağlar. Termodinamik olarak, uzun zincirli bir polimerik maddede küçük molekülü yeni

moleküller oluşması yerine önce uzun zincirin parçalanması daha sonra da küçük molekülü bileşiklerin meydana gelmesi daha uygun bir yoldur. Yanan polimerik maddenin yapısına bağlı olarak en zayıf bağ kırılır ve zayıf bağ (beta pozisyonundaki; çift bağlı yada üç bağlı karbondan sonraki C atomu) kırılır. Yine yanan polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak polimerik madde ya tamamen yanar yada geride bir kalıntı bırakır. Açıklamadan da anlaşılacağı gibi ısınma, katıdan sıvıya, sıvıdan gazlaşmaya, faz değişimleri gibi fiziksel değişimlerin yanısıra yanma (okside olma, başka bileşikler oluşturma...) gibi kimyasal olaylar da gerçekleşir.

Yangının ilerlemesini geciktirmek için sözü edilen bu fiziksel ve kimyasal değişimlere fiziksel ve kimyasal yollar ile müdahale edilmelidir.

Çalışmalarda seçilen yol, polimerin yapısını değiştirerek yanma direnci kazandırmak şeklindedir.

Polimerik maddedeki polimerin ısıtılma sırasında, pirolize uğramasında da gazlar, sıvı ürünler, katranımsı kıvamlı sıvı, piroliz sonrasında kalan katı kalıntı oluşur. Pirolizden çıkan gazların olduğu ortamda eğer oksijen var ise bir yanma-alevli yanma oluşur. Katı kısımda ise kırmızı renkli ışıldayan bir köz oluşur.



Şekil 1.8 : Tekstil malzemesinin yanma mekanizması şeması (Hauser ve Schindler, 2004).

Görüldüğü gibi tekstil lifinin yanma mekanizması da yanma genel mekanizması ile aynidir. Polimerden yapılmış elyafa-tekstil malzemesine ısı enerjisi verilmeye başladığında bir süre sonra katı malzeme üzerinde sıvı bir tabaka oluşmaya başlar bu sıvı kısımdan uçucu yanıcı bileşikler buharlaşarak gaz fazına geçer, alev bölgesinde bir kısmı yanmayan bir kısmı hala yanabilen gazlar oluşur. Yanabilen gazlardan yanma

esnasında gözle görünür ışıklı alevler oluşur. Açığa çıkan ısıнын bir kısmı yanacak malzemeyi ısıtmaya transfer olur, bir kısmı da atmosfere transfer olur. Ortamda yanma geciktiriciler varsa yada polimerik maddde kimyası çapraz bağlar oluşturacak durumda ise yanmaya müsait olan malzemenin yüzeyinde kömürümsü bir tabaka oluşur (Hauser ve Schindler, 2004).

Yanmanın devamı döngüsünde en önemli/kritik nokta; ortamdaki ısı enerjisinin tekstil maddesine aktarılıp - aktarıl(a)mamasıdır. (Tekstil malzemesinin yüzeyinin bir kabuk bağlayarak bu kabuk bağlayan yüzeyden yanma ortamına ilave yanıcı malzeme aktarıl(a)maması) (Kumar ve diğ, 1980). Polimerik maddelere ve malzemelere yanma direnci kazandırma; uygulanan teknoloji ve proseslere göre değişiklik göstermektedir (Horrocks, 2016).

Yanma direnci kazandırmakta teorik olarak takip edilen yollar:

- Polimer zincir yapısının değişikliğe uğratılması ve polimerin özelliklerinin değiştirilmesi
- Katkı maddeleri ile polimerik madde ve malzemelerin tutuşma sıcaklığının yükseltilerek alev alma süresinin uzatılması ve sonuçta yanıcı maddenin geç tutuşmasının sağlanması,
- Polimer ve/veya polimerden yapılmış malzemelerin yüzeylerinin yanmazlık özellikli bileşiklerle kaplanması,
- “Polimer-Elyaf-Kumaş-Malzeme” nin son işleminden sonra yanmaya karşı direnci destekleyici farklı işlemlere tabi tutulması örneğin; ısıl işleme tabi tutulması,
- Yukarıda sıralanan maddelerin birden fazlasının kombinasyonu kullanılarak sinerjik etkilerden yararlanılması.

şeklinde özetlenebilir.

Enerji kaynağından yanıcıya yanma-yakma enerjisi aktarımında, yanma ve yangının yayılmasına engel olma esnasında,

- Isı transferi,
- Kütle transferi,
- Faz değişimi
- Difüzyon

gibi kimya mühendisliği temel süreçleri hakimdir. Yangına müdahale için gerekli imkanların donatılmasında, polimerik maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ve bu temel süreçlere ait denklemlerde yangın söndürme enerjisi ihtiyacı hesaplanabilir.

Yanıcı maddenin (polimerin) yüzeyine aktarılan enerji miktarına ($E_{\text{yakıcı}}$) dersek, polimerik maddenin yüzey sıcaklığını da ($T_{\text{yüzey}}$) dersek, polimerik maddenin alev alma sıcaklığına ulaşma zamanını pratik anlamda doğruya yakın hesaplanabilir.

$$T(\text{yüzey}, ^\circ\text{C}) = [(2 \times E_{\text{yüzey}}) / ((3.1415 \times \rho \times \lambda \times k))] \times (t^{0.5}) \quad (1.3)$$

(Carslaw ve Jaeger, 1959).

$$E = \text{kW/m}^2 ; \rho = \text{kg/m}^3 ; \lambda = \text{wat/(mx } ^\circ\text{K)} ; k = \text{W/(m x } ^\circ\text{K)} \quad (1.4)$$

Denklemin türevini alarak yüzey sıcaklığının değişimi hızını ;

$$dT/dt = [(E_{\text{yüzey}})/(3.1415 \times \rho \times \lambda \times k)^{0.5}] \times (1/t^{0.5}) \quad (1.5)$$

şeklinde yazabiliriz. Yanma geciktirme ve polimerlere yanma direnci kazandırmada bu bilgiler dikkate alınarak polimer tasarımı yapılabilir.

Kütle transferi içinde bozunma polimer zincirinin parçalara ayrıldığı ve küçük moleküller olduğu varsayımı ile zamana karşı kütle kaybı denklemi oluşturulabilir.

$$d(m') / dt = (dm'_1 / dt + dm'_2 / dt + dm'_3 / dt) = -k_1 m'_1 - k_2 m'_2 + d(m'_3) / dt \quad (1.6)$$

gibi bir denklem türetilebilir. Ancak yanma olayı ve polimerlerin dekompozisyon ve depolimerizasyon reaksiyonları çok sayıda karmaşık parametreye bağlı olup bu tür hesaplamalarda çok sayıda varsayım olduğu için sadece sonuçların mertebesi ve yönünü belirlemekte yararlı olabilir.

1.5 Yanma Geciktiriciler

Yanma geciktiriciler tutuşmayı yavaşlatan, yangının oluşumunu geciktiren, ve hatta önleyen maddelerdir. Bir başka tanımlamaya göre ise; ülkeler tarafından, dünyaca oluşturulmuş yanıcılık regülasyonlarına uygun cevap veren bileşiklerdir.

Yanma ve Yanma geciktirici katkı maddeleri ile ilgili bazı tanımlar konunun takibini kolaylaştıracaktır. Konuya ilişkin tanımlardan bazıları aşağıda tablo haline getirilmiştir (Le Bras ve diğ, 1997; Nagieb ve El-Sakr, 1997).

Çizelge 1.1 : Madde-malzeme ve eşyaların yanabilirlik parametreleri tablosu.

Kavram	Kavramın tanımı	Birim
Kül miktarı	Yanma sonrası kalan inorganik maddeler dahil toplam madde miktarı	ww %
Tutuşma zamanı	Yanıcı maddenin tüm yüzeyini alevlerin sarması için geçen zaman	Saniye
Yatay yanma zamanı	Madde, malzeme veya eşyanın ısı ve alevli ısıtmaya karşı verdiği cevap	mm/dak.
Pik enerji salınım hızı	Yangın sırasında yanıcıdan ortama salınan enerjinin maksimum değeri	kW/m ²
Isı yayım hızı	Tanımlanmış bir zaman periyodunda ortalama ısı enerjisi salımı hızı	kW/m ²
Limiting oksijen index (LOI)	Havada yanmalarda yanmanın başlaması ve devam edebilmesi için yanma atmosferinde bulunması gereken oksijen miktarı	% O ₂
(CO) gazı çıkartma/üretme	m ² başına ortama yayılan (CO) miktarı	g/m ²
Duman salma hızı	Yanıcının ortalama kütle kaybı ve ortalama yanmış-sönmüş alan.	m ² /saniye

EUROCLASSE'a göre madde malzeme ve eşyaların yanma özelliği (Tutuşma süresi, ısı açığa çıkartma süresi, alev yayılım-dağılım süresi, duman çıkartma oranı...) altı (6) sınıfa ayrılmıştır.

Çizelge 1.2 : Euroclasse eşyaların yanmazlık sınıflandırılması.

No	Yanma davranışı	Sınıf
1	Yanmaya hiç katılmaz	A
2	Yanmaya çok sınırlı katılır	B
3	Yanmaya sınırlı ölçüde katılır.	C
4	Yanmaya katılır.	D
5	Yanıcı olarak kabul edilebilir.	E
6	Yanmaya karşı hiçbir direnç belirlenmemiştir.	F

Yanma geciktiriciler, kullanım amacına, kimyasal yapısına, işlevsel tasarıma ve bakış açısına göre bir çok değişik şekilde gruplanıp sınıflandırılmaktadır.

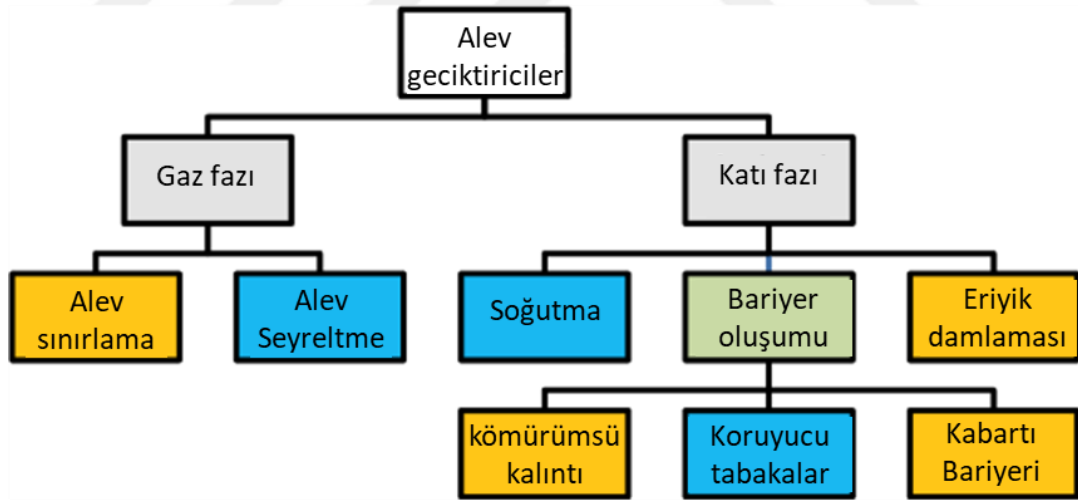
Yazarın yaklaşımı ve önerisi; yanma geciktiricileri işlevleri açısından (Katı fazdan gaz fazına geçmeyi önleyen, zorlaştıran, azaltan ve/veya yanıcı üzerinde bir kabuk bir bariyer oluşturan alev geciktiriciler + Yanıcıların alev bölgesine geçmesi halinde alev

bölgesinde alev yayılma hızını düşüren alev geciktiriciler) şeklinde iki özellikli bileşikler diye düşünmektir.

Bazı yanma geciktiriciler hem katı fazda hem de gaz fazda- ki tercih sebebidir- etkindir.(*)

Çizelge 1.3 : Yanma geciktiricilerin etki yollarının şematik gösterimi.

YANMA GECİKTİRİCİLER	
YANACAK KATIDAN ALEV FAZINA YANICI KATILIMINI AZALTAN BİLEŞİKLER	ALEV YAYILIM HIZINI DÜŞÜREN BİLEŞİKLER “ALEV GECİKTİRİCİLER”
HEM KATI HEM ALEV FAZİ SÜREÇLERİNE ETKİ EDEN BİLEŞİKLER(*)	
(*) Bazı yanma geciktiriciler her iki fazda da yanmayı geciktirme fonksiyonunu da yerine getirebilmektedir.	



Şekil 1.9 : Yanma geciktirici bileşiklerin genel sınıflandırma stratejisi ve uygulama yolları.

Yanma geciktiricileri gruplama ve sınıflandırma hususunda, genel bakış penceresinden, üç ayrı ana grupta gruplandırılması kronolojik kolaylıklar sağlamaktadır;

- İnorganik veya mineral esaslı alev geciktiriciler,

- Organik bileşikler,
- Halojenli bileşikler (Organik ve inorganik),

Alev geciktiriciler kullanım prosesinde polimerik maddelerle fiziksel olarak karıştırılabileceği gibi polimerik maddeye kimyasal yolla da bağlanabilirler. (Non-reactive, Reactive)

“Yanma geciktiriciler” kimyasal kompozisyonları bakış açısından ise, yaygın kabul görmüş 5 ana grupta gruplandırılmaktadır ve literatürde sıklıkla bu 5 grup üzerinden değerlendirilmektedir.

Çizelge 1.4 : Yanma geciktiricilerin kimyasal yapıları açısından yaygın kabul gören gruplandırılması.

YANMA GECİKTİRİCİLER
İnorganik yanma geciktiriciler
Halojenli yanma geciktiriciler
Azot esaslı yanma geciktiriciler
Yanma geciktirici katkı maddeleri
Fosfor ve fosfor esaslı yanma geciktiriciler

1.5.1 İnorganik yanma geciktiriciler

Alt grupta halojen içeren ve/veya halojen içermeyen diye ayrılan bileşiklerdir. İnorganik Yanma Geciktiriciler, sinerjik etki yaratan silisyum dioksit ve bileşiklerini de içine alır. Metal hidroksitleri, antimon bileşikleri, bor ve borlu bileşikler, çinko ve bileşikler örnekler olarak verilebilir. Yanma geciktirmekte en yaygın kullanılan bileşikler bu gruptakilerdir.

1.5.2 Halojenli yanma geciktiriciler

Bünyesinde karbon atomuna bağlı en az bir halojen bulunduran bileşiklerdir.

Halojenli yanma geciktiricilerin kimyasal olarak alt kırımlarla;

- Aromatik, (tetrabromobisphenol A (TBBPA), polybrominated diphenil ether, polybrominated phenyls...)
- Alifatik,
- Sikloalifatik, (Cycloaliphatic, hexabromocyclododecane...)
- Vinilik halojenli bileşikler,
- Halojenli aril bileşikler,

- Açıl halojenli bileşikler.

şeklinde gruplandırılmaktadır (EPA Publication U.S.Environmental Protection Agency, 2015).

Kullanım alanlarında hangi yanma geciktiricilerin kullanılacağı maddelerin yanma özelliği, tutuşma süresi, ısı açığa çıkarma süresi, alev dağılım zamanı, duman çıkarma oranı ve alevlenme oluşum süreleri dikkate alınarak belirlenir.

Halojen içeren yanma geciktiriciler halen, en değişik kullanım alanları olan yanma geciktiricilerdir. Ancak onların da insan sağlığına ve doğaya olumsuz etkileri gibi dezavantajları vardır (Levchik ve Weil, 2006).

Halojenli yanma geciktirici bileşikler teknik olarak;

- a. Brom esaslı,
- b. Klor esaslı

olarak ayrıca gruplanmış, alifatik ve aromatik hidrokarbonlardır (Arthur, 2004)

Halojenli Yanma Geciktirici bileşiklerin yangın esnasında, polimerik maddenin bozunmaya başlayacağı sıcaklıkların altında bir sıcaklıkta ortama radikal formunda halojen ya da halojenli bileşikleri verdiği bilinmektedir (Georlette ve diğ, 2000).

Yapısında halojen ihtiva eden organo halojenli yanma geciktirici bileşikler özel öneme sahiptir ve bu tür bileşikleri ayrı bir şekilde gruplayan durumlara literatürde sık rastlanır.

Polimerin bünyesine, polimer zincirine yanma geciktirici katma açısından ise; polimer ile reaksiyona giren (reaktif) ve polimer ile reaksiyona girmeyen (pasif) şeklinde sınıflandırılabilirler. Reaktif yolla, polimer zincirine “yanma geciktirme özelliği” (Reactive route) kalıcı olarak kazandırılmaktadır.

Gaz fazında aktif olan yanma geciktiriciler radikalleri yutarak (radical scavengers) alevlerin devamlılığını sürdürmesini önlerler, bazı yanma geciktiriciler ısıl bozunma reaksiyonları sırasında kimyasal yapılarına da bağlı olarak çok miktarda yanmayan gazlar açığa çıkarırlar ki bu yanmayan gazlar gaz fazındaki yanıcıların konsantrasyonunu seyreltir. Bazıları aynı zamanda ısı absorbe eden bileşikler açığa çıkarırlar ki sonucunda yanma ortamı sıcaklığı düşer (Endotermik reaksiyon).

1.5.3 Azot (N) esash yanma geciktiriciler

Bu grup (melamin ve melamin türevleri)’ni ve (amonyaklı bileşikler) i içine alır. Örn. Melamin siyanurat, melamin polifosfat. Azot içeren Yanma Geciktiriciler fosfor içeren Yanma Geciktiricilerle birlikte kullanılmaktadır.

1.5.4 Yanma geciktirici’lerin, “katkı maddeleri” grubunda sınıflandırılanlar

Bu gruptaki katkı maddeleri polimelere polimer molekülleri arasına fiziksel olarak karıştırılırlar. Son zamanlarda bilinen yanma geciktiriciler yanında yanma sırasında endotermik reaksiyon ile faz değıştiren yanma geciktiriciler de araştırmaya dahil edilmişlerdir.

Bütün bu gruplamalardaki “Yanma Geciktirici Maddeler”, polimere kimyasal reaksiyon ile bağlanan yanma geciktiriciler ve kimyasal reaksiyon olmaksızın bağlananlar diye ayrı bir biçimde de gruplandığına bir kere daha vurgu yapmak lazım gelir.

Fosfor ve fosfor içeren yanma geciktirici bileşikler yazım ve okumada kopukluk olmaksızın detay verebilmek için bilerek en son (5. Grup) olarak sıralamaya alınmıştır. Önde tutulan husus, (C-P) kovalent bağının olduğu organofosforlu bileşiklerdir.

1.5.5 Fosfor ve fosfor bazlı yanma geciktiriciler

Bünyelerinde fosfor içeren yanma geciktiricilerin kullanımı çok yaygındır.

Fosforlu yanma geciktiricilerin pazar payı 2000 li yıllar itibariyle %20 civarındadır (Hirschler, 2001).

Dünya'da ve Avrupa'da alev geciktirici tüketiminin türlere göre dağılımı tablo halinde aşağıda verilmektedir (Mureinik, 1998).

Çizelge 1.5 : Yanma geciktiricilerin avrupa ve dünya ekonomisindeki yeri.

	Avrupa x (1000) ton/yıl	Dünya tüketimi ton x(1000)
ATH	120	402
Bromlu,	44	191
Organofosforlu	59	133
Antimonlu	20	72
Klorlu	29	52
Diğer (Mg (OH ₂) vb)	16	50
TOPLAM	288	899

Yanma direnci ve yanma gecikme özelliğini iyileştiren, fosfor içeren bileşiklerin tüketiminde hacimsel/tonaj yoğunluğu inorganik fosfatlardır. Son yıllarda, ihtiyaç sonucu talep doğrultusunda fosfor içeren organofosforlu bileşiklerin kullanımı hızla artmaktadır (Mureinik, 1998).

(P) elementinin elektron dizinimi: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ şeklinde olup (+3) ve (+5) değerlik alabilen yapısı ile organik inorganik bir çok bileşikte yer alabilmektedir.

Fosforun halojenlerle yaptığı bileşiklerde, hem $(P)^{+3}$ hemde $(P)^{+5}$ yükseltgenme basamaklarında olabilmektedir. Bu nedenle fosforun halojen bileşikleri için PX_3 , PX_5 ve P_2X_5 , genel formülleri yazılabilir.

Fosforun en dayanıklı/kararlı bileşikleri (+3) değerlikli olan bileşikleridir. Ayrıca (+5) yükseltgenme basamağında olan fosfor bileşikleri ısıtıldığında (+3) değerlikli bileşiklerine dönerler. Fosfor hem inorganik hem organik birçok formda birçok bileşikler oluşturur. Fosfor oksiasitleri; (hipofosforik asit, fosforöz asit, fosforik asit.), fosfatlar, fosfonatlar, organofosfor bileşikleri gibi.

Sınıflandırmalarda, organofosforlu bileşikler için de belirgin tek bir sınıflandırma mevcut değildir, birçok açıdan farklı sınıflandırma yapılabilir.

(P—C) Bağlarının sayısına göre sınıflandırma da;

- Alkil fosfinler (RPH_2),
- Dialkil fosfinler (R_2HP)
- Trialkilfosfinler (R_3P)

Organofosforlu bileşikler, fosforun fosfinler şeklindeki yapısına göre de sınıflandırılabilirler:

- Fosfin oksitler (R_3PO),
- Fosfin sülfidler (R_3PS),
- Fosfin iminler (R_3PNR'), Metilen fosfinler ($R_3P=CR'R'$)
- Fosfonyum bileşikleri ($R_4P^{(+)} X^{(-)}$)

Bir başka sınıflandırma;

- Oksijen içeren fosforlu asitler-fosfonik asit (RPO_2H_2)
- Fosfonik asit (RPO_3H_2)

- Sülfürlü ve azotlu analog ve türevleri

şeklinde.

Organofosforik bileşiklerde (P) doğrudan (C) atomuna bağlı olabildiği gibi “C ” atomuna bağlı bir grubun içerisinde dolaylı olarak ta olabilir. (C) ile (P) arasındaki atomlar (O, S, N) olabilmektedir.

(C-P) bağı taşıyan bileşikler, oksijen atomunun fosfor atomuna doğrudan bağlı olduğu fosforik, fosfonik yada fosfinik asitlerin türevleridir.

Fosforun yaptığı bağ sayısı ve bağ yaptığı atoma göre oluşan bileşikler gösteren bir tabloyu aşağıdaki gibi yapmak mümkündür.

Çizelge 1.6 : Fosforun “ (C);(N);(S)” atomları ile yaptığı bağ sayısına ve fosforun aldığı değerliklere göre genel adlandırılmaları.

Bileşik Adı	Bağ adı	Fosforun değeri	Genel adlandırılmaları
Sadece(P-O)bağı		P(III)	Fosfitler/Organo fosfitler
		P(V)	Fosfatlar / Organo fosfatlar
(P-C) bağı bileşikler	Bir P-C bağı	P(III)	Fosfonit
		P(V)	Fosfonat
	İki P-C bağı	P(III)	Fosfonit
		P(V)	Fosfonat
	Üç P-C bağı	P(III)	Fosfin
		P(V)	Fosfin oksit
(P-N) bağı bileşikler	Bir P-N bağı	P(III)	Fosforamidit
		P(V)	Fosforamidat
	İki P-N bağı	P(III)	Fosfordiamidit
		P(V)	Fosfordiamidat
	Üç P-N bağı	P(III)	
		P(V)	Fosforamid
(P-C) ve (P-N) bağı bileşikler	Bir P-C ve bir P-N bağı	P(V)	Fosfonamidat
	bir P-N bağı ve iki P-C bağı	P(V)	Fosfonamid
	Üç P-N bağı ve bir P-C bağı	P(V)	Fosfinamid
P-S bağı Bileşikler	Bir P-S bağı	P(III)	Fosforotiyoit
		P(V)	Fosforotiyoot
	İki P-S bağı	P(III)	Fosforoditiyoit
		P(V)	Fosforoditiyoot

Organofosforlu “Yanma Geciktirici”lerin büyük bir kısmı organofosfat esterleridir.

Genel formülleri $[O=P(OR)_3]$ şeklinde gösterilebilir.

Fosforik asitin esterleri olarak düşünülebilir. Eğer organofosforlu bileşikler alt kırınlara da bölünür ise, aromatik-alifatik organofosforlar ve aromatik fosfatlar olarak gruplandırılabilir.

Aromatik organofosforlu ve Aromatik-alifatik organofosforlu bileşikler içinde bulunduğumuz zaman itibariyle en çok dikkat çeken yanma geciktirici bileşiklerdir.

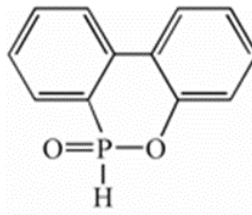
Birçok organo fosforlu bileşik vardır ve çok örnek verilebilir. Burada sadece son zamanlarda öne çıkan birkaçından örnekler vermekle yetinilecektir.

Aromatik-alifatik fosfatlı yanma geciktiricilere örnekler:İsopropil fenil fosfat, difenil fosfat, isodesildifenil fosfat ve kresil fosfat, Tris (tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP), tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP), triphenyl phosphate (TPP), tributyl phosphate (TBP), tricresyl phosphate (TCP), tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP), tris (1,3-dichloroisopropyl)phosphate (TDCP) and tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulphate (THPS) (Elzibieta ve diğ, 2014).

Son zaman çalışmalarında, akrilonitril ile polimerize de olabilen yeni yeni organofosforlu bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklere bazı örnekler:

DEAMP :((Dietilakriloloksimetil)fosfonat), DE1AEP: (1-akriloloksietil)fosfonat), DEHMP : (dietil(hidroksimetil)fosfonat, DEHEP :Dietil(1-hidroksietil) fosfonat,

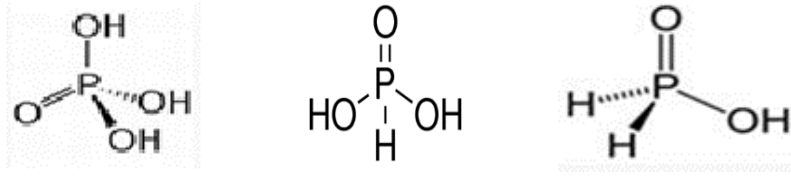
DOPO : (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthrene-10-oxide. (DOPO) Yakın zaman yanmazlık çalışmalarında öne çıkmaktadır.



Şekil 1.10 : DOPO bileşiğinin kimyasal formülü.

Fosfonatlar ve fosforik asit bileşikleri bünyelerinde $[C-PO(OH)_2]$ veya $C-PO(OR)_2$ gruplarını bulundurlar.

Fosforun asit formundaki bileşikler polimerizasyon da dahil farklı farklı alanlarda sık kullanılan bileşiklerdendir. Fosforik asit (H_3PO_4) en sık kullanılan zayıf bir asittir. Fosfor asitleri asidite kuvvetliliği açısından sıralama $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$ şeklindedir.



Şekil 1.11 : Fosforik Asit ve türevleri kimyasal formülleri.

Fosfin oksit: Fosfin oksitin genel formülü (OPX_3) şeklinde olup (X) in alkil yada aril olması halinde organofosfin oksitler, (X) in inorganik olması halinde de inorganik fosfinler oluşur. Bu tür bileşiklerin termal kararlılıkları yüksek olup $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ tan sonra dekompoze olurlar. Çok kullanılmaları nedeniyle organofosfin oksitlere örnek triphenyloxide, inorganik fosfin oksitlere ise fosforil klorid örnek verilebilir. ($POCl_3$).

Fosfitler ve trifenil fosfitler, fosfinler (PH_3), fosfonitler, dimetil fosfitler, trimetilfosfat (TMP), Dietilfosfat (Mono & diğ.) (DEP), trietil fosfat, Trietil fosfat (TEP), Tripropilfosfat (TPP) ; Trisiopropil fosfat (TiPP) ; Tri-n-bütil fosfat (TNBP); Triisobütil fosfat (TIPP) (Mohamed ve diğ, 2016).

Fosfor içeren bileşikler kendisine yada polimere bağlanabilen (Si) ve (N) ihtiva eden bileşiklerle birlikte kullanılması halinde polimerlere sinerji yolu ile daha zenginleştirilmiş yanmazlık özelliği sağlamaktadır.

Silisyum ve azot elementlerini birlikte içeren yanmazlık direnci sağlayan halojenli ve halojensiz organik bileşiklere 3-Aminopropiltrietoksilan (APTES) örnek gösterilebilir. Silisyum ve aromatik halkanın bir arada olduğu yanma geciktiricilere trietilfenilsiloksan örnek verilebilir. Bünyesinde fosfor içeren bileşikler arasında akrilonitril ile polimerize olabilen monomerler de bulunmaktadır.

Vinil fosfonik asit.	Dietil vinil fosfonat.

Şekil 1.12 : Akrilonitril ile polimerleşebilen ve kopolimere yanma gecikme özelliği katan iki bileşik Vinil fosfonik asit ve vinil fosfonik asit dialkil ester kimyasal formülleri.

Organo fosforlu bileşikler, polimerlerin yanma direncini nasıl iyileştirirler?

Bünyesinde fosfor bulunduran polimerlerin yanması durumunda, fosfor polimerik madde üzerinde karbonca zengin bir (carbonaceous char) kabuk yada polimer yüzeyinde fosforik asit tabakası oluşumunu tetikler ve teşvik eder. Bünyelerinde uçucu fosfor bileşiği bulunduran yanma geciktiriciler en etkin olanlarıdır. Genel anlamda bünyesinde halkalı bileşik bulunduran vinilik bileşikler yanma direnci açısından alifatik bileşikli vinil bileşiklerine kıyasla daha dirençlidir.

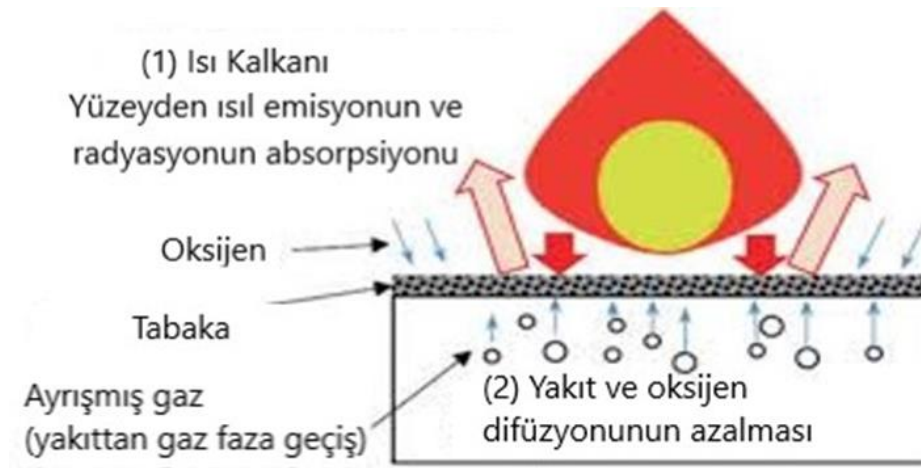
Yangın esnasında polimerlerin kömürümsü yüzey oluşturma;

- Çapraz bağ oluşturma,
- Halkalı yapı oluşturma (Aromatization),
- Aromatik bileşiklerin birbirine füzyonu,
- Grafitik bir yapının oluşması

safhalarından geçtiği rapor edilmektedir (Levchik ve Wilkie, 2000).

Yukarıdaki işaret edilen bu safhalardan geçerek yanan polimerin yüzeyinde kömürümsü yapılı kabuk bağlama öncelikle polimerin yapısına bağlı olmaktadır.

Bünyesinde fosfor (P) taşıyan komonomerler ve/veya yanma geciktirici katkı maddeleri katı fazda; kömürsü kabuk yapmayı (ısı kalkanı) hem tetiklemekte hemde hızlandırmaktadır. Isı kalkanı yanicının daha fazla gaz fazına geçmesini engelleyerek ısı iletim döngüsünü kırarak yangının büyümesini yavaşlatır.



Şekil 1.13 : Fosfor ve fosforlu bileşiklerin katı faz üzerinde ısı kalkanı (1) oluşturma sonucu yakıt ve oksijen difüzyonunun azalması (Arao, 2015).

Fosfor yada fosfor içeren molekül yanma sırasında buharlaşarak gaz fazına geçtiklerinde ($H^\bullet$) ve ($\bullet H$) radikalleri ile reaksiyona girerek onları etkisiz hale getirirler. Bu özellikleri nedeniyle fosforlu yanma geciktiriciler halojenli bileşikleri ikame edebilmektedir.

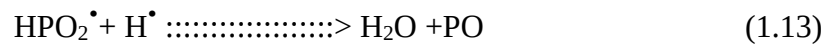
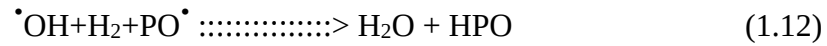
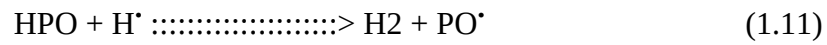
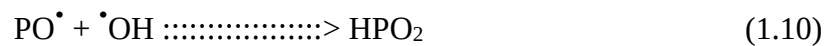
Yanmanın devam etmesi ve ilerlemesi:



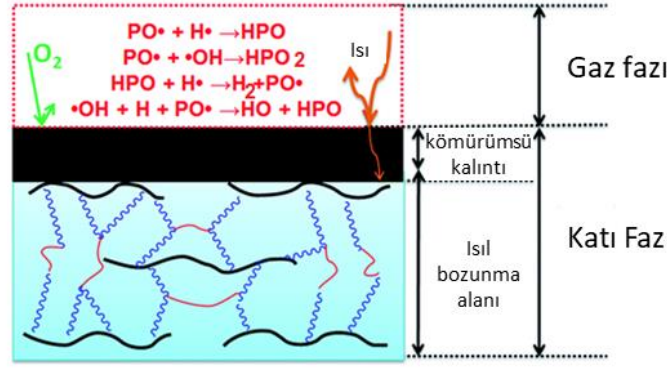
Oluşan radikallerin miktarı ile doğru orantılıdır. Ortamda hangi radikal oluşursa oluşsun; ($H^\bullet$); ($\bullet OH$); ($O^\bullet$); ($CH_3^\bullet$) vb yakalanmaması halinde, yangın ilerlemeye devam eder (Camino ve Costa, 1998; Sato, H. ve diğ. 1998).

Yanma sırasında fosfor içerikli radikaller, $HPO_2^\bullet$, $PO^\bullet$, $PO_2^\bullet$, ve $HPO^\bullet$ şeklinde olup etkinlik açısından literatürde ve ders kitaplarında radikal yakalama yeteneği sıralaması; $HPO_2^\bullet < PO^\bullet < PO_2^\bullet < HPO^\bullet$ şeklinde sıralanmaktadır.

fosfor bazlı yanma geciktiricilerin gaz fazdaki etkinlik genel mekanizmaları aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaya çalışılmıştır.



(Lyon, 2004; Lligadas ve diğ, 2006; Vroman ve diğ, 2010).



Şekil 1.14 : Fosforlu yanma geciktiricilerin gaz fazında ve katı fazında yanma geciktirme etkisi (Yongqiang ve diğ, 2016).

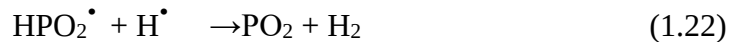
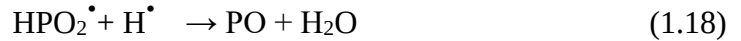
Fosforlu yanma geciktiriciler ısıtıldıklarında yanıcı maddenin olduğu ortamda fosforik asitin katı formu oluşur ki bu da yanmakta olan maddenin yüzeyini örterek yanıcıdan alev bölgesine uçucu, yanıcı moleküllerin geçmesini engeller.

Fosforlu bileşiğin katı fazda etkiye mekanizması ile ilgili ileri sürülen genel mekanizma ise aşağıdadır.



(Schartel, 2010).

Bir başka kaynakta radikallerinin alev bölgesindeki reaksiyonları aşağıda şöyle gösterilmektedir (Hastie ve Bonnell, 1980).



Yukarıdaki denklemlerden görüldüğü gibi; fosfor içeren bileşiklerin gaz fazda oluşturduğu radikaller, alevin devamlılığını sağlayan $[H^\bullet]$ ve $[\bullet OH]$ radikallerini bağlayarak yangının ilerleme hızını yavaşlatır (Naomi ve diğ, 2001).

(H•) ve (•OH) radikalleri bir yandan su oluşturarak yanma bölgesindeki yanıcıların konsantrasyonunu düşürürken diğer yandan

$\text{CO} + (\bullet\text{OH}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\bullet$ reaksiyonu ile reaksiyon ortamına CO_2 oluşturarak yanıcıların konsantrasyonunu düşürür. (MacDonald, 1999).

Fosfor içeren bileşiklerin yanma hızının düşürülmesinde yada “yangının sönme hızı”nın hızlanmasında, örneğin (CF_3Br , Halon 1301)’ e oranla 3 ila 8 kat daha fazla inhibe etme verimliliğinde olduğu bildirilmektedir (Babushok ve Tsang, 2007).

1.6 Doğal Ve Yapay Polimerlerde Yanmazlık İçin Yanma Geciktiriciler Ve Yanma Geciktirme Yaklaşımları

Polimerler bir çok plastik maddenin ve eşyanın üretilmesinde, malzeme ve eşyaların yüzey kaplamalarında, çeşitli değişik maksatlı köpük üretimlerinde, tekstilde yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar.

Polimerik maddelerin, plastiklerin, yanmaya direnci fiziki boyutlarından da etkilenmektedir. İnce film ve benzeri maddeler, döküm ve kalın parçalara oranla çok daha kolay ve hızlı alevlenir ve yanarlar.

Yangınla ilgili riskler bir tek değil birkaç faktörün kombinasyonudur;

- Alevlenme kolaylığı-zorluğu (Ignitability)
- Alevlenirse söndürme kolaylığı-zorluğu (ease of extinction),
- Yanma sırasında ortaya çıkan/çıkarılabilecek yanıcı – uçucuların çok miktarda ortaya çıkışı- az ortaya çıkışı (Generated flammable volatiles)
- Yanma boyunca açığa çıkardıkları enerji miktarı, (THR)
- Yanarken ortama saldıkları enerji miktarı hızı, (HRR)
- Alevlenme sonrası alevlerin yayılma hızı, (Flame spreading rate)
- Yanma esnasında ortaya çıkan dumanın boğucu olup olmaması, (Suffocating Smoke Emission)

Polimerlerin, polimerik malzemelerin yanmazlığını tasarlarken en öne çıkan parametreler;

- Tutuşabilirlik,

- Alev(ler)in yayılmasının hızı,
- Yanma sırasında ortama salınan ısı

olarak dikkat çekmektedir.

Bu nedenle polimer kompozisyonları, yanma geciktirici monomer, katkı maddesi miktarı, bu miktarların elyaf çekilebilirliğine yada ileriki aşamalarda işlenebilirlikle ilgili getireceği zorluklara vb. faktörlerin hepsi dikkate alınarak tasarlanır (Hirschler, 2001).

Polimerik madde ve polimerik maddelerden yapılmış kumaşlar için “sınırlandırılmış oksijen indeksi” değerleri aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Çizelge 1.7 : Çok kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri.

POLİMER	LOI
POLİETİLEN	17.4
POLİPROPİLEN	17.5
POLİMETİLEN OKSİT	15.3
POLİFENİLEN OKSİT	28.5
POLİSTİREN	18.3
POLİBUTADİEN	18.3
POLİİZOPREN	18.3
POLİMETİL METAKRİLAT	17.3
NYLON 6	23.0
NYLON 66	24.0-26.0
POLİETİLEN TEREFLALAT	37.6
POLİVİNİL ALKOL	21.6
POLİVİNİL Klorür	38
POLİVİNİLİDEN Klorür	60
POLİVİNİLİDEN FLORÜR	43.7
POLİTETRAFLUORETİLEN	95
POLİETİLEN-KO-TRİFLOR ETİLEN	60
KUMAŞ	
SELÜLOZ ASETAT	18.5
POLİAKRİLONİTRİL	19.9
YÜN KUMAŞ	25.0
NYLON 6 KUMAŞ	20.0—21.5
NYLON 66 KUMAŞ	20—21.5
POLİMETİL FENİLİN	28-30
İZOFTALAMİT	
POLİBENZİMİDAZOL	40—42
KARBON/GRAFİT KUMAŞ	56—64
FENOL FORMALDEHİT	35

Çizelge 1.8 : Bazı Polimerlerden yapılmış kumaşların test edilmiş bazı LOI değerleri

(LOI) DEĞERİ %	SINIFLANDIRMA DEĞERLENDİRMESİ
< 24	Alev Alabilir
24<LOI<28	Sınırlı alev geciktirici
29<LOI<34	Alev geciktirici
34< LOI	Ekstra alev geciktirici

Çizelge 1.8’de sadece LOI değerleri göz önüne alınarak, yanma direnci yapılan sınıflandırma (Hirschler, 2001).

Gerek doğal polimerlere gerekse sentezlenmiş polimerlere ve bunlardan yapılmış maddelere ve malzemelere çeşitli yaklaşımlarla “yanmazlık özelliği kazandırma” çalışmaları kesintisiz yapılagelmıştır, ileride de yapılagelecektir.

Yakın zamana kadar, pamuk, yün, keten vb. doğal elyaflar için ağırlıklı olarak;

- Ya polimer molekülleri arasına polimer ile reaksiyona girmeyen inorganik ve/veya organik katkı maddeleri ilave edilmiş,
- Yada polimerik maddeden yapılmış eşyaların yüzeyi;
 - Yanma geciktirici maddeler ile kaplanmıştır.
 - Yüzey kimyasal olarak modifiye edilmiştir.

Aynı yaklaşım sentetik elyaflar için de (Nylon, Polyester, Akrilik.) takip edilmiştir.

Zaman içerisinde, polimerik maddelere katılan katkı maddelerinin yarattığı sorunları azaltma, iyileştirme çalışmaları esnasında zaman içerisinde giderek inorganik maddelerden uzaklaşmış, reaktif katkı maddelerine yönelinmiştir.

Organik yanma geciktiricilerden yararlanma çalışmaları sırasında, yarattığı sorunlar (İnsan sağlığı ve Çevre) nedeniyle giderek halojensiz yanma geciktiricilerin kovalent bağ ile polimerlere bağlanmasına yönelinmiştir.

1.6.1 Doğal polimerden selülozik elyaflarda yanma direnci

Yün, keten, ipek, pamuk (Selülozik elyaflar) özellikle tekstil alanında yaygın kullanılan önemli doğal polimerlerdir. Selülozik elyaflar doğal elyaflar içerisinde 25 milyon ton/yıl kullanım miktarı ile en büyük paya sahiptir.

Doğal ya da sentetik (Viskon) olarak üretilen selülozik elyaflar için yanma geciktirici olarak daha çok katkı ve yüzey kaplama bileşiklerinden yararlanılır. Örnek olarak:

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, borik asit, çinko borat, Klorlu parafinler, trifenil fosfat, Tetrakis hidroksi metil fosfonyum tuzları [(hydroxymethyl) phosphonium salts.]

1.6.2 Yapay elyaflardan polyester'in yanma direnci

Polyestere ve polyesterden yapılmış kumaşlara, eşyalara inorganik bileşiklerden, Bor içeren yanma geciktirici bileşikler kullanılmaktadır (Altay, 2010).

Organik bileşiklerden ise, halojenli bileşikler, fosforlu bileşikler, fosfor ve azotlu bileşikler kullanılmaktadır (Tahsin, 2003).

Yakın geçmişte, eriyikten elyaf çekiminde (melt spinning) dialkilfosfinat tuzları denenmeye-kullanılmaya başlamıştır (Hauser ve Schindler, 2004).

1.6.3 Nylon elyaflarda yanma direnci

Bilinen inorganiklerden amonyumfosfat, kalsiyum klorür-bromür ve potasyum bromür veya bunların antimuan oksitli karışımlarından yanma geciktirici katkı bileşikleri oluşturulmaktadır.

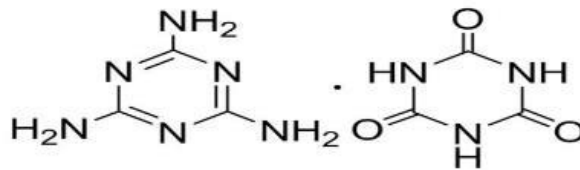
Polimerizasyon basamağında kırmızı fosfor ve MgO ilavesi ile nylona yanmazlık özelliği kazandırılmaktadır.

Organik yanma geciktirici katkı maddelerine ise Çinko stearat ve poli(pentabromobenzilakrilat) örnek verilebilir.

Polimerizasyon basamağında fosfor içerikli bileşikler ortama ilave edilerek yanma gecikmeli nylon polimer-elyaf ve kumaşlar üretilmektedir.

Elyaf çekim solüsyonu hazırlama basamağında, antimuan ve alkilfosfonik asit ilavesi, borik asit-pentaeritrol- Sb_2O_3 kombinasyonu ile nylona yanma gecikme özelliği kazandırılmaktadır.

Kumaş safhasında tiyoüre esaslı maddelerle muamele yanmazlık özelliği kazandırmaktadır.



Şekil 1.15 : Melamin siyanürat kimyasal gösterimi.

Nylon için halojensiz fosforsuz yanma geciktirici olarak melamin siyanürat çok etkili bir organik yanma geciktirici olarak piyasada satılmaktadır.

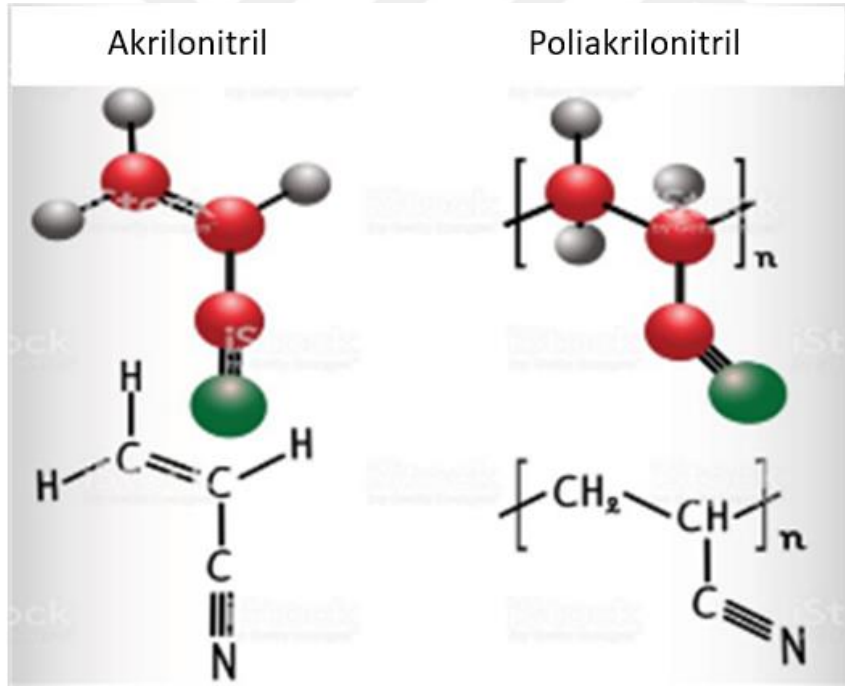
1.6.4 Yapay elyaflardan akrilik elyaflarda yanma direnci

Bu çalışmanın odak noktası olan vinil bazlı polimerlerin yanma direnci konusu özellikle polimer zincirinin modifikasyonu için uygun komonomerler seçimi önceliği ile daha geniş ele alınmak üzere ileriki bölümlerde anlatılacaktır.

Literatüre göre akrilik polimerlerin yanma direnci ölçüsü LOI diğer sentetik elyaflarla aynı seviyede olup %20 nin altındadır (% 18-19).

1.6.5 Poliakrilonitril ve akrilonitril kopolimerlerinin yanma direnci özellikleri

Poliakrilonitril ve kopolimerleri akrilonitrilden elde edilen bir polimerlerdir. Poliakrilonitril ve poliakrilonitril kopolimerlerinin ana komponenti olan akrilonitril dünyada yıllık tüketimi 5,5 milyon ton olan önemli bir kimyasaldır.



Şekil 1.16 : Akrilonitril ve poliakrilonitril molekülü.



Şekil 1.17 : 5,5 milyon ton/yıl akrilonitril tüketiminin dağılımı.

2 milyon ton/yıl olarak akrilik ve modakrilik elyaflar ile, yine 2 milyon ton/yıl ile başta ABS olmak üzere kauçuk ve plastiklerdir. Diğer alanlar; Nylon'un ham maddesi adiponitril, süper emici polimer ve elyaflar, değişik zirai ilaçlar vb. değişik alanları kapsamaktadır.

Akrilonitril tek başına polimerize olarak homopoliakrilonitril (PAN) oluşturabilir. Ancak Akrilonitrilin homopolimerlerinin kullanım alanları oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle yanma gecikme özellikli kopolimerlerin sentezlenip üretilmesi önemli bir husustur.

Akrilonitril Talep ve Uygulama Alanları



Şekil 1.18 : Akrilonitril tüketiminin endüstrilere göre dağılımı . Akirilamit ayrı bir dilim olarak görselleştirilmiştir (Acrylonitrile (ACN), 2020).

Poliakrilonitril ve kopolimerlerinin yanma direnci özelliklerinde en önemli husus ısı altında polimerler zincirindeki (-CN) gruplarının lineer yapıyı halkalı yapıya dönüşmesi hususudur.

İnsanoğlu kendi gelişimine paralel şekilde, ihtiyaçlarını karşılayacak madde ve malzemeleri geliştiregelmiştir. Uzay çağı ile birlikte çok farklı özellikleri bir arada bulundurabilen hafif, dayanıklı, ortam şartlarından etkilenmeyen malzeme ihtiyacı yeni sentezlemelere yönelme ihtiyacını ortaya çıkartmıştır. Uzay çağı malzemelerinin önemli malzemeleri kompozitlerden oluşmaktadır. Kompozitlerin önemli bir bölümü “karbon elyafı”dır. Karbon elyafının öncülü ise (precursor) akrilonitril kopolimeridir. (Xiang Yan ve diğ, 2003; Morgan, 2005)

1.6.6 Akrilonitril ile polimerleşecek ve yanma direnci özelliği katacak uygun komonomerlerin seçimi

Akrilonitril ile serbest radikal reaksiyonları üzerinden polimerize olabilen, polimere yanma direnci katabilen ve ko-polimerlerinden elyaf üretilen, nano elyaf çekilebilen monomerleri aşağıdaki gibi gruplandırılarak aktarılmaktadır:

- Nötr Monomerler (Vinil Esterler):
- Metil akrilat,
- Etil akrilat,
- Bütil akrilat,
- vinil asetat,
- metilmetakrilat vb.

ester yapılı monomerler.

Asidik monomerler:

- İtakonik asit
- Akrilik asit
- Vinil fosfonik asit
- Metakrilik asit
- Krotonik asit

Vinil Amid monomerler:

- Akril amit,
- Daseton akril amit,
- N-Metilol akril amit

Vinil Halojenler:

- Vinil Bromür,
- Vinil Klorür,
- Viniliden klorür,
- Allil Klorür.

Vinil bileşiklerinin kuaterner amonyum tuzları:

- Sodyum vinil sülfonat,
- Aminoetil-2-metilpropiyonat,
- Vinil fenil –p-sülfonat
- Sülfonik asit sodyum tuzları
- Sodyum vinil fosfonat,
- Sodyum p-toluensülfonat
- Sodyum p-stiren sülfonat
- Sodyum metaallil sülfonat
- Sodyum 2-akrilamido-2-metil propane sülfonat

“Diğer Monomerler” başlığı altında toplanabilecek monomerler:

- Metakrilonitril ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$)
- 2(1-Hidroksialkil) akrilonitril
- Allilalkol
- Metaallilalkol
- 1-vinil-2-pirolidon

- 4-vinilpiridin
- Dietilakriloloksietil fosfonat, DEAMPT
- 1-(1-akriloloksietil) fosfonat, DE1AEP
- Dietil(hidroksimetil) fosfonat, DEHMP
- Dietil(1-hidroksietil) fosfonat, DEHEP (Morgan, 2005)

Yakın zamandaki çalışmalarda akrilonitril ile polimerleşebilen monomerlere;

bünyesinde (Si) içeren bileşikler ve fosfonatlar da eklenmiştir. Daha önce de sıralandığı üzere bünyesinde fosfor bulunduran ve akrilonitril ile polimerleşebilen bileşikler sentezlenmeye devam etmektedir. Vinil fosfonik asit, vinil fosfonik asit alkil esterleri yanı sıra;

- Vinil eter yapılı fosforlu monomerler,
- Amino bifosfonatlar, Akrilamid bifosfonat monomerleri,
- Allil amino bifosfonat
- Allilamino di(metilen fosfonik asit)
- Akrilik ester bisfosfonatlar
- Akrilamid bifosfonatlar

1.7 Elyaf Üretimi Amaçlı Poliakrilonitril Kopolimerler Üretimi

1.7.1 Poliakrilonitril ve kopolimerlerinin laboratuvar üretimi, polimer sentezi

Akrilonitrilin endüstrideki üretim yöntemlerinin bir çoğu, belki hemen hepsi laboratuvarlarda da kesikli yöntem ile üretilebilmektedir. Tabiidir ki daha iyi ekipmanlar ile mücehhez araştırma kurumlarında endüstrideki sistemlerin küçük ölçeklileri ile sürekli üretim de yapılabilir.

Henüz endüstriye aktarılmamış yeni polimerizasyon yöntemleri de çok ümit vermektedir. Sadece isimlerine değineceğimiz göreceli olarak iki yeni polimerizasyon yöntemi; ATRP ve RAFT olacaktır (Chuanbing ve diğ, 2003).

Endüstri ile karşılaştırıldığında imkanlara paralel olarak laboratuvarlarda bir çok zorluk yaşanmaktadır. Önemlilerinden biri konvansiyonel polimerizasyon reçetesine göre

başlatılan radikal zincir reaksiyonu bir süre sonra zincir boyu uzadığında ortalama zincir kompozisyonu ve zincirdeki monomer bloklarının uzunluklarının dağılımı (PDI) değişebilmektedir.

Bu yüzden laboratuvar çalışmalarında manyetik ve uygun mekanik karıştırma ile birlikte kullanılarak olası polidispersitenin önüne geçme ihtiyacı gözden kaçmamalıdır.

Polimerizasyonda polimerizasyon hızı; başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ($I^{1/2}$) ile ama monomer konsantrasyonu ile ($[M]$) doğrudan orantılıdır. Bu nedenle (Su/Monomer) oranı çok önemli olduğu halde karıştırıcı sorunları nedeniyle (Su/monomer) oranı istenildiği kadar düşürülememektedir.

Çok şiddetli karıştırma laboratuvar çalışmalarında uygulanamamaktadır zira şiddetli bir karıştırma oluşan (polimer+su+ reaksiyona girmemiş monomerler)'i reaksiyon kabının (cam balonunun) cidarlarına savurmaktadır. Bu durum sonuçlara (M_w ; M_w/M_n) yansımaktadır. Laboratuvar imkanları ve şartlarındaki kontrollü kuvvetli karıştırma imkanının yeterince uygun olmadığı için kinetik zincir boyunun beklenen

$$\{(\bar{v}) = [(k_p^2[M]^2) / (2k_tR_p)]; (R_p = k_p[M^\bullet][M])\} \quad (1.23)$$

sonuçlardan farklı olacağı hususu polimer tasarımlarında dikkate alınmalıdır (Anbanandam, 2014).

1.7.2 Poliakrilonitril ve kopolimerlerinin endüstriyel üretimi

Endüstriyel boyutta akrilonitril polimer üretimi, serbest radikal polimerizasyonu, anyonik polimerizasyon ve solüsyon polimerizasyonu kimyasal reaksiyonları üzerinden gerçekleştirilmektedir.

Endüstriyel üretimde, akrilonitrilin katyonik yolla polimerizasyonu yoktur. Akrilonitrilin katyonik polimerizasyonu laboratuvar seviyesinin dışında henüz yoktur. Poliakrilonitril polimer ve kopolimerleri kullanım amaçlarına uygun tasarlanabilmektedir. Bunlardan (Yüksek Performans Poliakrilonitril Özel Kopolimeri)'nin (special acrylic fiber, SAF) yaş çekim yöntemi karbon elyaf üretim endüstrisinde en kabul görmüş yöntemdir. (Karbon elyaf üretiminde %90 pazar payı yaş çekim akrilik elyaf prekürsörüne aittir.)

Laboratuar alışmaları sırasında, tasarımlarda endüstride kurulu bulunan makina ekipmanlarda pahalı modifikasyonlar yapılmama hususu dikkate alınmaktadır. Bu çalışmada polimer tasarımlarında reçete hazırlanmasında ve sentez süreçlerinde bu nokta ön şart gibi düşünölmüştür. Endüstride polimer üretimi metodları:

- solösyon polimerizasyonu,
- emölsiyon polimerizasyonu,
- bulk polimerizasyonu,
- süspansiyon polimerizasyonu,

şeklinde gruplanabilir. Polimerizasyon metodları, polimerin molekül ağırlığına, molekülün kompozisyonuna, monomerin polimere dönüşüm verimliliğine önemli ölçöde etki eder. Seçilen komonomerin cinsi komonomerin zincir içerisindeki dağılım düzenini ve düzensizliğini etkiler. Komonomerlerin cinsi/seçimi polimer zinciri içerisindeki komonomerlerin dizilimini-dizilim sırası frekansını da etkilemektedir.

1.7.3 Akrilonitrilin serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle polimerizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonunu başlatacak serbet radikallerin oluşum yolları:

Katılma reaksiyonunun başlatan “Başlatıcılar” çok çeşitli yollarla oluşturulabilir:

1. Başlatıcının ısıl yolla dekompozisyonu ile oluşan radikallerle başlama,
2. Redox yöntemi ile oluşan radikaller ile başlama
3. Fotokimyasal yol ile başlama
4. İyonizasyon radyasyonu ile başlama
5. Sadece ısı enerjisi ile polimerizasyonu başlatma
6. Diğeri başlatma metodları. (TEMED + Amonyum persölfat karışımı vb)

Akrilonitril katyonik metodlarla polimerleştirilemediğı için aniyonik yada serbest radikaller üzerinden polimerleştirilmektedir. (Anbanandam, Inc, 2014).

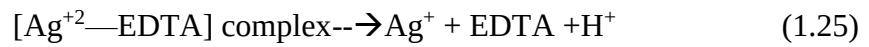
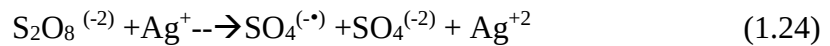
Akrilonitril ve kopolimerlerinin radikal polimerizasyonunda en yaygın başlatıcılar redoks ile yada ısı enerjisi ile radikal oluşturan bileşiklerdir.

Radikal yolu ile polimerizasyonda birkaç değişik yöntemle radikal oluşturulmaktadır. Bazıları redoks sistemi reaksiyonlarına molekülün ısı ile bölünmesine bazıları redoksa dayalıdır.

Süspansiyon polimerizasyonunda ekonomik biçimde radikal oluşturma yöntemi olarak redoks yöntemi yaygın kullanılmaktadır.

$K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ çok yaygın kullanılan persülfatlardır.

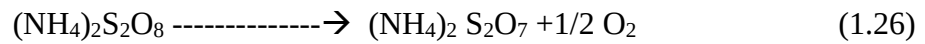
Yükseltgen—indirgen ve katalizör, persülfat + EDTA +metal iyonu Ag^+



(Bajpai ve Dengre, 2001)

En çok kullanılan redoks sistemi için bir başka örnek, (Yükseltgen—İndirgen ikilisi ve katalizör) Potasyum yada amonyum persülfat—sodyum metabisülfid yada sodyum tiyosülfat ve aktivatör olarak, $Fe(SO_4) \cdot x H_2O$. (Redoks yönteminde metal iyonları aktivatör olarak rol oynarlar.)

Persülfat bileşikler düşük sıcaklıklarda radikal oluşturulmasını kolaylaştırır ve



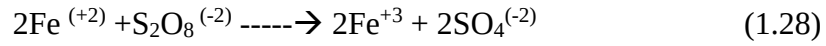
reaksiyonu yerine



reaksiyonun daha fazla sağ tarafa kaymasını sağlar.

Polimerizasyon reaksiyonlarında fazla $(FeSO_4)$ bileşiği kullanımını sınırlayan bazı hususlar da vardır. Monomere baz edilerek reaksiyon ortamına verilen $Fe^{(+2)}$ iyonunu optimum değeri 1ppm civarındadır (toplam monomere oranla). Daha fazlasında akrilonitril esaslı polimerlerde rengin beyazdan sarıya kaçmasına sebep olarak boyama safhasında zorluklara sebep olmaktadır.

Öte yandan çok fazla $(FeSO_4) >750$ ppm/l, kullanarak gerçekleştirilen polimer reçetelerinde bu miktar monomere göre 100 ppm civarında Fe^{++} iyonuna karşı gelir ki bu durumda persülfat hızlı bir şekilde dekompoze olarak radikal yerine tercihli olarak sülfat iyonları oluşturur.



(Sarac,1999).

Isı enerjisiyle dekompoze olarak radikal oluşturan bileşikler; A) peroksitler ve B) azo başlatıcılar olarak iki ana gruba ayrılabilir.

A. Peroksitler:

- Peroksit ve açıl peroksitler, (70- 80 °C); $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{R}'$
- Dibenzoilperoksitler, (80—95 °C);
- Alkil peroksitler, kümil peroksitler (140—160 °C); $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ di-t-bütil peroksit (120-140 °C)
- Hidroperoksitler: $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, H_2O_2 , Benzoil peroksit, Lorilperoksit, metil-etil keton peroksit.
- Per-esterler; $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$

B. Azo bileşikler, tiyo bileşikler için örnekler;

AIBN [2-Azobisizobutironitril], $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2]$;

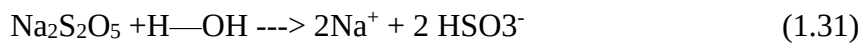
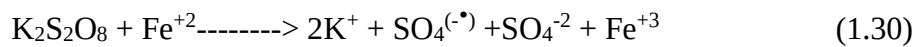
[Tetrafenilsüksinodinitril $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CN})\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$;

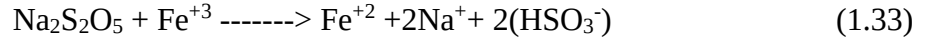
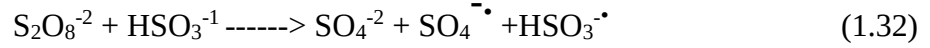
Azo ve diazotiyooeter bileşikleri $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})-(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{O}-\text{R}'-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{S}-\text{R}_1'\text{R}_1']$,

AIBN, inorganik persülfatların suda çözündüğü kadar suda çözünen bir bileşik olmadığı için daha çok solüsyon polimerizasyonunda kullanılır.

Redoks yöntemi ile oluşan radikaller ile polimerizasyon reaksiyonu başlatma.

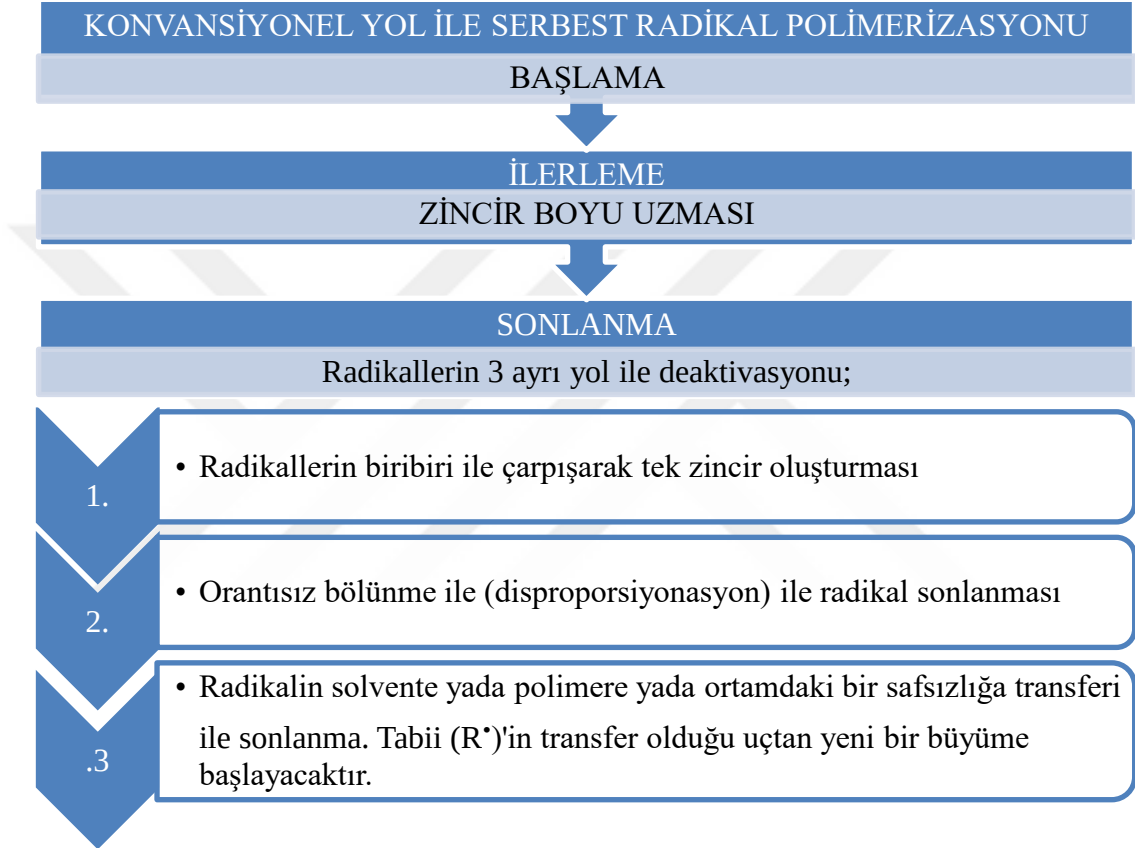
Tipik redoks sistemi, miktarları monomer konsantrasyonuna oranlanarak reaksiyona sokulan [persülfat (potasyum veya amonyum persülfat) —sodyum metabisülfat (veya sodium tiyosülfat) — FeSO_4] sistemidir. Burada (Fe^{++}) iyon konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı tespiti önemli parametrelerdir.





Serbest radikal polimerizasyonu:

Hangi yöntemle olursa olsun, oluşan radikaller çift bağlara hızlı bir şekilde katılırlar ve monomerler için zincirleme reaksiyonu başlatırlar.



Şekil 1.19 : Serbest Radikal Yoluyla Polimerizasyon Gerçekleşme Yolu Şeması (Soykan ve Özdemir, 2003).

Serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile polimerlerin eldesi üç ana adımda gerçekleşmektedir.

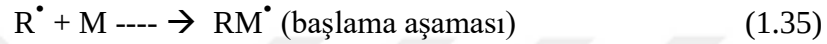
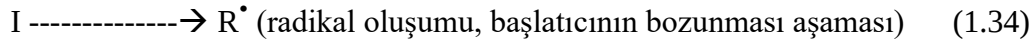
Başlama aşaması: Başlatıcıdan radikal oluşturulması ve oluşan radikalın monomerlerle katılma reaksiyonunu başlatması.

İlerleme aşaması: Bu etapta başlatıcı ile reaksiyona girerek oluşan monomerik radikallerin diğer monomer molekülleri ile katılma reaksiyonuna girerek polimer zinciri büyür/uzar.

Radikallerin deaktif olduğu sonlanma aşaması: Radikallerin aktifliğini kaybettiği fazdır. İki radikal ya birbirine bağlanıp ölü / büyüemeyecek zincir oluşturması polimer zincirindeki bir radikalın bir safsızlığa yada diğer zincire atlaması ile olur. Bu durumda zincirin birinde uçta çift bağ oluşması meydana gelir.

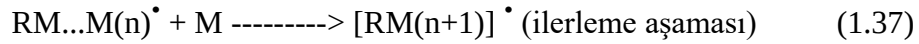
Başlama aşaması:

Başlatıcıdan radikal oluşturulması sağlandıktan sonra radikalın monomere katılarak polimerleşmenin başlaması gerçekleşir.



İlerleme aşaması:

Oluşan monomer radikalının ($RM^{\bullet}$) diğer monomerlere katılarak zincir reaksiyonu yapması, zinciri büyütmesi.



Bu aşamada en etkili parametre monomer $[M]$ konsantrasyonudur. Monomerin polimere çevrilme hızı;

$$R_p = (f \times k_i / k_t)^{(0.5)} \times [M] \times [I]^{(0.5)} \quad (1.38)$$

genel formülü ile verilmektedir.

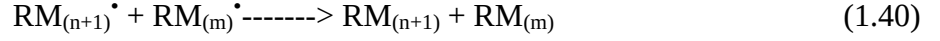
Sonlanma aşaması: İki ayrı ana mekanizma ile sonlanma olmaktadır. a) birleşme ile sonlanma b) Orantısız bölünme ile sonlanma. c) Diğer (transfer yoluyla) sonlanma mekanizmaları talidir.

a. Birleşme ile sonlanma:



iki radikalın birleşmesi ile ölü polimer (radikal olmayan) yaratarak sonlanma.

b. Orantısız bölünme ile sonlanma:

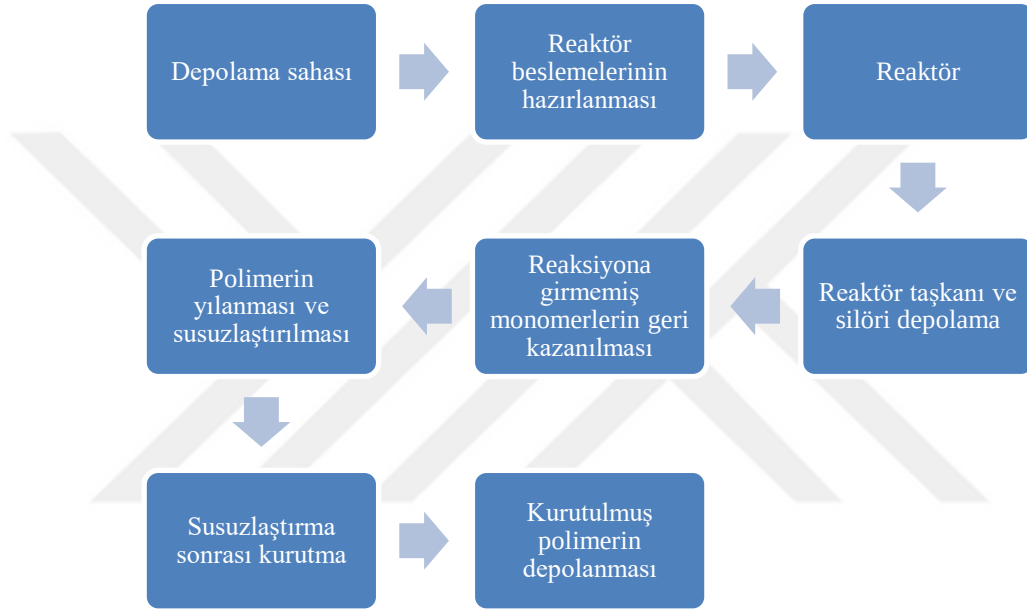


iki ayrı -radikal olmayan (ölü) polimer yolu ile sonlanma.

c. Radikal transferleri ile sonlanma

1.7.4 Akrilonitrilin endüstriyel polimerleşmesi proses detay izahatı

Akrilonitrilin polimerleşmesi proses etaplarının şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.20 : Akrilik kopolimer endüstriyel üretim süreci.

Endüstride akrilonitrilin yaygın polimerleşme metodu ucuzluğu ve kullanım kolaylığı nedeniyle redoks yoluyla oluşturulan radikaller üzerinden olanıdır.

En yaygın olan polimerizasyon metodu süspansiyon polimerizasyonudur. Akrilik elyaf üretiminde çözelti polimerizasyonu ikinci yaygın polimerizasyon metodudur.

Depolama sahasından (1) şarj hazırlama sahasına (2) gönderilen reaktör girdileri devamlı taşmalı karıştırıcı reaktöre (3) beslenir. Reaksiyon su içerisinde süspansiyon oluşturarak atmosferik şartlarda ve 55 - 65 °C ta gerçekleştirilir. Reaktörden devamlı taşan (su+polimer) karışımı reaksiyona girmemiş monomerlerden ve tuzlarından ayrılır temizlenir. Reaksiyona girmemiş ve tuzlarından kısmen ayrılmış olan (su + polimer) karışımı katı-sıvı ayırıcı filtrelerde yıkanıp (4, 5, 6) susuzlaştırıldıktan sonra kurutucuya (7) beslenir. Kurutucudan çıkan polimer kuru polimer depolama silolarında depolanır.



Şekil 1.21 : Devamlı akışlı karıştırıcılı yarım boru spiral ceketli ve tam ceketli akrilik polimer üretimi reaktörü.

Reaktör girdileri ve reaksiyon:

Su-monomer-başlatıcı (persülfat/peroksit-katalizör-indirgeme ajanı ayrı ayrı, değişik ve özel noktalardan) beslenir. Bir hidrolik kapan ve reaktör çıktıları kapanı vasıtasıyla reaktör atmosferi devamlı sabit basınç ve sıcaklık kontrolü altında tutulur.

Reaktörde teorik hesap kalma zamanı ile gerçek kalma zamanının (Dwell time = Retention time) birbirine çok yakın ol(a)bilmesi için, reaktör karıştırıcı tasarımı girdap kırıcı çarpma plakalarının geometrisi ve reaktör içerisindeki lokasyonları kalma zamanının yanı sıra tanecik yapısı dağılımına ve Mw/Mn polidispersite oranına da etki eden önemli parametrelerdir.

Monomerin polimere dönüşüm oranı %75 ila % 90 arasında değişmektedir.

Reaktörden özel bir taşkandan taşan polimer ve tuzlu suları içeren silöri bir tankta toplanır ve reaksiyona girmemiş monomer geri kazanılır. Monomer geri kazanımı genellikle destilasyon yöntemi ile yapılmaktadır.

Monomerlerinden arındırılmış olan polimer yıkanarak üzerinde taşıdığı tuzlardan arındırıldıktan sonra ekonomik nedenlerle önce susuzlaştırılır.

Su miktarı azaltılmış polimer kurutucuda kurutulur ve ara depolama silolarında depolanır.

Akrilonitrilin endüstriyel kopolimerleri:

Poliakrilonitril (-CN) grupları nedeniyle polimer zincirleri arasında kuvvetli elektrostatik kuvvetler vardır. Bu elektrostatik etki nedeniyle poliakrilonitril polimer zinciri çok rijit (rigit), sert (stiff) ve kristalin bir yapı sergiler ki bu etkiler erime sıcaklığını 317 °C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkarır.

Poliakrilonitril ısıtıldığında erimeden önce bozunduğu (degrade olduğu) için de elyaf çekimi polimerin bir çözücünde çözünmesi sonrası gerçekleştirilebilmektedir. Nylon gibi eriyikten poliakrilonitril elyaf çekimi metodu henüz ticarileşmemiştir.

Ayrıca (-CN) gruplarının etkisi nedeniyle poliakrilonitril birçok solventte çözünmez.

Paylaşılan bu teknik özellikler nedeniyle homo poliakrilonitril kısıtlı bir alanda tüketilir. Poliakrilonitrilin kopolimerleri ise daha yaygın kullanılır.

Poliakrilonitril polimerlerini tasarlarken, komonomer seçimi kullanım alanı da dikkate alınarak dikkatlice yapılmalıdır.

Akrilonitril ile birlikte polimerize olabilecek monomerleri seçerken birçok kriterin yanı sıra iki monomerin reaktivite oranlarının birbirine yakın olmasına dikkat edilir. Literatürde monomer çiftlerinin birbirine göre göreceli reaktivite oranları verilmektedir. Akrilonitril ile serbest radikal reaksiyonları üzerinden polimerize olabilen ve ko-polimerlerinden elyaf üretilen monomerler bölüm (2.7) de verilmiştir (Morgan, 2005).

Akrilonitril ile reaksiyona girecek komonomerlerin reaktivite oranları reaktöre giren, girdi reçetesi oluşturulmasında, polimerin tasarlanmasında önemli bir parametredir.

Prosesin reaktörden taşma sonrası temel işlemleri akrilonitrilin homo-polimerizasyonu ile aynıdır.

1.7.5 Poliakrilonitril kopolimerlerinden elyaf üretimi

Poliakrilonitril ve kopolimerleri tekstilden, su arıtma membranlarının yapımından, paketleme malzemelerinden, inşaat işlerinden ve yüksek performans elyafı karbon elyaf üretimine kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Akrilonitril kopolimerizasyonlarında komonomer cinsi ve miktarı önemli parametrelerdir. Akrilonitrilin tekrarlanan üniteleri arasına giren komonomer, ileriki proses aşamalarında bir yandan prekürsörün moleküllerinin elyaf aksı yönünde iyi oryantasyonuna imkan sağlarken diğer yandan elyafın oksidasyonunun kontrollü bir egzoterm ile yürütülmesine imkan verir. TGA, DSC analizleri ile elde edilecek bilgilerden polimer camsı geçiş sıcaklığının Tg değişimi aracılığı ile komonomer mol yüzdesi optimize edilebilir (Godshall ve diğ, 2003).

Akrilonitril kopolimerlerindeki komonomer polimerin ısı karşısındaki davranışlarını değiştirmenin yanı sıra (T_g ölçümlerinden görülmektedir) elyaf çekiminde oryantasyonun daha iyi olmasını sağlar (Godshalla ve diğ, 2003).

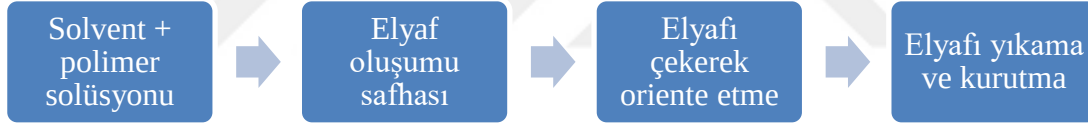
Akrilonitril kopolimerleri üretirken, polimer modifikasyonunda ester bileşikleri; metakrilik esterleri, vinil asetat, vinil benzoat ve stiren gibi vinil bağı taşıyan plastifiyanlar istenilen oryantasyon seviyesi elde etmek için çok kullanırlar (Manchenko ve diğ, 2016).

Poliakrilonitril ve kopolimerleri birçok yöntemle elyafa çevrilebilmektedir. Bu yöntemlerin önemli olanları;

[Kuru Çekim (Dry Spinning)-Yaş Çekim (wet spinning)-Eriyik Halinde Çekim (Melt Spinning)-Jel Çekim –Kuru/Yaş Hibrit Çekim (Air Gap)-Elektrospinning]

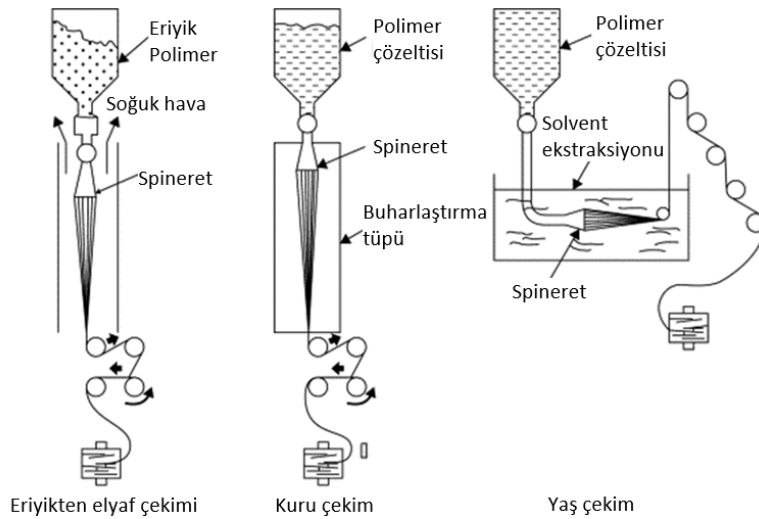
olarak belirtilebilir. Bu yöntemlerden (Kuru Çekim—Yaş Çekim—Air Gap ve Electrospinning) ticarileşmiş durumdadır.

Konvansiyonel elyaf çekim metod sürecini aşağıdaki gibi blok diyaglar ile gösterebiliriz.



Şekil 1.22 : Elyaf üretim safhaları şeması.

Polimerlerden elyaf üretimi bu noktada elektrospin yöntemi dışarıda bırakıldığında:



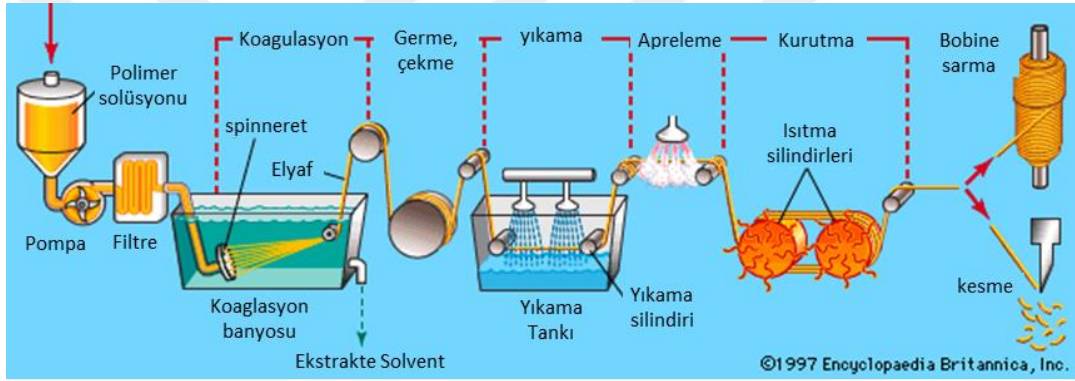
Şekil 1.23 : Polimer eriyiğinden elyaf çekimi (akrilonitril için henüz mümkün değildir); Kuru çekim ; Yaş çekim (Ojha, 2017).

Polimer eriyiğinden soğutarak katılaştırma yoluyla, Kuru Çekim’de solventin sıcak gaz ile buharlaştırılması sonucu elyafın presipitasyonu, Yaş çekimde solventte çözülmüş polimerin koagülant ile koagüle edilmesiyle elyaf oluşur

Yaş çekim ve kuru çekim metodu arasındaki önemli fark elyaf oluşum safhasındadır. Kuru çekim elyaf oluşum metodunda elyaf oluşumu solventin yüksek sıcaklıklarda (250-300 °C) buharlaştırılırken polimer moleküllerinin presipitasyonu ile elyaf oluşturmaları iken yaş çekim elyaf üretiminde elyaf oluşumu solüsyonun polimerin koagüle olduğu bir ortama beslenmesi şeklindedir.

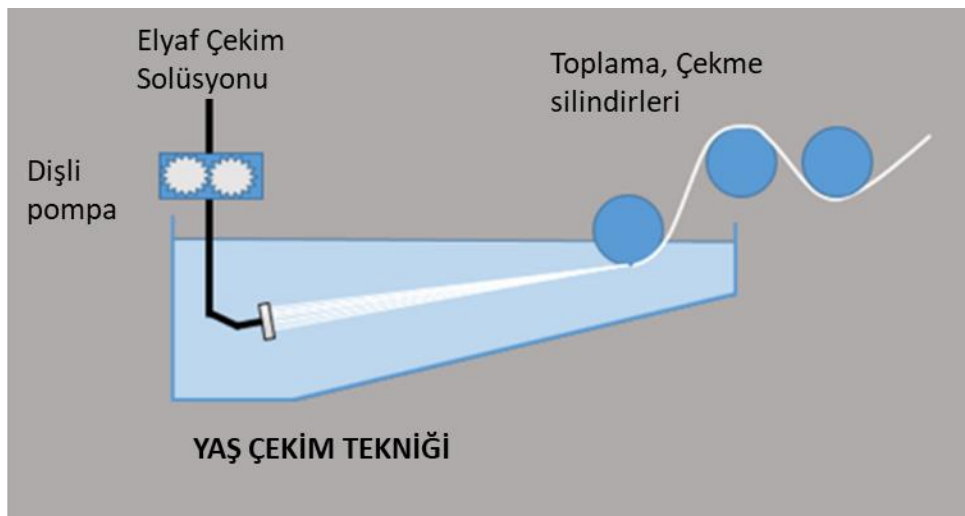
Günümüzde toplam akrilik elyaf üretiminin %60’ı yaş çekim yöntemiyle üretilmektedir.

Üretim sırasındaki etaplar aşağıdaki şekil üzerinde gösterilmiştir.



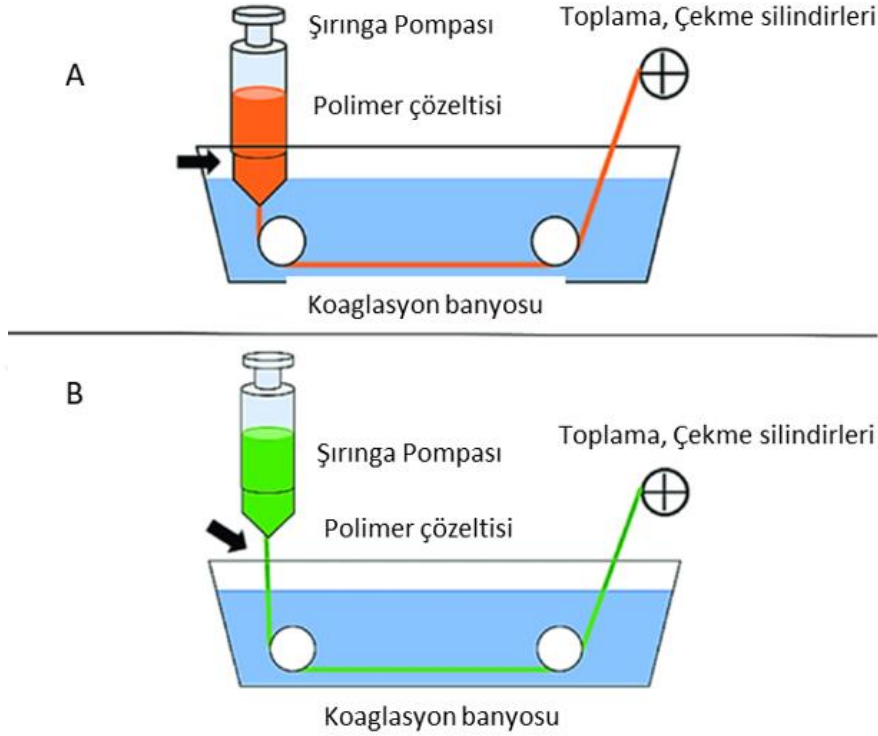
Şekil 1.24 : Konvansiyonel yaş çekim elyaf üretim süreci şeması (Url-1).

Elyaf üretiminde her üretim tipinde en önemli etap elyaf oluşum safhasıdır.

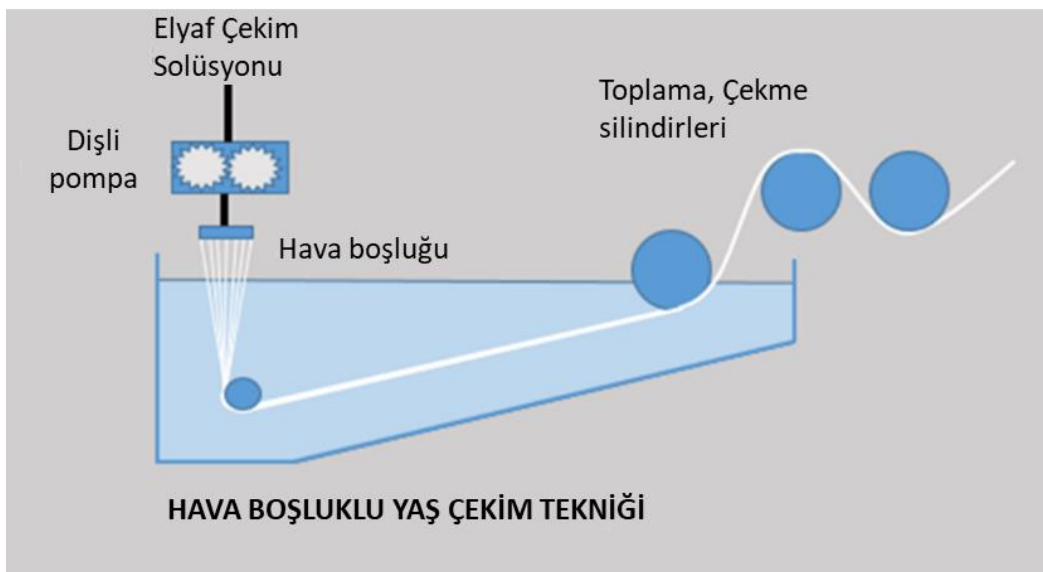


Şekil 1.25 : Yaş çekim metodu ile akrilik elyaf üretiminde elyaf oluşumu şeması (Url-2).

Yaş çekim metoduyla elyaf üretiminde kullanılan elyaf oluşum teknikleri detayda küçük ancak sonuçları çok farklı olan elyaf eldesine sebep olabilmektedir. Daha yeni teknoloji kullanan air-gap yöntemiyle daha kaliteli üretim yapılabilir. Aradaki fark aşağıdaki iki şekil üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 1.26 : Akrilik elyaf oluşumunda yaş-çekim ve “dry-jet” metodları şemaları. A) konvansiyonel yaş çekim metodu, B) “air gap”/dry-jet yaş çekim metodu (Kelsey ve diğ, 2018).



Şekil 1.27 : “Air Gap” eğimli koagülasyon banyosu ile yaş çekim elyaf oluşumu şeması (Url-2).

Bir üretim tesisinden alınan yaş çekim elyaf üretim tesisinin fotoğrafı aşağıda paylaşılmaktadır.



Şekil 1.28 : Yaş çekim ile alrılık elyaf üretim hattı.

Her bir elyaf çekim yöntemi kullanım alanına uygun olarak öne çıkmaktadır.

1.7.6 Poliakrilonitril kopolimerlerinden elektrospın yöntemiyle nano elyaf üretimi

Nano elyaf, çapı nano boyutta olan elyaftır.

Genellikle nano elyaf çaplarının olabildiğince küçük olması hedeflenir ama günümüzde 50-200 nanometre civarında olması yeterli görülmektedir. Hatta endüstride çapları 1 mikron altı parçacıklar da nano elyaf addedilmektedir. Nano elyaf poliakrilonitrilden başka diğer bazı sentetik elyaflardan da elde edilebilmektedir.

Elektrospın yöntemi ile elyaf üretimi konusunda ilk işaret edilecek husus konvansiyonel elyaf üretim metodlarında mekanik ve termal kuvvetler kullanılmasına karşın elektrospın yönteminde elektriksel kuvvetler kullanılmasıdır.

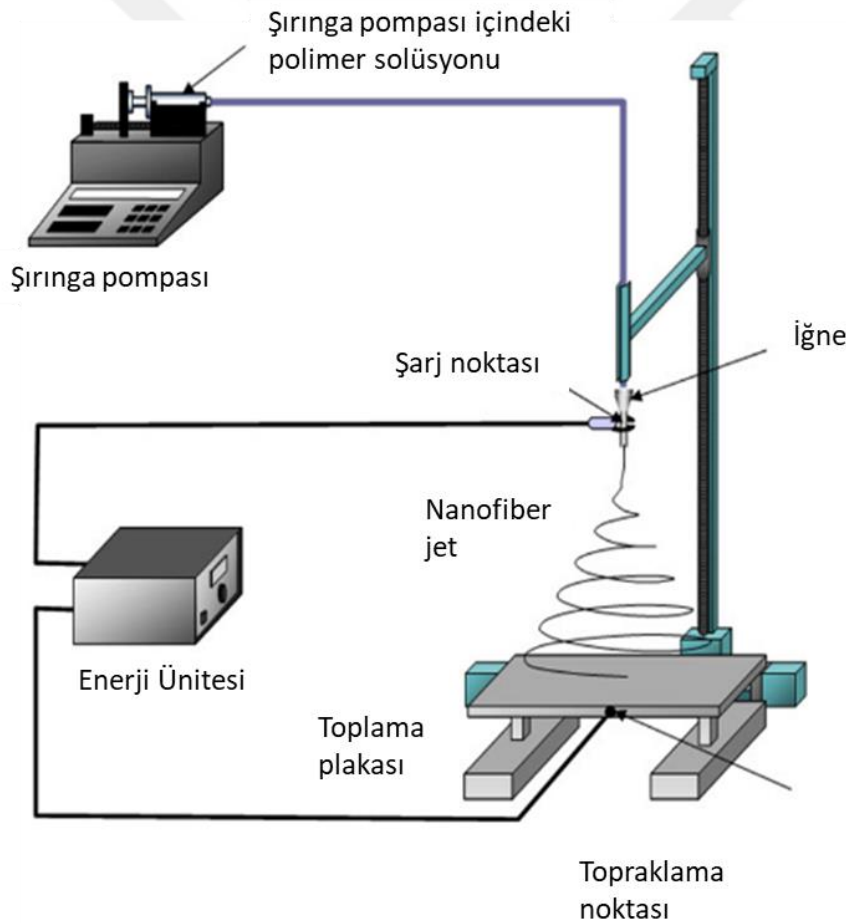
Elektriksel alanda elyaf çekim solusyonu içerisindeki polimer zincirlerinden polimer moleküllerinin çekilmesidir. Elyaf çekim solüsyonu (Polimer+ Solvent) elektrostatik kuvvetler altında solüsyon yüzey gerilimini yener ve solüsyon içerisindeki polimer

zincirleri toplama noktasına çekilirler ve toplama bölgesi tarafından (düz plaka, silindir, döner silindir, hareketli band...) istenilen biçimde toplanırlar.

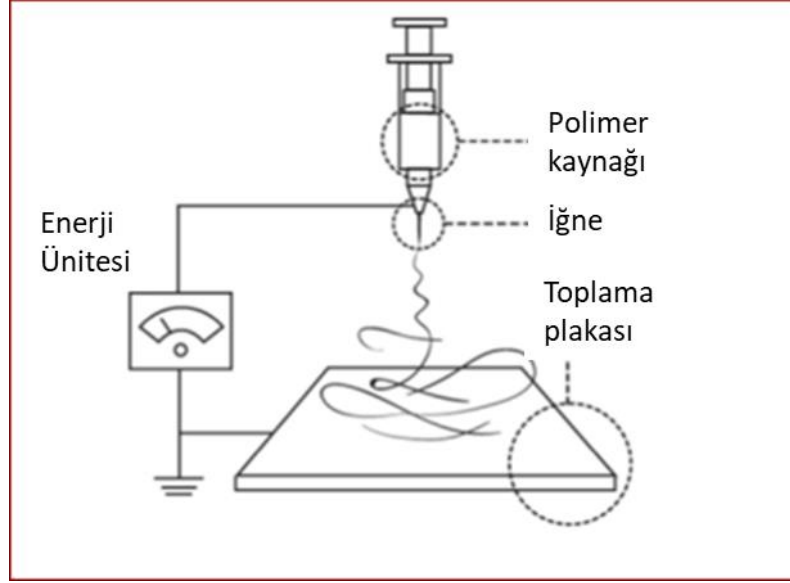
1.7.7 Nano elyaf üretimi

Polimer uygun çözücüsü içerisinde çözüldükten sonra safsızlıklardan kurtulmak için ultra filtrasyona tabi tutulur. Daha sonra safsızlıklarından arındırılmış (polimer+solvent) çözeltisi otomatik dozaj ayarlı bir düzenek ile spinneretin kapiler deliğine pompalanır. Sıvı kapilerin ucunda bir damla oluşturur. Bu damlaya yüksek bir voltaj uygulanır. Bu voltaj çözeltinin damlacığını toplama noktasına doğru çekerken, bir yandan solvent buharlaşarak ortamdan ayrılır diğer yandan çok ince-nano boyutta elyaf oluşur ve toplama noktasında toplanır.

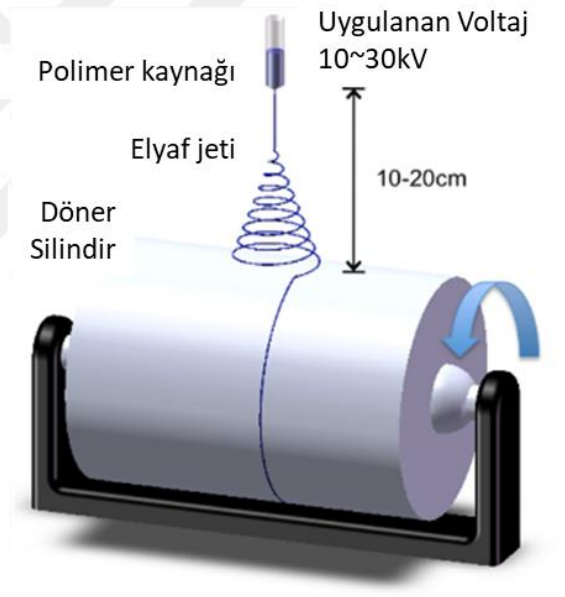
Elyaf çekimi yatay ya da dikey olarak gerçekleştirilebilir. Dikey nanoelyaf çekiminde elyafın yönü ya yerçekimine karşı ya da yerçekimi yönündedir.



Şekil 1.29 : Sabit toplama kollektörlü yukarıdan aşağıya dikey elektrospinning ile nano elyaf üretimi şeması (Gadre, 2015).



Şekil 1.30 : Dikey elektrospinning şematik yapısı; Polimer kaynağı, iğne (spinneret), elyaf toplayıcı, güç kaynağı (Ball, 2014).



Şekil 1.31 : Gravite yönünde elektrospinning şeması; Polimer çözeltisi, 10 ila 30 kV arasında ayarlanarak uygulanan voltaj, elyaf jeti, İğne ile toplayıcı döner silindir arasında ayarlanabilen 10-20 cm mesafe, döner toplama silindiri (Sarac, 1999).

1.7.8 Nano elyaf üretimi için elektrospin elyaf çekiminde proses ana parametreleri

- Uygulanan voltaj:

Elyaf çekim solüsyonunun iğne (spinneret deliği) ucundan çıkmaya başladığı sırada damla elektriksel kuvvetler nedeniyle şeklini yarım küreden, elipsoide, elipsoidten koni şekline değiştirir (Taylor Cone).

Uygulanan voltajın “taylor konisi” nden sıvı akımını sağlayacak bir eşik değerin üzerinde olması gerekir. Eşik voltaj değeri aşıldıktan sonra elyaf oluşumu başlar. Bazı araştırmacılar uygulanan voltajın artırılması ile daha küçük çapta nano elyaf elde edildiğini raporlamışlardır. Bu durum artan voltaj ile iğne ucundaki birbirini iten elektrostatik kuvvetlerin artması nedeniyle olabilir. Elyaf çapı uygulanan voltaja karşı grafiğe alınsa belli bir yüksek voltaj değeri sonrası elyaf çapı (X) eksenine paralel bir değerde seyreder. Bir başka tespit ise eşik değerden çok fazla artan voltaj ile birlikte toplama plakasında elyaf yerine boncuklar oluştuşmasıdır. Bu olgu ise voltaj değerinin olması gerekenden çok daha yüksek olmasından ve iğne ucundaki damlayı kopartıp almasından olabilir (Demir ve diğ, 2002).

- Polimer solusyonunun besleme miktarı:

Elyaf çapı ile polimer besleme debisi arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Kapasiteyi doğrudan belirleyen besleme debisi, çözeltinin iğne ucundan fışkırma hızını (jet velocity) belirler. Düşük besleme hızlarında çözeltideki solventin buharlaşması için gerekli zaman daha uzun olduğundan tavsiye edilmektedir. Besleme çok fazla olduğu zaman da toplama noktasında elyaf oluşmayıp boncuk oluşumu gözlemlenmektedir.

- İğne ucu ile toplama noktası arasındaki mesafe:

İğne ucu ile toplama noktası arasındaki mesafe arttıkça elyaf çapı küçülür. Uygulamadaki mesafeler 15 ila 50 cm arasında değişmektedir.

Mesafe çözeltideki solventin buharlaşması için gerekecek zamana etki ettiği için yine önemli parametreler arasındadır.

- Nano elyaf toplama noktası, kollektör:

Kollektörün rolü elyafı toplamak için iletken bir altlık oluşturmaktır. Genelde alüminyum folyo yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elyaf toplama noktasında metal ağ, metal silindir, iletken kağıt gibi bir çok toplama düzeneği gibi değişik toplama düzeneği olabilmektedir. Önemli olan husus toplama noktasında iyi bir topraklamanın sağlanmasıdır.

- Nano elyaf çekim prosesinin geçtiği ortam ile ilgili parametreler:

- Ortamdaki relatif nem miktarı, Daha kuru hava nano elyafın daha çabuk kurumasını sağlar.
- Hava sıcaklığı, Çözeltideki solventin kolaylıkla buharlaşmasını temin eder.
- Ortamdaki relatif nemin ve ortam kompozisyonunun elyaf morfolojisine etki ettiği gözlenmiştir.

Yukarıdaki anlatılan parametreler değiştirilerek amaçlanan sonuçlar (elyaf çapı, kapasite, çekme mukavemeti vb) elde edilir.

Toplama kollektörünün elyaf hızının biraz üzerinde döndürülmesi nano elyafların çekme aksı doğrultusunda oryantasyonunu sağlar ki bunun sonucunda elyaf çekme mukavemeti artar.

Taylor konisinin iğne ucu (spinneret deliği) ile elyaf akımı arasındaki açılı elyafların çekme mukavemetine etki eder.

Belli elektrik alanı ve kapasite (Flow rate) için parametrelerin optimizasyonu ile çekme ve Young Modülü'sü en yüksek (stiff) en ince elyaflar üretilir. Bu şartların dışına çıkıldığında, kesikli püskürtmeler (jet), farklı ve büyük çaplı elyafların oluşumu ve taylor konisinde kararsızlıklar gözlenmektedir.

Ancak, solüsyondaki uygun polimer konsantrasyonunu bulamama sonucu yüzey gerilimini yenmek için artırılan voltajın kesikli elyaf oluşumuna hatta küresel oluşumlara sebep olduğu gözlemlenmiştir.

1.7.9 Nano elyaf üretiminde elyaf çapı ve elektrik alanı

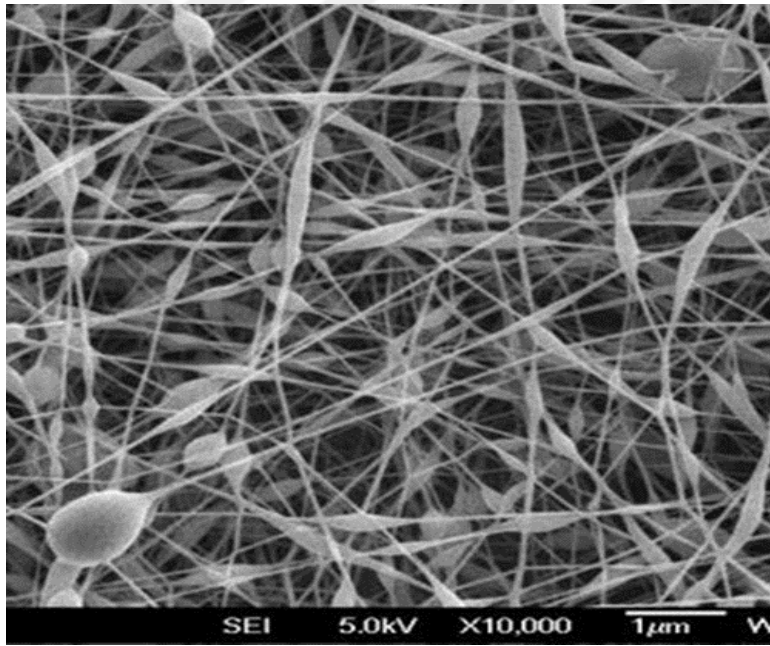
Akrilonitril ve kopolimerleri elektrospin yoluyla nano çapta elyafa çevrilebilmektedir.

Proses, akrilik polimer çözeltisinin uygun şartlarda ve karakteristikte hazırlanması ile başlar. Çözeltideki polimer konsantrasyonu polimer molekül ağırlığına (M_w), seçilen kopolimerin cinsi ve kompozisyonuna bağlı olarak %5-15 arasında değişmektedir. Tüm elyaf çekim sistemlerinde olduğu gibi çözeltinin iyi filtrelenerek safsızlıklardan kurtarılması gerekir. Filtrasyon seviyesi, kapiler çapına bağlı olarak değişir. Genelde, safsızlığın boyutu, kapiler çap alanının %5'ini geçmemelidir. Çözeltiden uygun işletme şartlarıyla elektriki alana polimerik çözeltinin spinneret (iğne) adı verilen bir deliğe enjeksiyonu, uygun şartlarda bir elektriki alan oluşturarak çözeltinin yüzey

gerilimini yenecek/bozacak kuvvetlerin oluştuğu bir voltaj uygulamak ve elyafın bir toplama noktasında toplanması etaplarını kapsar.

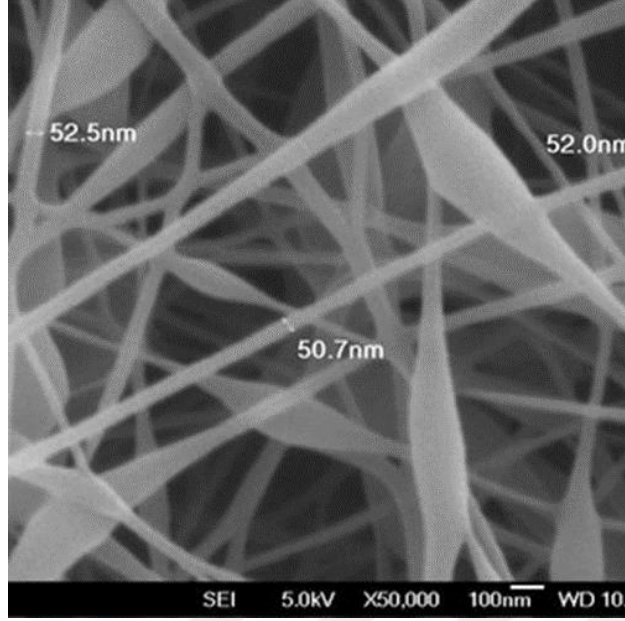
Yukarıdaki bu etaplarda amaçlanan malzeme özelliklerini yakalayacak elyaf cinsi, elyafın çapı (kalınlığı) elyaflar arası homojenite, elyaf yoğunluğu elde etmek için;

- Polimer prekürsörünü iyi tasarlamak gerekir,
- Solvent ve çözeltiye katkı maddeleri ilave etmek gerekebilir,
- Polimerli solusyonun fişkırdığı iğnenin iyi tasarlanması gerekir,
- İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ayarlanabilecek şekilde optimize edilmelidir,
- Voltaj, polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yenecek büyüklükte olmalıdır,
- Polimer özeltisi, besleme debisi, solusyon sıcaklığı (viscosity and surface tension) sabit tutulabilmelidir.



şekil 1.32 : Nano elyaf görünümu, büyütmeye (x) 10.000.

Elektro spinning yöntemiyle nano boyutta çapı olan elyaflar eldesinde besleme debisi—uygulanan voltaj optimize edilememesi halinde şekildeki toplan oluşabilmektedir



Şekil 1.33 : Nano elyaf görünümü, büyütme oranı 1/50.000.

Polimer çözeltisindeki solventin tam olarak buharlaştırılamaması hallerinde elyaf çaplarında lineer yoğunluk varyasyonu oluşmaktadır.

Nano teknolojiye gitgide artan ilgi, polimerik malzemelerde polimerlerin karakteristik özelliklerini daha iyi, daha dar limitlerde kontrol etme ihtiyacını daha da önemli kılmıştır. İstenmeyen yan reaksiyonlar, sonlanma ve/veya radikal transferi (Chain-transfer) kontrol altına alınarak istenilen molekül ağırlığı (Mw) ve istenilen Mw/Mn dağılımı tanımlanmış uç grup molekülleri kontrollü polimerizasyon teknikleriyle sağlanabilmektedir.

1.8 Poliakrilonitril Prekürsöründen Karbon Elyaf Üretimi

Tüm akrilonitril ve kopolimerlerinden karbon elyaf üretilebilir. Karbon elyaf üretme “spesifik yatırım tutarı” nı azaltmak, karbon elyaf “üretim maliyeti”ni düşürmek için “karbon elyafı üretilebilir özel akrilik elyaf” terimi üretilmiştir. Amaçları doğrultusunda iyi bir karbon elyafı kg başına en az yatırım ve kg başına en az maliyetle üretmekte “Precursor=öncül” üretimi en önemli husustur.

Karbon elyafının kalite parametrelerini prekürsör parametreleri belirlemektedir ve carbon elyaf maliyetinin %50 si prekürsör maliyetinden gelir. Beyaz elyafı karbon elyafına çevirirken en dikkat edilmesi gereken husus P(AN) molekülündeki karbon atomlarını olabildiğince kayıp vermeden karbon elyafa aktarmaktır. Akrilonitril molekülündeki “C” yüzdesi yaklaşık %68 olup akrilonitril yanında kullanılacak

plastifiyant monomer (Vinil esaslı komonomer) ve halkalanmayı tetikleyecek asidik monomer yüzdeleri de dikkate alındığında karbon elyafına aktarılan karbon oranı teorik oran biraz düşer.

Komonemerli özel akrilik prekürsörde “C” atomu yüzdesi (% 65-% 66) civarındadır.

Ekonomik açıdan akrilik bir (1) kg polimerden elde edilebilecek karbon elyaf miktarı maliyet açısından çok önemlidir. Monomerlerdeki karbonların kayıp verilmeden (CO, CO₂, HCN,) karbon elyafına aktarılması prekürsörün ısı stabilizasyonu ile ilişkilidir. Karbon elyaf üretiminde kullanılacak (SAF) prekürsörün özellikleri elyafın alev almadan okside edilmesinde çok kritiktir. Karbon elyaf üretimi maliyetinde en önemli ikinci parametre enerjidir ve bu da prekürsörün hangi sıcaklıkta ve hangi hızda oksitleneceğine bağlıdır.

Uygun bir akrilik prekürsör çok hızlı olarak okside olur ve maliyetteki ikinci büyük gider olan spesifik enerji miktarını % 25 - % 30 kadar azaltır.

İyi bir karbon elyaf prekürsörü için kullanılabilecek komonomerleri aşağıdaki gibi tabulolayabiliriz.

Çizelge 1.9 : Poliakrilonitril bazlı karbon elyaf prekürsör üretiminde çok kullanılan komonomerler.

Kimyasal sınıf	KOMONOMER
Asidik MONOMERLER	Akrilik asit İtakonik Asit Metakrilik Asit
Vinil ESTERLER	Metil akrilat, etil akrilat, butyl akrilat Metil metakrilat Vinil asetat
VİNİL AMIDLER	Akrilamit
Vinil halojenler	Vinil klorür, vinil bromür Allil klorür
DİĞER	Metakrilonitril,1-vinil-2-prolidon,4-vinil pridin vb.

Monomerlerde zincir üzerindeki “C” atomlarının CO ve veya CO₂ şeklinde yanmaması için prekürsörün ısı stabilizasyonu gerekir. İdeal durumda; oksidasyon esnasında/ sırasında sadece (C=N) oluşumu ve su ayrımı (-H₂O) reaksiyonları olmalıdır.

Stabilizasyon prosesinde stabilizasyonun ısı ve kimyasal yollarla ya da bunların birlikte uygulanması ile çok büyük enerji ekonomisi ve maliyet düşümü gerçekleştirilir.

Komonomer olarak seçilen metil akrilat (Plastifiyan) ve halkalılaşmayı başlatan ve destekleyen karboksilik asitli komonomer (genellikle itakonik asit) hem elyaf oryantasyonuna hemde halkalaşma reaksiyonuna sinerjik etki ile destek vermektedir (Morgan, 2005).

Karbon elyaf, yüksek çekme mukavemeti, düşük özgül ağırlığı (hafifliği), düşük ısı genleşme katsayısı özelliği, yüksek performans malzemelerinde en çok kullanım imkanı bulan teknik elyafıdır. (Morgan, 2005)

Karbonize olma özellikleri kazandırılmış akrilonitril kopolimerleri ve terpolimerleri karbon elyafına dönüştürülebilir. Esasen, tüm akrilonitril ve kopolimerlerinden de uygun koşullar sağlanarak karbon elyaf üretilebilir. Karbon elyaf üretme spesifik yatırımını azaltmak (CAPEX), karbon elyaf üretim maliyetini (OPEX) düşürmek için “karbon elyafına dönüştürülebilir özel akrilik elyaf” terimi üretilmiştir.

Kullanım alanı amaçları doğrultusunda özellikleri yüksek performans ihtiyaçlarını karşılamaya, uygun karbon elyafı üretmek, kg başına en az yatırım harcamasıyla ve kg başına en az üretim maliyetiyle çalışmak için “prekürsör=öncül” üretimi en önemli husustur.

Akrilik esaslı prekürsör üretimi konvansiyonel poliakrilonitril kopolimerlerinden;

- Polimer komonomer cinsi, kompozisyonu ve kompozisyona ilişkin destekleyici özellikler,
- Polimer ve polimer çözeltisinde kalmış olan safsızlıklarının seviyesi,
- Polimer ve Çözelti viskoziteleri,
- Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı
- Polimerin (-CN) gruplarına göre taktisitesi

gibi hususlarda farklılaşır.

Yüksek derecede isotaktik streoregüler akrilik kopolimerler (Yüksek kristaliniteye sahip yapı) karbon elyafının mekanik özelliklerini göreceli olarak iyileştirmektedir.

Akrilik kopolimerlerin isotaktik dizilimde üretimi çok önem kazanmaktadır!

Akrilik elyaftan karbon elyaf nasıl üretilir?

Karbon elyaf üretilen polimerin kompozisyonu standart akrilik elyaf kompozisyonundan farklıdır. Üretilen elyafın geçirdiği proses etaplarından oryantasyon standart akrilik elyaftan neredeyse % 50 daha fazladır. Üretilen beyaz elyaf (SAF= Special Acrylic Fiber) okside ve karbonize edilmek üzere besleme noktalarına aktarılır.



Şekil 1.34 : Karbon Elyaf Üretimi Tesisi.

Akrilik elyaflardan karbon elyafı eldesi iki önemli etaptan oluşur.

İlk etap; poliakrilonitril kopolimerinden prekürsör üretmektir.

İkinci etap beyaz elyafın siyah elyafa dönüştürülmesi etabıdır.

İkinci etapta kendi işinde iki aşamaya ayrılır. İlk aşama prekürsörün kısmi oksidasyonudur ve yatırım amaçlarında koruyucu yanmaz elyaf üretmek düşünülmüş ise bu aşama sonunda ısı stabilizasyonu tamamlanmış rengi siyah bir elyaf elde edilir. (PANOX) Isıl stabilizasyonu sağlanmış elyaf 400 °C ila 1400 °C arasında kademeli olarak karbon elyafa çevrilir. Gerek kısmi okside edilmiş, yanmaz elyaf üretilmesinde gerekse karbon elyaf üretiminde prekürsörün ısı stabilizasyon süreci ve işletme şartları çok kritik bir öneme sahiptir (Rahaman ve diğ, 2007).

Çoğu kere atmosferik şartlarda hava ortamında yapılan kısmi oksidasyon işlemlerinde polimer molekülleri lineer yapıdan halkalı yapıya geçerek daha sonraki sıcaklık yükseltme işlemlerinde elyaf erimez. Isıl stabilizasyon reaksiyonları sırasında (dehidrojenizasyon, halkalı yapıya geçiş, halkalı yapının aromatisasyonu) (-CN) gruplarının ve (-CH₂-) gruplarının azalarak yerlerine (-C=N-); (=CH) gruplarının olduğu analizlerle kolayca takip edilebilmektedir.

Reaksiyonlar sonrası oluşan karbon elyaflar son kullanım alanlarına göre karbon elyaf piyasasında tow bandındaki elyaf sayısına göre;

- İnce band (Small tow) karbonelyafı,
 - 1000 –1500 filament/tow bandı (1K—1.5K)
 - 3000 filament/tow bandı (3K)
 - 6000 filament /tow bandı (6K)
 - 12.000 filament/tow bandı (12 K)
- Tow bandındaki filament sayısı 12.000 den fazla olan kalın bant (Large tow) karbon elyafı;
 - 24.000 filament/tow bandı,
 - 48.000 filament/tow bandı
 - 60.000 filament/tow bandı

şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Karbon elyaflar, filamentlerinin mekanik özelliklerine göre de tasnif edilmektedir; Temel sınıflandırma tablosunu aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

Çizelge 1.10 : Karbon elyafların mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması.

Karbon Elyaf ve Kompozit endüstrisi pazarındaki sınıflandırması	Çekme Mukavemeti ve Young Modulus
Low MODULUS	TS: 2500—3500 MPa; TM< 200 Gpa
Standard MODULUS	TS:<= 5.000-5.500 MPa; TM: 220—260 Gpa
Intermediate Modulus	TS:<= 5.000 MPa; TM: 280—350 GPa
High Modulus	TS: <= 5000 MPa; TM: 350 –450 GPa
Ultra high Modulus	TS:>= 3.500 MPa; TM:> 600 GPa

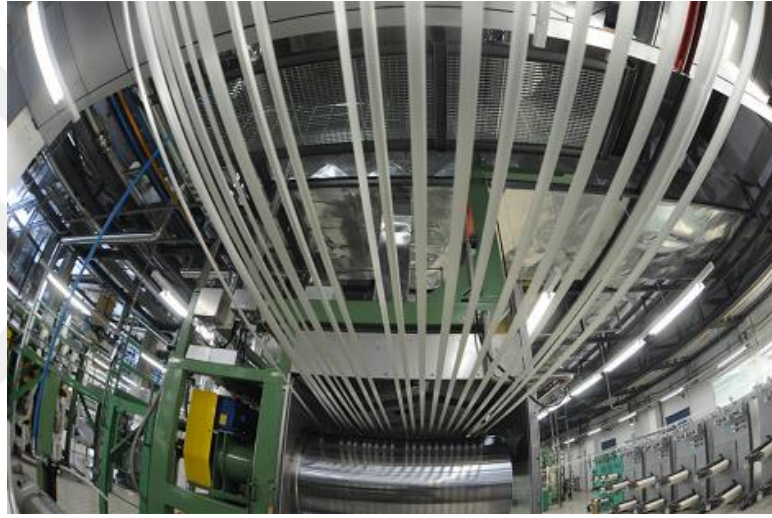
Yukarıdaki tablo haline getirilen, çekme mukavemeti ve yüksek Young Modülü, üretilen elyafın çapı ile anlamlı şekilde değişmektedir.

Teorik olarak, çok küçük çapta olan nano elyaf, konvansiyonel karbon elyafa göre (çapı yaklaşık 15 mikron olan tekstil elyafına göre) kıyaslanmayacak kadar kısa zamanda okside olur. (Üretkenlik—kapasite artırımı anlamına gelir!)

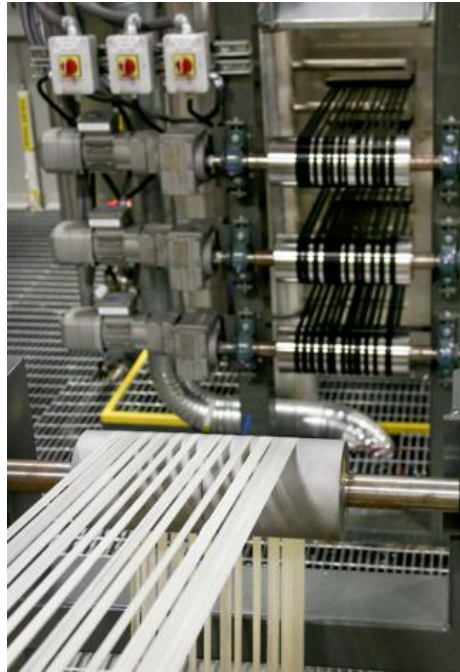
Karbon elyafına uygun özel akrilik elyaf, (SAF, Special Acrylic fiber) öncelikle düzgün şekilde (Tow bandı kesitinin geometrik düzgünlüğü önem arzeder) besleme sistemlerinden (Creel) geçerek oksidasyon fırınlarına beslenir.

Oksidasyon fırınlarında filamentler 200 °C-300 °C civarındaki sıcak hava ile muamele edilir. Bu işlemde (halkalanma(cyclization)—Hidrojenlerin ayrılması (dehydrogenation)—oksidasyon (oxidation)—çapraz bağlanma (cross linking) reaksiyonları cereyan eder.

Karbon elyafının kalitesini ve maliyetini tayin eden ikinci önemli husus kısmi oksidasyonun gerçekleştiği ısıl stabilizasyon operasyonudur.



Şekil 1.36 : Beyaz Elyaf'ın PAN Precursor, kısmi oksidasyon fırınına beslenişi.



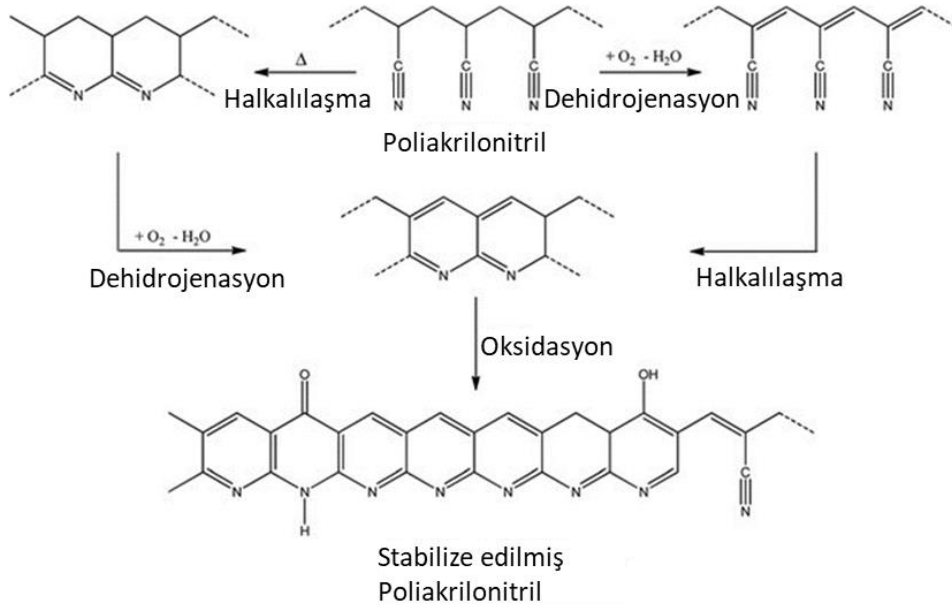
Şekil 1.37 : Prekürsör elyafın oksidasyon fırınına besleme hattı.



Şekil 1.38 : Oksidasyon fırını önden görünüşü.

Kısmi okside olmuş olan elyafın kalitesi, kimyasal açıdan aromatik indeks, fiziksel açıdan ise renk koyulaşması ölçümü, yakma testi, yoğunluk artışı ile takip ve tayin edilir.

Aromatik indeks $[I_{\text{Aromaticity}}] = (I_{2240 \text{ cm}^{-1}}) / ((I_{2240 \text{ cm}^{-1}}) + (I_{1595 \text{ cm}^{-1}}))$ ölçülerek (-CN) grubunun ne kadarının halkalaşmaya uğradığı hesaplanarak oksidasyon kalitesi hakkında karar verilir.



Şekil 1.39 : Akrilonitrilin kısmi oksidasyon ile stabilizasyonu (Morgan, 2005).

Karbon Elyaf Üretim Teknolojisi'ne bağlı olarak beyaz elyaf bir yandan halkalı yapıya dönüşürken bir yandan da oksidasyon havasının oksijeni ile dehidrojenasyona uğrar.

Halkalı yapıya dönüşmüş olan yapı da aynı şekilde oksidasyon havasının oksijeni ile bünyesinden su kaybeder. Oksidasyon derecesine bağlı olarak elyafın yoğunluğu artar.



Şekil 1.40 : Prekürsörün oksidasyonu. Oksidasyonun başladığının anlaşılması rengin beyazdan kahverengiye dönüşümü ile başlar.

Reaksiyonlarda en dikkat edilmesi gereken husus, P(AN) molekülündeki karbon atomlarını olabildiğince kayıp vermeden karbon elyafa aktarmaktır.

Akrilonitril molekülündeki “C” yüzdesi % 66,66 olup akrilonitril yanında kullanılacak plastifiyant monomer (Vinil esaslı komonomer) ve halkalanmayı tetikleyecek asidik monomer yüzdeleri de dikkate alındığında bu oran biraz düşer. (% 65)

Ekonomik açıdan akrilik bir (1) kg polimerden elde edilebilecek karbon elyaf miktarı maliyet açısından çok belirleyici önemdedir. Monomerlerdeki karbonların kayıp verilmeden (CO, CO₂, HCN, şeklinde) karbon elyafına aktarılması prekürsörün ısı stabilizasyonu kalitesi ile ilişkilidir.

Monomerlerdeki “C” atomlarının CO ve veya CO₂ şeklinde yanmaması için prekürsörün sadece stabilizasyon için oksidasyonu sırasında sadece (-C=N, halkalanma) ve su ayrımı (-H₂O) reaksiyonları olmalıdır.

Stabilizasyonun ısı ve kimyasal yollarla ya da bunların birlikte uygulanması ile çok büyük enerji ekonomisi ve maliyet düşümü gerçekleştirilir (Morgan, 2005).

Oksidasyon sürecinde homopoliakrilonitril polimeri/elyafı hava ortamında 244 °C—245 °C civarında halkalı yapıya geçiş sıcaklığına sahip iken, bu sıcaklık kopolimerlerde 175 °C-220 °C a düşer. (Wiley Periodicals, 2003)

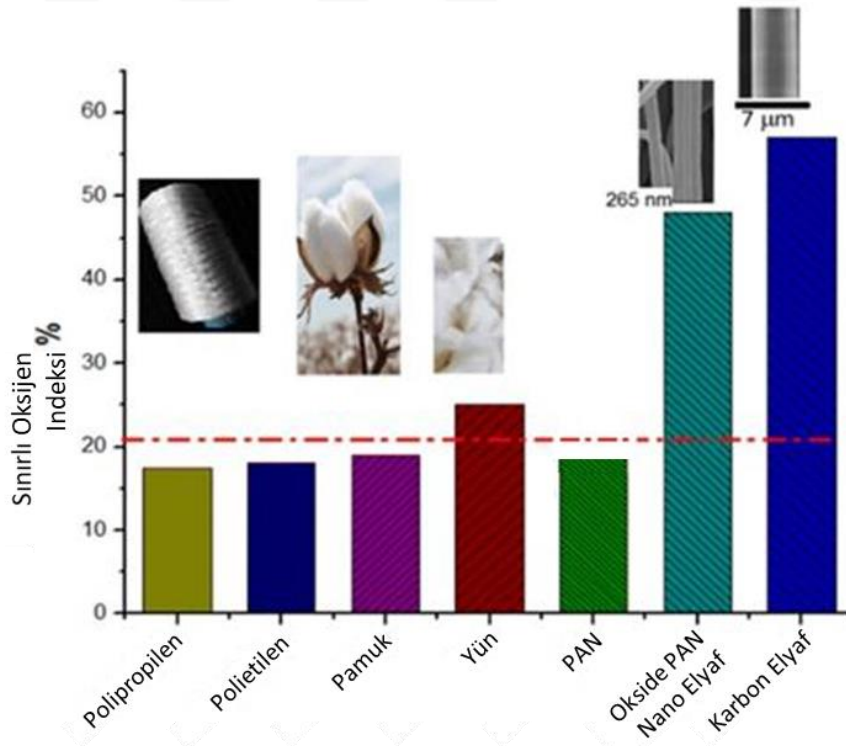
Akrilonitrilin kopolimerlerindeki komonomerin taşıdığı (-COOH) grupları, polimer linear yapısının halkalı yapıya dönüşümü hızlandırır (Ferguson, 1976; Grassie ve McGuchan, 1971).

Polimerdeki karboksilik asit miktarı arttığı zaman “egzoterm piki daha düşük sıcaklıkta ve daha az yoğunur. “(less intense)” şeklinde belirtilmektedir.

Çizelge 1.11 : Kopolimer kompozisyonlarına göre oksidasyon ve halkalı yapıya dönüş başlangıç sıcaklıkları tablosu.

Kompozisyon	(T) oksidasyon ve halkalaşma başlama sıcaklığı °C ;
AN—AA (akrilik asit)	220
AN—MAA(metakrilik asit)	200
AN—IA (İtakonik asit)	190

Isıl stabilizasyonu sağlanmış kısmi okside olmuş elyaflar, istenirse okside elyaf (PANOX) olarak satılabilir, istenirse de karbonizasyon sürecine tabi tutularak karbon elyaf olarak satılabilir.



Şekil 1.41 : Çok kullanılan bazı elyafların (LOI) değerleri (Sarac, 1999).

Karbonizasyon için alçak sıcaklık (LT, Low Temperature) sonrasında yüksek sıcaklık işlemi ocağına (HT Furnace) girer. Yüksek sıcaklık ocaklarından çıkan elyaf yüzey modifikasyonları sonrası uygun sizing polimeri ile kaplanarak bobinlere sarılıp paketlenerek kullanıma sunulur.

Karbon Elyaf tesisinde istenirse üçüncü bir ürün tipi olarak daha yüksek sıcaklıktaki bir fırında grafitizasyona tabi tutulur ve grafit elyaf olarak satılır.

Kopolimerler yada terpolimerler prekürsörleri tasarlarken reaksiyon reçetesinin bir optimizasyon dengesi yaratmasına dikkat etmek gerekir.

AN-MA-IA terpolimerinde IA'nın konsantrasyonunu artırmak yada MA'nın kompozisyonunu artırmak polimerizasyon genel hızını yavaşlatır (low overall polymerization rate), polimerin molekül ağırlığını düşürür.

Dolayısı ile yüksek-uygun molekül ağırlıklı (Mw) polimer eldesi için, Metilakrilat ve İtakonik asit konsantrasyonunu optimize etmek gerekir. Terpolimerlerin sentezinde, itakonik asit komonomeri özel bir davranış sergilemektedir. Akrilonitril yüzdesi aynı kaldığında itakonik asit yüzdesi arttıkça polimerin (T_g)'si artmaktadır.



2. DENEYSEL KISIM

Kullanılan Kimyasal Maddeler:

Akrilonitril : Merck ve Fluka. $\geq$ % 98

Metil akrilat : Merk $\geq$ % 98

Vinil Asetat : Merk $\geq$ % 98

Amonyum persülfat : La Chema, Czech Republic

Potasyum persülfat: Baker

Fe (SO₄).7H₂O : Riedel de Haen.

Sodium Metabisulfite: Riedel de Haen.

Monometakriloksipropyl sonlandırılmalı polidimetilsiloksan: Gelest.

Vinil fosfonik asit : BASF

Alendronate Sodium Trihydrate((4-Amino-1-hydroxybuty lidene) bisphosphonic Acid Monosodium) : Abdi İbrahim A.Ş.

Dimetil asetamid: Akkim Sanayi ve Ticaret A.Ş. Türkiye.

Dimetil formamid: Akkim Sanayi ve Ticaret A.Ş. Türkiye.

Kullanılan Cihazlar:

Viskozimetre: Cannon-Fenske viscosimeter.

SCHOTT viscosimeter, SCHOTT Instrument- Germany.

Viskozite ölçüm sıcaklığı ayarı su banyosu: Julaba.

TGA: Mettler Toledo, TGA1 Star System

DSC (Differential Scanning Calorimetry): EXSTAR6000 DSC

FTIR: Nicolet iS50 FT-IR ve THERMOSCIENTIFIC Nicolet 6700 (ATR)

NMR: Shielded Varian Inova 400

SEM: JSM7900 F Schottky, JSM-7610 Plus, XL 30 ESEM-FEG Philips.

SHIMADZU ICPE-9000 Atomic Emission Spectrometer.

2.1 Poliakrilonitril Sentezi

Üç boyunlu cam balon reaksiyon kabı içerisine 32.5 gr destile su konuldu. Üzerine, 0.1 molar sülfirik asitten üç damla damlatıldı, demirsülfat %1 lik stok çözeltisinden bir damla damlatıldı.

Cam balon sıcaklığı ayarlanabilen sıcak yağ banyosuna yerleştirildi. Cam kap muhtevasının sıcaklığı 65 °C'ta ulaşınca, sırası ile 15 g akrilonitril ilave edilip sıcaklık dengelenmesi için 3 dakika beklendi. 10 g destile suda çözülmüş 0.075 g amonyum persülfat ve 10 g destile suda çözülmüş 0.15 g metabisülfite çözeltileri reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi ve mekanik karıştırıcı hızı 100 devir dakikaya ayarlandı.

3 saat sonra balon içerisindeki polimer süspansiyonu soğutularak reaksiyon durduruldu. Reaksiyon ortamının pH'sı 3 ten 5 civarına çekilecek şekilde seyreltik NaOH çözeltisi ilave edildi.

Polimer süzüldü. Destile su ile yıkandı, 90 °C da etüvde kurutuldu.

Monomerden polimere dönüşüm veriminin % (80—83) aralığında olduğu tespit edildi.

2.2 Poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) Sentezi

İçinde 30 mL deiyonize su bulunan cam balon yağlı ısıtma sistemi içerisine daldırılarak yerleştirildi. N₂ gazı ile purge edildi. Start up suyu içerisine H₂SO₄ (0.1M) ve FeSO₄ (%1) çözeltilerinden 3 er damla damlatıldı. Reaksiyon kabının içine yerleştirildiği kaptaki yağ sıcaklığı 60 °C'a set edildi. 14,1 g akrilonitril, 0,9 g metil akrilat cam balonu içerisine ilave edildi. 12,5 g destile su içinde çözünmüş olan 0.09625 g sodium metabisülfite reaksiyon ortamına ilave edildi. Sıcaklığın 60°C gelmesi için beklendi. 10 g destile su içerisinde çözünmüş olan 0.0875 g amonyum persülfat reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Beş dakika sonra oluşmaya başlayan polimerlerle reaksiyon ortamı rengi gri-beyaz ve beyaz renge dönüştüğü gözlemlendi. Üç saat sonra ısıtma durduruldu ve reaksiyon ortamına 75 g destile su ilave edildi. 0.1 Molar sodyum hidroksitten 3 damla damlatılarak pH yükseltildi. 0.005 g (0.1) Molar etilendiamin sodyum tuzu ilave edildi.

Polimer süzülerek suyundan ve suda çözünüp polimer üzerinde kalan tuzlarından ayrıldı. Aseton ile yıkandı. Daha sonra sonikatörde 3 kez yıkandı ve tekrar süzülerek etüvde 60 °C ta kurutuldu.

2.3 Poli(akrilonitril-ko-vinilasetat) Sentezi

Poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) prosedürünün aynisi bu senteze de uygulandı. İçinde 30 mL deiyonize su bulunan cam balon yağlı ısıtma sistemi içerisine daldırılarak yerleştirildi. Isıtma yağı sıcaklığı 60 °C set edildi. 14,1 g akrilonitril, 0.9 g vinil asetat cam balonu içerisine ilave edildi. 12,5 g destile su içinde çözünmüş olan 0.09625 g sodium metabisülfat reaksiyon ortamına ilave edildi. Sıcaklığın 60 °C a gelmesi için beklendi. 10 g destile su içerisinde çözünmüş olan 0.0875 g amonyum persülfat reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Beş dakika sonra oluşmaya başlayan polimerlerle reaksiyon ortamı rengi gri-beyaz ve beyaz renge dönüştüğü gözlemlendi. Üç saat sonra ısıtma durduruldu ve reaksiyon ortamına 75 g destile su ilave edildi. 0.1 Molar sodyum hidroksitten 3 damla damlatılarak pH yükseltildi.

0.005 g, 0.1 Molar etilendiamin sodium tuzu ilave edildi.

Polimer süzülerek su ve çözünmüş tuzlarından ayrıldı. Aseton ile yılandı. Daha sonra sonikatörde 3 kez yıkandı ve tekrar süzülerek etüvde 60 °C ta kurutuldu.

2.4 Poli (akrilonitril-ko-vinilfosfonik asit) Sentezi

İçerisine 15 g reaksiyon öncesi suyu dodurulan üç boyunlu balon sıcaklığı 65 °C a ayarlanmış ısıtılmış yağ banyosu içerisine yerleştirildi.

Balon içerisindeki sıcaklık 60 °C a ulaşınca 0,2 g vinilfosfonik asitin sulu çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi.

Reaksiyon ortamına Fe^{++} çözeltisi ilave edilmedi.

0,1 g sulu metabisülfat çözeltisi reaksiyon kabına aktarıldı. Isıtma yağının sıcaklığı 60 °C'a düşürüldü. 3 dakika sonra 9,8 g akrilonitril reaksiyon kabına aktarıldı. Soğuk akrilonitril ilavesi sonrası sıcaklık kontrol edildi ve reaktör iç sıcaklığı 60 °C ta dengeye geldiğinde 0,07 g amonyum persülfat çözeltisi reaksiyon ortamına eklenerek reaksiyon başlatıldı.

Üç saat sonra, reaksiyon ortamına 50 mililitre destile su ilave edildi reaksiyon durduruldu.

Reaksiyon veriminin % 55 ler civarında kaldığı tespit edildi.

2.4.1 Poli (Akrilonitril-ko-vinilfosfonik asit) in organik çözücü (DMF) içinde AIBN ile polimerleştirilmesi

100 g DMF tartıldı. 60 g DMF reaksiyon cam balonuna aktarıldı.

Reaksiyon balonunu ısıtacak Isıtma yağı manyetik balık ile karıştırılmaya alındı. Reaksiyon balonu ısıtma yağı banyosuna batırıldı ve yağ sıcaklığı 70 °C a set edildi. Reaksiyon balonunun çıkışları kapatıldı. Sıcaklık kontrol edildi. Set sıcaklığının işlevsel olduğu görüldü.

Vinil fosfonik asit seramik bir krozedde eritildikten sonra ayrı bir krozedde 1,75 g olarak tartıldı ağzı kapatılarak bir kenarda bekletildi.

25 g akrilonitril tartılarak ağzı kapalı şekilde beklemeye bırakıldı.

0.25 g AIBN tartıldı. Bir kroze içerisinde 20 g DMF içerisinde çözüldü.

0.175 g malik asit tartıldı üzerine 20 g DMF ilave edildi.

Reaksiyon balonu içerisindeki DMF sıcaklığı 70 °C a ulaşınca sırası ile önce malik asit ilave edilip beş dakika beklendi. Vinil fosfonik asit ve akrilonitril ilave edildi. Beş dakika sonra reaksiyon balonundaki sıcaklık 70 °C ta dengeye geldikten sonra başlatıcı ilave edildi.

Reaksiyon başlama süresi kaydedildi. Üç saat sonra reaksiyon balonu yağ banyosunun içerisinde iken reaksiyon ortamı viskozitesinden reaksiyonun sonlanmadığı anlaşıldığından reaksiyona toplam reaksiyon süresi 10 saat olacak şekilde devam edildi. Reaksiyon ortamı 30 °C a soğutularak reaksiyon sonlandırıldı. Çözelti enjektör ile deiyonize su içerisine püskürtüldü.

Çökelen/koagüle olan polimer sonikatörde deiyonize suyla yıkandı.

Su trompu kullanılarak süzülüp yıkanan polimer etüvde 60 °C ta kurutuldu.

Reaksiyonda monomerden polimere dönüşüm yine % 50 ler civarında bulundu.

2.5 Akrilonitril Terpolimerleri

2.5.1 Akrilonitril-ko-vinilasetat-ko-vinilfosfonat terpolimer sentezi

141 g destile su tartıldı. Bu suyun 81 gramı 4 boyunlu cam balon içerisine aktarılarak sülfirik asit ile pH sı 3 civarına getirildi. Üzerine stok demirsülfat çözeltisinden bir damla damlatıldı.

Cam reaktör sıcaklığı ayarlanabilen yağ banyosuna daldırıldı. Yağ sıcaklığı 65 °C ta set edildi.

Önceden eritilmiş olan vinil fosfonik asitten 1,88 g tartılarak 20 g destile su ile birlikte reaksiyon ortamına aktarıldı. Karıştırıcı çalışarak çözelti homojenitesi sağlandı.

Cam kap içerisindeki karışım sıcaklığı 60 °C a ulaştığında 43,24 g akrilonitril ve 1,88 g vinil asetat monomerleri karışımı da reaktöre ilave edildi.

Reaksiyon kabındaki sıcaklık 60 °C a ulaştığında 20 g su içerisinde çözülmüş olan 0.047g sodyum metabisülfid cam balona ilave edildi.

Sodyum metabisülfid ilavesinden 2 dakika sonra içerisinde 0.0235 g amonyum persülfat çözülmüş çözelti de reaktöre ilave edilerek reaksiyon başlatıldı.

Reaksiyon süresi 3 saat olarak kaydedildi.

Reaksiyon cam balon içerisine pH'sı 8,5 olarak ayarlanmış olan 150 ml destile su ilave edilerek reaksiyon durduruldu. Süzülen polimer yıkandıktan sonra kurutuldu.

2.5.2 Akrilonitril-ko-metilakrilat-ko-vinilfosfonik asit terpolimer sentezi

Sıcaklığı 75 °C a ayarlanmış yağ banyosu içerisine daldırılan cam balon içerisine reaksiyon için gerekli destile suyun bir kısmı (40 ml) konarak sıcaklığı 75 °C a yükseltildi. Cam kaptaki destile su üzerine ortam pH'sı 3 civarına gelecek şekilde sülfirik asit damlatıldı. Daha sonra monomerler sırasıyla AN, MA, VPA cam balona ilave edilerek karıştırıcı çalıştırıldı. Isıtma yağı sıcaklığı 72 °C a düşürüldü. Balon mutesinin sıcaklığı 70 °C a ulaşınca üzerine sodyum metabisülfid çözeltisi eklendi. Karıştırıcı devri 150 devir/dakika yapıldı.

En son olarak cam balona amonyum persülfat çözeltisi eklendi ve reaksiyon başlatıldı.

Üç saat sonra reaksiyon durduruldu. Polimer süzülüp yıkandıktan sonra kurutuldu.

2.6 Alendronik Asit ve PEGDA Arasındaki Reaksiyon ile Būnyesinde Fosfor İçeren “Yeni Monomer, PEGDA-Ald” in Sentezi

{(PEGDA-Ald)} Monomerinin Sentezi:

5 mililitre destile su içerisinde, 3,0375 milimol (1g) alendronat sodyumtrihidrat tuzu ve 6,15 milimol DMAP (0.664 g) özelti haline getirildi. Alendronat ve DMAP sulu karışımı, 5 mililitre destile suda çözünmüş 0.03075 mol polietilenglikol diakrilat (PEGDA-575) özeltisi üzerine şırınga vasıtasıyla yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan karışım azot örtüsü altında oda sıcaklığında iki saat süre ile karıştırıldı. Çözelti üzerine THF eklendi. Üzerine THF eklenen karışım (-18) °C ta bir gece bekletildi.

Reaksiyon sonunda çökelti oluştu. Oluşan ökelti beş defa beşer dakika süreli olarak sonikatörde yıkandı. Ayrılan monomer derin vakum altında kurutuldu. Elde edilen monomer, D₂O içinde ¹H NMR, ¹³C NMR ve ³¹P NMR ile karakterize edildi.

2.7 Akrilonitril İle (PEGDA-Ald) Monomerinden [AN- (PEGDA-Ald) Kopolimerinin Sentezi

25 mililitrelik cam balon içerisine manyetik karıştırıcı atıldıktan sonra üzerine 9 g DMF içerisinde çözünmüş 1.76 g akrilonitril ve 0.44 g sentezlenmiş yeni monomer (PEGDA-Ald) karışımı cam balona aktarıldı. Cam balon sıcaklığı ayarlı yağ banyosu içerisine oturtularak sıcaklık seti 70 °C santigrat yapıldı. 2 g DMF içerisinde çözünmüş olan 2.2 mili g AIBN reaksiyon ortamına aktarıldı ve reaksiyon başlatıldı.

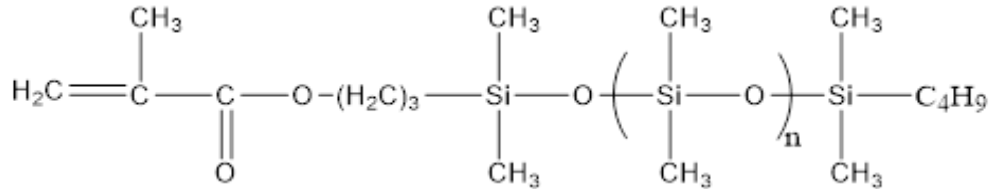
Reaksiyon, 5 saat sonra oluşan viskoz çözeltiyi soğutarak durduruldu. Oluşan polimeri, reaksiyona girmemiş monomerlerden ayırmak için deiyonize su ile çökeltme süreci uygulandı. Elde edilen kopolimer birkaç kez yıkandıktan sonra 80 °C ta etüvde kurutuldu.

Yukarıdaki aynı reçete ile akrilonitril ve (PEGDA-Ad) monomerlerinden (9:1) kopolimer ve (7:3) kopolimeri sentezlendi.

2.8 (Akrilonitril-Monomethacryloxypropylterminated-PDMSiloksan)

Kopolimeri Sentezi

[AN_{0.9975} – (MCR-PDMS)_{0.025}] İleriki reçeteleri hazırlamakta bilgi üretmek amacıyla, (Si) içeren bileşiğin polimerizasyona katılıp katılmayacağı denendiğinde (MCR-PDMS) monomerinin beklenenden daha hızlı reaksiyona girdiği gözlemlendi.



Şekil 2.1 : Monomethacryloxy propyl terminated polydimethyl siloxane monomer.

Sıcaklığı 70 °C' a ayarlı yağlı ısıtıcı içerisine yerleştirilen su mekanik karıştırıcı çalıştırılarak ısıtmaya alındı. Reaksiyon kabı cam balona 20 g destile su kondu. Üzerine 0.1M sülfirik asit çözeltisinden üç damla damlatılarak kap muhtevasının asiditesi pH=3 civarına getirildi. Reaksiyon ortamına %1 lik demirsülfat stok çözeltisinden 1 damla damlatıldı.

9 g destile su içerisinde çözülmüş olan 0.125 g sodyum metabisülfid reaksiyon kabına aktarıldı. (12.46) g akrilonitril ve 0.032 g monometilakriloksi propil sonlanmalı polidimetilsiloksan reaksiyon kabına aktarıldı.

Sıcaklığın 70 °C ta geldiği tespit edildikten sonra 9 g destile suda çözülmüş olan (0.0625) g amonyum persülfat çözeltisi ilave edilerek reaksiyon başlatıldı.

Reaksiyon 3 saat sonra, soğutulmuş pH≥ 5 civarına getirilerek ve inhibitor ilavesiyle sonlandırıldı. Süzülüp yıkandı. Kurutuldu.

2.9 Poli (akrilonitril- -monometakriloksi propil sonlu PDMS- vinilfosfonik asit)

Terpolimer Sentezi

30.25 g destile su cam balona aktarıldı. Cam balondaki destile suya 3 damla 0.1M sülfirik asitten damlatılarak pH düşürüldü. Sonra cam balon 75 °C a ısıtılmış silikon yağı içerisine daldırıldı.

Önce monomerler, sırası ile 12 g akrilonitril, 1.5 g (MCR-PDMS) monomeri ilave edildi. Sıcaklığın yükselmesi için beklendi. Sıcaklık 75 °C ta ulaştığında 9 g destile

suda çözülmüş olan 2.5 g vinil fosfonik asit reaksiyon ortamına ilave edildi. Sonra üzerine 8.5 g destile suda çözülmüş 0.126 g sodyum metabisülfid ilave edildi.

Balondaki karışım sıcaklığı 75 °C a ulaştığında, 8.5 g destile su içerisinde çözülmüş olan 0.126 g amonyum persülfat reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon başlatıldı.

Üç saat sonra reaksiyon durduruldu. Polimer yıkanarak süzöldü. Kurutuldu.

2.10 Su Absorbsiyon Kapasitesinin Tespit Edilmesi

50 °C ta %10 - %15 lik polimer konsantrasyonlarındaki çözeltilerden cam levhalar üzerinde ince filmler hazırlandı. Polimer çözeltisi kurutulduktan sonra filmlerin ağırlıkları tespit edildi. Daha sonra tekrar su içerisinde yatırılan filmler yaş halde iken sulu ortamdan çıkartılıp her iki yüzüne su emici kağıt havlu konarak 10 saniye beklendi. Filmler tekrar tartıldı.

Absorbe edilen % su miktarı= (yaş film ağırlığı-kuru film ağırlığı) / Kuru film ağırlığı olarak hesaplandı.

2.11 Viskozite Ölçümü

Sentezlenen polimerlerden hazırlanan %0,1lik DMF çözeltileri sıcaklık ayarı sabitlenmiş bir su banyosuna daldırılan viskozimetrelerle spesifik viskozite olarak ölçöldü.

Julaba-Heidolph marka techizat su banyosu aracılığı ile 25 °C a ayarlandı.

Viskozimetre su banyosuna kurulu düzenek aracılığı ile yerleştirildi.

Sıcaklıkları 25 °C a ayarlanmış olan solvent DMF'in akış süresi saniye olarak tespit edildi. Solvent akış süresi üç kez ölçölerek ortalama değeri tespit edildi.

Polimerin % 0,1 lik çözeltisi sıcaklığı 25 °C a ayarlanarak aynı viskozimetre ile istenilen miktarın/hacmin geçiş süresi tespit edildi. Geçiş süresi ölçme işlemi solvent geçişinde olduğu gibi üç kez tekrarlandı ve ortalama değeri tespit edildi.

Spesifik viskozite = (t polimer çözeltisi—t solvent geçiş süresi) / t solvent geçiş süresi olarak hesaplandı.

Polimer molekül ağırlığı ile viskozite arasında doğru orantılı bir bağ olduğu için molekül ağırlığı bilinen bir polimerden yararlanarak (ticari polimer) polimer molekül

ağırlığı tahmin edilebilmektedir. Laboratuvar çalışmalarında polimer sentezlerken Mark-Houwink eşitliğinin geçerliliği doğrultusunda molekül ağırlığına azaltma-artırma yönünde yön verildi.

$$([\eta]=KM_{1av}^{a1}, [\eta]=KM_{2av}^{a2}, K_1.[M_1]^{a1} = K_2[M_2]^{a2}) \quad (2.1)$$

Spesifik viskozite ölçülür, spesifik viskoziteye karşılık gelen intrinsic viskozite grafikte veya hesaplama bulunur ve Mark Houwink/Mark-Houwink-Sakurada eşitliği

$$[\eta] = K \times [Mn]^a \quad (2.2)$$

formülü ile polimerin molekül ağırlığı bulunarak kıyaslamada değerlendirilir.

Poliakrilonitril için viskozite ölçümü ile molekül ağırlığı hesaplama/bulma konusunda bir çok formül teklif edilmiştir.

Courtaulds Limited tarafından;

$$[\eta] = 5.74 \times 10^{-4} \times Mn^{(0.733)}; [\eta] = 5.74 \times 10^{-4} \times Mw^{(0.733)} \quad (2.3)$$

gibi eşitlikler türetilmiş ise de en yaygın kabul görmüş olanı Cleland & Mayer eşitliğidir.(Bamford ve diğ, 1958).

$$[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} \times Mw^{(0.75)} \quad (2.4)$$

(Cleland ve Stockmayer, 1955).

$$[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} \times Mv^{(0.75)} \quad (2.5)$$

(Mark ve diğ, 1968).

Uygulamada tutarlı sonuçlar veren bu formülün kullanıma uygun basitleştirilmesinde

$$Mw = 100.000 \text{ için } [\eta] = 1.31 \quad (2.6)$$

değerine tekabül etmektedir.

2.12 Nano Elyaf Üretim Deneyleri

Polimer ve kopolimerlerden nano elyaf çekimi:

Kuru polimerler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ağız kapalı bir beherde DMF içerisinde çözüldü. Çözelti homojenizasyon için karıştırıcı olarak 6 saat bekletildi. Çözelti vizkoziteleri dikkate alınarak çözeltiler ağırlıkça %5 lik ve % 10 luk olarak ayarlandı.

(AN-MA-VPA) solüsyonu INOVENSA elektrospin ekipmanı ile nano elyafa çevrildi.

Deney şartları:

Püskürme geometrisi: Dikey, iğne ucu ile kollektör arası mesafe 15 cm

Besleme miktarı: 1 ml/saat,

Deney ortam: Atmosferik, oda sıcaklığı

Kollektör: Döner ve alüminyum folyo kaplı,

Uygulanan voltaj: 20 kV

Oluşan elyaf, dikey aks üzerindeki yüzey üstüne yerleştirilen alüminyum folyo üzerinde toplanmıştır. Alüminyum folyo üzerindeki nano elyafa altın kaplaması yapılarak SEM’de incelemesi yapılmıştır. Elyaf çapları SEM vasıtasıyla ölçülmüştür. PAN ve P(AN-MA) ve P(AN-VA) dan üretilen nanoelyaflar mukayese amacıyla incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yanma gecikmeli özelliği kazandırılmış PAN üretmek için çalışmalar üç farklı adımda yürütülmüş ve her biri detaylı incelenmiştir.

Birinci bölümde, fosfor ihtiva eden komonomer olarak vinilfosfonik asit seçilmiş ve akrilonitril ile kopolimer ve terpolimerin sentezi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla PAN, P(AN-MA), P(AN-VPA), P(AN-MA-VPA) kopolimerleri ve terpolimerleri laboratuarda sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerde monomer cinsi ve kompozisyonlarının etkisi, fosforlu monomerlerde fosforun etkisi, araştırılmıştır. Elde edilen polimerlerden elyaf çekim solüsyonları hazırlanıp nano elyaf üretimi gerçekleştirilmiştir. Baz oluşturmak ve kıyas yapabilmek için ticari P(AN-MA) elyafları temin edilmiştir ve üretilen polimerlerle kıyaslamak amacıyla ilgili-uygun testler yapılmıştır.

İkinci bölümde, Silisyum içeren akrilik monomer olan (MCR-PDMS) kullanılarak P(AN-(MRC-PDMS) kopolimeri ve P((AN-(MCR-PDMS)-VPA)) terpolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ko-polimerlerin ve terpolimerlerin ısı kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca nano elyaf üretimi çalışılmıştır.

Üçüncü bölümde; alendronik asit ile PEGDA arasındaki aza-micheal reaksiyonu ile yeni bir fosfor içeren monomer (PEGDA-Ald) sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Bu yeni monomerin akrilonitril ile değişik oranlarda kopolimerleşmesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerlerden nano elyaf üretilmiştir.

3.1 Akrilonitrilden Homopoliakrilonitril Eldesindeki Bulgular ve Tartışma

Akrilonitrilin homopolimerizasyonu beklendiği gibi kolay ve sorunsuz gerçekleştirilebilmektedir. Bünyesinde hem nitril (CN) grubu hemde çift bağ bulunduran akrilonitril elektron veren monomerlerle katılma reaksiyonlarına kolayca katılır. Zira karbona göre yüksek elektronegativitesi olan azot atomunu taşıyan (CN) grubu akrilonitril molekülünde bir polarite yaratır. Akrilonitrilin vinil köküne bağlı (CN) grubunun elektron çekici özelliği kararlı bir karbanyonun rezonans yapısı

oluşturur ki bu da çift bağın göreceli olarak açılmasını kolaylaştırır, radikalik katılma reaksiyonu kolay gerçekleşir.

Akrilonitril homopolimerinde monomerler (head-to-tail) şeklinde birleşen (mer)ler oluştururlar. (-CN) grubu bir sonraki “C ” atomuna çok yakındır. Konvansiyonel polimerizasyon metodları ile üretimlerde polimerler ağırlıklı olarak ataktik ve bir miktar da sindiyotaktik formdadır.

(-CN) grubundaki (N) atomu orbitalinde çifleşmemiş elektron taşıdığı için hidrojen bağları yapmaya çok müsaittir. Ayrıca polar nitril gruplarının moleküller arasında birbirlerini itmeleri (intramolecular repulsion) moleküllerin helis konformasyonu almasına sebep olur. Bu yapı akrilonitril moleküllerine birçok kimyasala karşı dayanıklılık kazandırmakta ve aynı zamanda moleküle kendi eksen etrafında serbestlik tanımadığı içinde sertlik vermektedir. Bu özellik diğer vinil monomerlerinde gözlenmez (Michael, 2001).

“Deneyisel Kısım” da reaksiyon sıcaklıkları belli bir sınır ötesine artırılmamıştır. Sebebi;

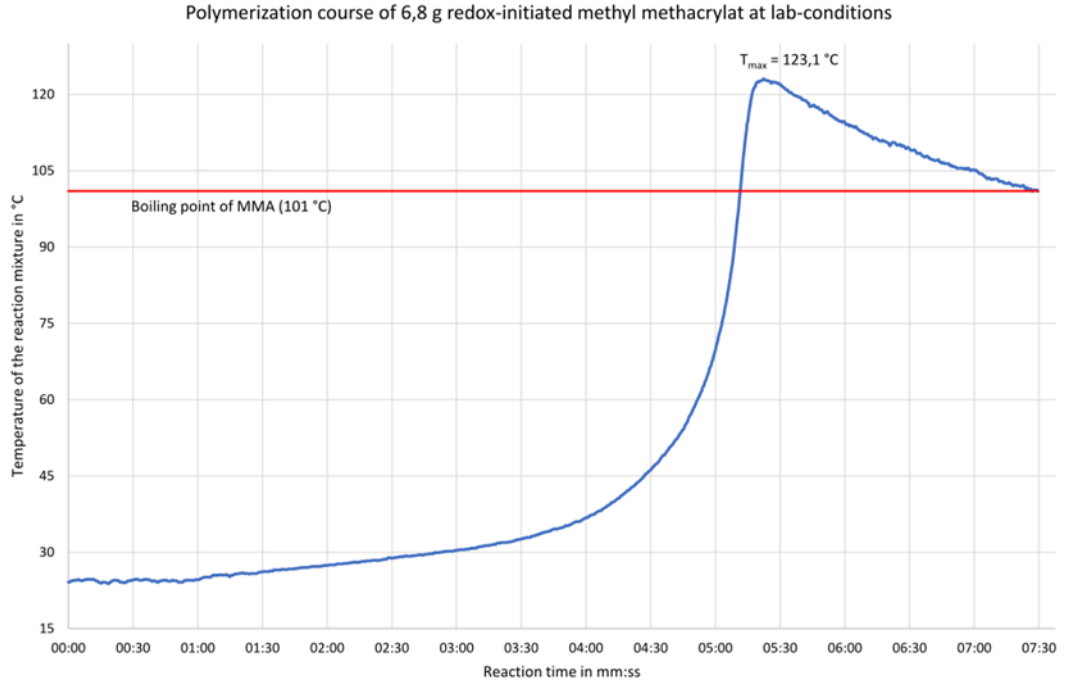
- 50 °C sonrası akrilonitrilin buhar basıncı çok yükseldiğinden akrilonitrilin bir kısmı buhar faza geçmekte ve zincir boyu dağılımını olumsuz etkilemektedir ve polimer zincirinde dallanmaya neden olma ihtimali artmaktadır. Akrilonitrilin buhar basıncı:

$$(P(\text{Pa})=\exp(47.60093361-5125.6810222/T(^{\circ}\text{K})-3.6823744\ln T+1.20848E^{-6}(T^2)) \quad (3.1)$$

denklemini uyarınca artmaktadır. (Daubert ve Hutchinson, 1990).

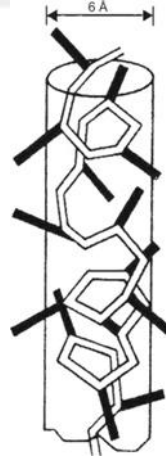
- Artan sıcaklık ile polimerizasyon hızı artmakta, artan polimerizasyon hızı artan hapsolmuş monomer % sini artırmaktadır. Paralel olarak otoakselerasyon olayı yaşama ve (Trommsdorff–Norrish effect) etkisi ihtimali artmaktadır (Alger, 1989).

Otoakselerasyon olayı aşağıdaki metil metakrilatin polimerizasyonunda gösterilmiştir.



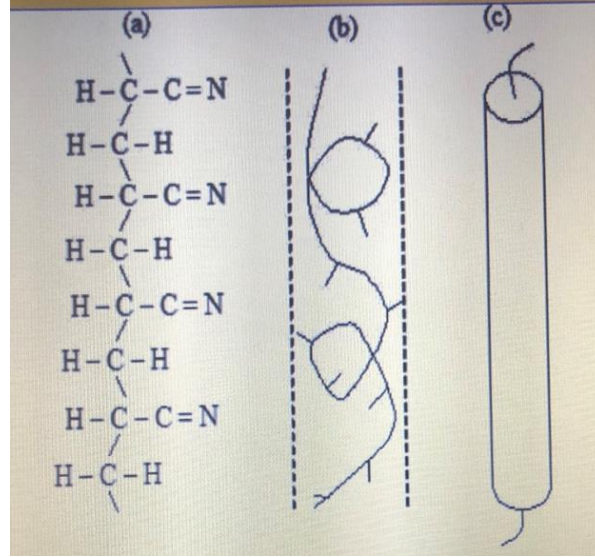
Şekil 3.1 : Otoakselerasyon nedeniyle metilmetakrilatın reaksiyon sıcaklığının kontrol edilememesi grafiği.

İşaret edilen nedenlerle akrilonitril kopolimerizasyon reaksiyon sıcaklığı en çok 70-75°C civarında tutulmuştur.

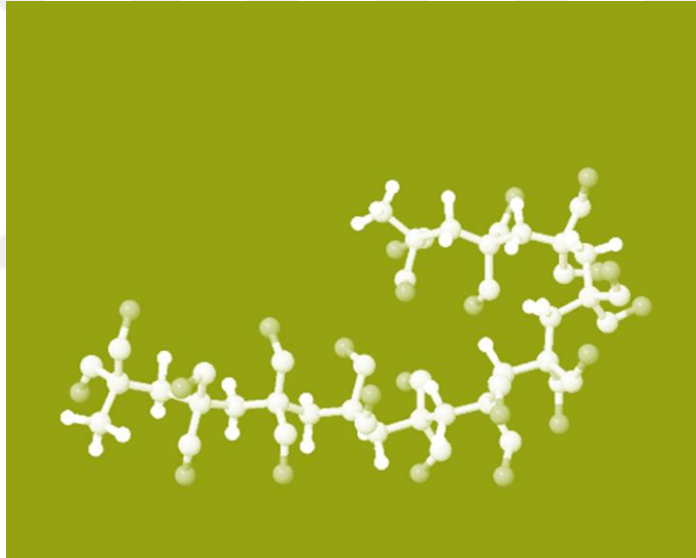


Şekil 3.2 : (-CN) grupları nedeniyle molekülleri arasında (H) bağları ve helisel yapı (Bhupender ve Mehdi, 2018).

(-CN) grupları 6 Å⁰ molekül çapının dışına sarkmış akrilonitril “mer” leri polimer solüsyonlarından elyaf çekimi noktasında zincirlerin bir çok noktasında birbirlerine dolanarak düğümler oluştururlar ki bu da neticede elyafın çekme mukavemetinin artmasını sağlarlar.



Şekil 3.3 : a-) poliakrilonitril zincirinin formülü, b-) poliakrilonitril polimer zincirini helisel yapısının gösterilişi, c-) poliakrilonitril zincirinin çubuk şeklinde gösterimi (Khan, 2017).



Şekil 3.4 : Poliakrilonitril polimer zincirinin görünümü (Khan, 2017).

Her ikinci karbon atomuna bağlı yüksek derecede polar (CN) grupları, zincirdeki akrilonitril moleküllerinin başka polimer moleküllerinde olmayan özellikler göstermesine neden olur. Aynı zincirdeki (CN) grupları birbirlerini iterler ve bu itmeler nedeniyle (CN) grupları antiparalel düzenlemelere uy(a)maz. Bağlararası açılar da konumlanmayı belirler. Bu durum polimer zincirini düzensiz (irregular) bir helisel yapı alacak şekilde bükerek. Akrilonitril molekülleri sanki bir çubuk gibi helisel bir yapı oluşturur. Bu çubukların çapı $6 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. (CN) grupları her birisi değişik açılara bakacak şekilde bu $6 \text{ \AA}$ lük çaplı çubuktan dışa sarkarlar. Bir çok araştırmacı akrilonitrilin net bir erime noktasının olmamasını bu yapıya

bağlamaktadırlar. Poliakrilonitril ısıtıldığında katıdan sıvıya geçişe serbestlik tanımayan bir yapıya sahiptir.

Polimer zincirindeki sarkan (CN) grupları birbirlerini etkilemenin yanısıra komşu diğer zincirdeki (CN) grupları ile de etkileşimdedir. Bu kuvvetler sonucu nitril grupları birbirlerine antiparalel durum oluşturdıklarında en büyük enerjiye sahip olurlar ve polimer zincirleri yapılarınıbu ideal duruma doğru yaklaşıtırlar. Tabii (CN) gruplarının bu durumu sindiyotaktik taktisiteye de sebep olur (McIntyre, 2004).

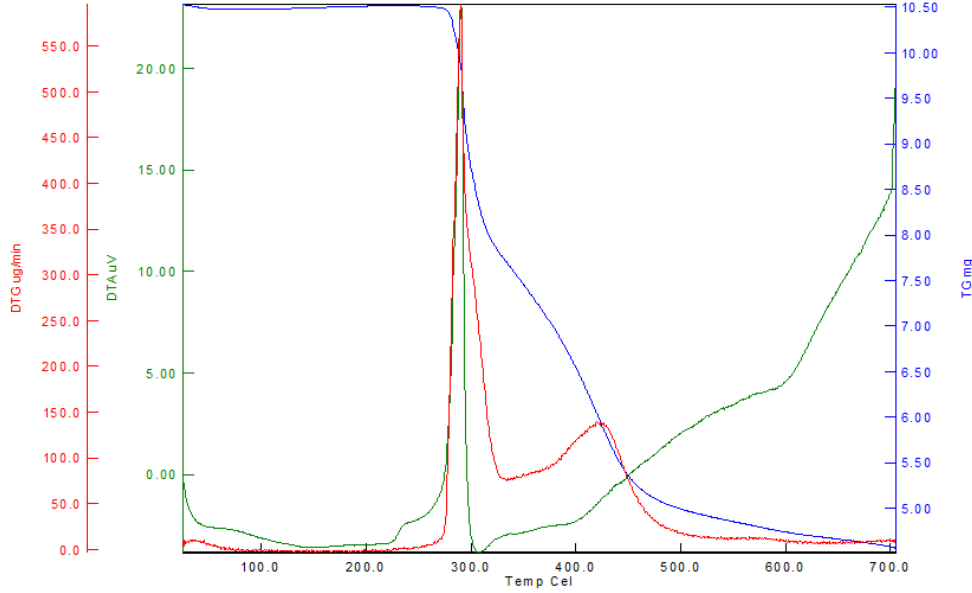
Akrilonitril polimerlerinde zincir karbon karbon (-C-C-) bağları etrafında belli bir dereceye kadar dönebildiği için zincir birçok defa bükülür (twist) ve sarım yapar (Turn). Bu durum oryantasyon sırasında fazla oryantasyona izin vermez. Ancak, karbon elyaf üretimi için kullanılacak prekürsörlerde ısıl işlemler altında polimer zincirleri çekim aksına göre kopma olmadan daha fazla çekilirler ki bu çekim sonrası mekanik özelliklerde çok büyük iyileştirme sağlar (Chuilin ve diğ, 2010).

Çizelge 3.1 : Akrilonitrilin pirolizi sırasında çıkan gazların, FTIR analizinde, bu gazların karşılığı olan fonksiyonel gruplar işaret edilmiştir (Syed ve Ahmad, 2002).

Poliakrilonitrilin pirolizi sırasında sıcaklık aralıklarına göre açığa çıkan gazların fonksiyon grupları ve frekansları.

Proliz Sıcaklığı, ° C	Fonksiyonel Grup	Frekanslar cm^{-1}
500	(-CN)	2216.42
	C-N	1265.90
	C=C	1595.42
600	(-CN)	2224.05
	C=N	1649.36
	C-N	1265.77
	C=C	1539.65
	N-H	3445.29
	C=O Aldehydes	1739.53
700	C=O Ketones	1701.79
	C=N	1653.23
	C-N	1021.84
	C=C	1540.69
	N-H	3442.13
	C=O Ketones	1701.01
	C-H	2924.63
	C=N	1649.58
800	C-N	1021.39
	C=C	1541.42
	N-H	3442.97
	C-H	2923.64

P(AN) piroliz gazları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar, grupların frekanslarından elde edilen bilgilerle polimer molekülü tasarımı ve poliakrilonitrilin kısmi oksidasyon şartları iyileştirilmektedir.



Şekil 3.5 : PAN homopolimerinin TGA ve DTG grafiği (PAN 2-11).

TGA grafiğinden görüldüğü gibi poliakrilonitrilin ısıtılmasında başlangıçta 298 °C a kadar bir kütle kaybı gözlenmemektedir. 298-300 °C aralığında şiddetli bir bozunma sonrasında ısıtma hızına bağlı olarak halkalı yapıya geçiş nedeniyle kütle kaybının gözlenemediği kısa bir yatay gidişten sonra bir hafif bir hörgüç (convex) meydana gelmektedir. 700 – 800 °C arasında bu hörgüç düşük bir eğimle yanmayan kısım (kül) bırakır.

Piroliz gazları cinsi ve TGA eğrisi, polimerin- kopolimerin tasarımında kullanılacak önemli bilgiler sunmaktadır.

3.2 (AN-MA) Kopolimeri ve (AN-VA) Kopolimeri

Kopolimerizasyon reaksiyonlarında komonomer seçimi ve kopolimer molekülünün tasarımında monomerlerin reaktivite oranları çok önemli rol oynarlar ve kopolimere yeni özellikler (fiziksel, kimyasal, termal,...) kazandırılması için önemli bir araçtır. Seçilen komonomer, kopolimerin özelliklerinin değiştirilmesinde “ideal monomer çifti” olması tercih edilen önemli bir husustur. İdeal “monomer çiftleri”nde reaktivite oranları birbirlerine yakın ($r_1 \times r_2$ yaklaşık = 1) ve iki monomer de benzer rezonans, polarite ve sterik karakteristiklere sahiptir.

Bu açıdan;

- (AN-MA) kopolimerinde [$r_1 \times r_2 = 1$ (yaklaşık)]'dir. 50 °C ta, $r_1 = 1.02$; $r_2 = 0.7$ ölçülmüştür. 60 °C ta bu değerler birbirine daha çok yakındır. AN ve MA için deneysel bulgularda r_1 ve r_2 sırasıyla 1 ve 0.94 bulunmuştur. Dolayısı ile (AN-MA) monomer çifti random kopolimerizasyon çok ideal bir monomer çiftidir.
- (AN-VA) kopolimerinde 50 °C'ta $r_1 = 4.05$ ve $r_2 = 0.061$ tespit edilmiştir. Bu durum bir kinetik uyumsuzluktur.

Akrilonitril nitril grubunun getirdiği potansiyel rezonans kararlılığına sahiptir ve fakat göreceli olarak reaktif bir monomerdir. Vinil asetat ise rezonans stabilitesi olmayan ve göreceli olarak reaktif olmayan bir monomerdir ama çok reaktif bir radikaldir. Dolayısıyla P(AN-VA) kopolimerinde, Akrilonitril radikal uçlu zincir, vinil asetat (VA) yerine bir akrilonitril (AN) ile çok daha hızlı bir şekilde birleşir. Aynı anda, vinil asetat uçlu radikal vinil asetat (VA) yerine akrilonitril ile birleşmeyi seçer. Dolayısı ile polimerde istenilen (VA) yüzdesini elde etmek için reaktöre girdilerde vinil asetat miktarı artırılır yani beslemede monomer karışımı içerisinde daha fazla vinil asetat vardır.

(AN ve VA) Monomer çifti kopolimerizasyon için ideal bir çift değildir (Lewin ve Pierce, 1998).

Ancak, endüstride bazı şirketler tarafından, ülkemizde AKSA Akrilik Kimya sanayii tarafından başarıyla bu monomer çifti ile üretim gerçekleştirilmektedir.

Metil akrilat-akrilonitril monomer çifti akrilonitril – vinil asetat monomer çiftine kıyasla random kopolimerizasyon için çok daha ideal monomer çiftidir. Monomerin içindeki (AN/ MA) oranıyla polimerin içindeki (AN/ MA) oranı birbirine çok çok yakındır ve bu durum reaksiyona girmemiş monomer kompozisyonuna da aynen yansımaktadır.

Polimetil akrilatın P(MA) tek başına TGA sı sıcaklığa karşı kütle kaybı incelenirse görülür ki 100 °C sıcaklığından itibaren kütle kaybı başlar ve 300 °C tan itibaren çok hızlı bir kütle kaybı oluşur, 500 °C tan itibaren ise kütle kaybı durur. (AN-MA) kopolimerindeki bozunma sıcaklığının P(AN) homopolimerinin bozunma sıcaklığından daha düşük olması (MA) monomerinin etkisi nedeniyledir.

P(AN-MA) ve P(AN-VA) kopolimerlerinin TGA grafiklerini karşılaştırdığımızda şu bulgulardan söz edebiliriz; P(AN-MA) kopolimerinde (MA) konsantrasyonu arttıkça (T_d) dekompozisyonun başlangıç sıcaklığı (T_o) MA konsantrasyonu ile paralel olarak artar. Bu durum (AN-VA) polimerinde farklıdır. Polimerdeki (VA) konsantrasyonu arttıkça dekompozisyonun başlama sıcaklığı (T_o) önce artar sonra düşer (Miller, W., Smith, C.W., Evans, K.E. 2009).

TGA grafikleri incelendiğinde şu yorumlarda ve çıkarımlarda bulunmak mümkündür; Yanma dirençli polimerler tasarımında ısı bozunma eğrisi çizgisinin üzerindeki alanın küçültülmesi ve bozunma başladıktan sonraki kütle kaybı hızı, kütle kaybı eğrisinin eğiminin düşürülmesi hedeflenir.

Homopoliakrilonitrilin (TGA)'sı ısıtma hızına bağlı olarak anlamlı bir fark gösterir.

Isıtma sıcaklığı 2 °C/dakika ve altında olursa; dört bölge farkedilir. (30-300 °C) aralığındaki birinci bölgede kütle kaybı yoktur. İkinci bölgede (300-350 °C) aralığında belli bir eğim ile yaklaşık % 20 nin altında bir kütle kaybı olur. Üçüncü bölgede (350—550 °C) aralığında halkalı yapıya dönüşüm (laddering) boyunca kütle kaybı başka bir konveks çizgiyi takip eder. Halkalı yapı bitene kadar hemen hemen kütle kaybı yaşanmaz! Çıkan gazlar azdır. Dördüncü bölgede kütle kaybı ikinci bölgeden farklı bir eğimle devam ederek (600-800°C) sonrası kül bırakma bölgesi ile TGA analizi sonlanır.

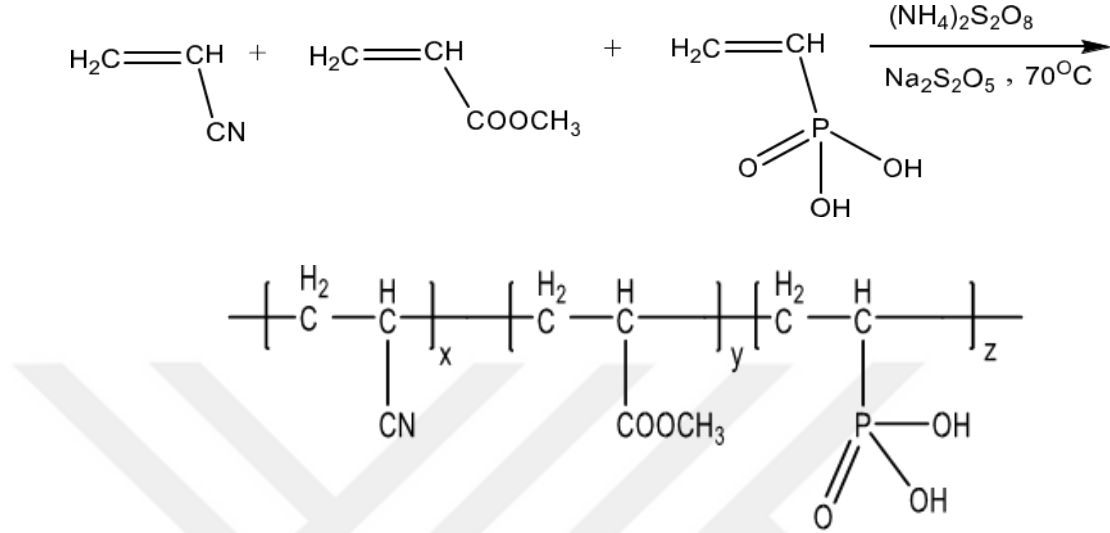
Akrilonitrilin kopolimer ve/veya terpolimerlerin grafiklerinde gözlenenler; kopolimerler homopoliakrilonitrilden önce, daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlar. Bozunma sıcaklığının hemen sonrasında ise ((T_o) = onset temperature)) muhtemelen daha fazla absorbe edilmiş su ve/veya kristal suyu nedeniyle kütle kaybı daha uzun süre düşük eğimle gider. Bozunma eğrisi üstündeki alanın bozunma çizgisi altındaki yanmayan, enerji salgılamayan katı madde olarak kalan kısma oranı ne kadar küçük olursa yanmaya direnç o kadar iyidir anlamına gelir.

3.3 P(AN-MA-VPA) Terpolimeri Sentezi Bulguları

Fiziksel özellikleri ticari (AN-MA) tekstil elyafına yakın, az bir miktar (VPA) içeren P(AN-VPA) ve P(AN-MA-VPA) polimerleri %70 civarındaki verim oranıyla sentezlen(ebil)miştir. Muhtemelen (VPA)'nın reaksiyon ortamındaki radikallerle etkileşiminden dolayı verim ve molekül ağırlığı endüstriyel üretime kıyasla göreceli

olarak düşük kalmaktadır. Bu sorunlar uygun reçete ve uygun deney şartlarının dikkatle uygulanması ile optimize edilerek aşılabilmektedir.

P(AN-MA-VPA) terpolimerinin oluşum reaksiyonu mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir.



Şekil 3.6 : P(AN-MA-VPA) terpolimerinin sentez denklemi.

Ancak, polimerizasyon reaksiyonları durdurulurken ortam pH'sı (NaOH) ile 5 civarına getirildiği için kopolimerler ve terpolimerlerde fosfat grubu muhtemelen mono sodyum tuzu şeklindedir.

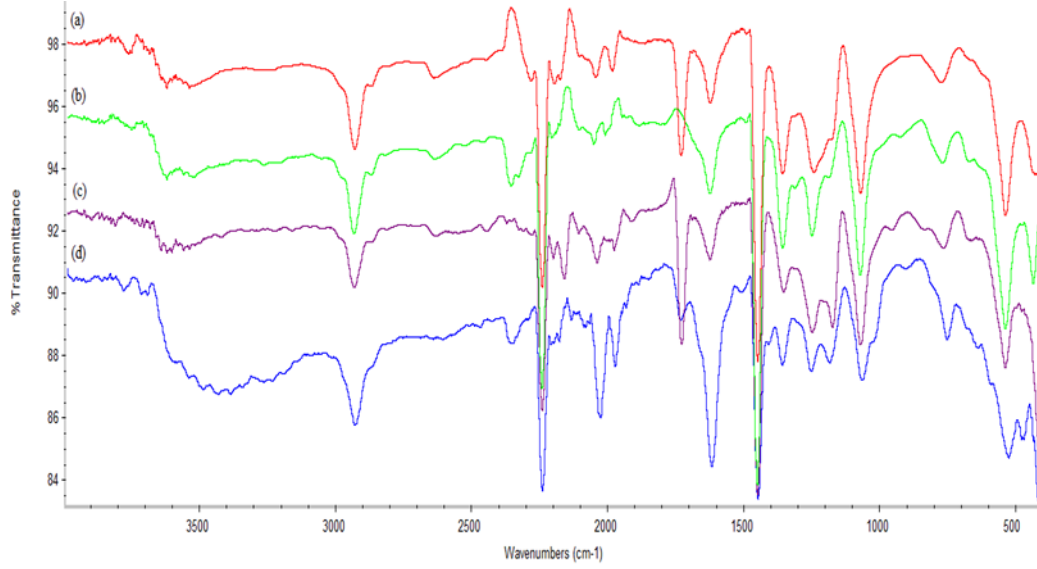
P(AN-MA) ve P(AN-MA-VPA) kopolimerlerinin $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ redoks sistemi ile sentezi ve reaksiyon şartları aşağıda tablodan incelendiğinde;

Çizelge 3.2 : P(AN+MA+VPA) nın sulu ortamda redoks sistemi ile polimerizasyonu ile değişik polimerler eldesi.

Polimer	AN (mmol)	MA (mmol)	VPA (mmol)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (mmol)	$(\text{I})_{\text{sp}}$	M_v (g/mol)
PAN 1	188	-	-	0.28	-	-
P(AN-MA)2	231	2.9	-	0.33	0.37	146,200
P(AN-MA)3	231	2.9	-	0.5	0.30	126,480
P(AN-MA)4	231	2.9	-	0.66	0.21	95,680
P(AN-MA-VPA) 2	226.4	2.9	2.3	0.33	0.46	167,270
P(AN-MA-VPA) 3	226.4	2.9	2.3	0.5	0.45	165,170
P(AN-MA-VPA) 4	226.4	2.9	2.3	0.66	0.34	138,100
P(AN-MA-VPA) 5	226.4	2.96	4.7	0.66	-	-
P(AN-MA-VPA) 6	226.4	9.3	5.0	0.66	-	-
P(AN-VPA) 7	226.4	-	7.0	0.66	-	-
P(AN-VPA) 8	226.4	-	12.2	0.66	-	-

Reaksiyonlarda, (Başlatıcı /Monomer) oranının artırılması ile (özellikle belli bir değeri geçtiğinde) artan oran ile birlikte molekül ağırlıkları düşmektedir. Kinetik

polimer zinciri uzunluğu şeklinde olup başlatıcı konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Yani zincir büyüme hızı başlatıcının monomere bağlanması olan başlatma hızından yüksektir. Çalışmalarda, polimer molekül ağırlıklarının, yanmazlığı daha olumlu destekleyebilen bir yüksek molekül ağırlığı seviyesine çıkması için spesifik viskozitenin ($\eta_{sp} \geq 0.3$) civarında olmasının katkı sağlayacağı anlaşılmıştır.



Şekil 3.7 : Polimerlerin FTIR-ATR spektrumları (a):P(AN-MA-VPA)5, (b): P(AN-VPA)7 (c): P(AN-MA-VPA)6, d: P(AN-VPA)8.

ATR-FTIR spektra grafiğinde 2939 cm^{-1} ve 2243 cm^{-1} pikleri sırası ile [(C-H) stretching] ve $(\text{C}\equiv\text{N})$ 'e aittir. 1454 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} pikleri [(C-H) bending] pikleridir.

1740 cm^{-1} de görünen pik terpolimerin metil akrilat ester grubu karbonil $[\text{C}=\text{O}]$ stretching vibration] pikidir.

P(AN-VPA) Kopolimerinin P-O-H bağı 1647 cm^{-1} de görülmektedir. 1090 cm^{-1} piki $[\text{P}=\text{O}]$ stretch] ve $985\text{-}905 \text{ cm}^{-1}$ 'te görülenler ise $[\text{P}-\text{O}]$ stretching] pikleridir. Bu bandlar fosforik asitli kısım çok az miktarlarda olduğu için P(AN-MA-VPA) terpolimerinde görülememektedir.

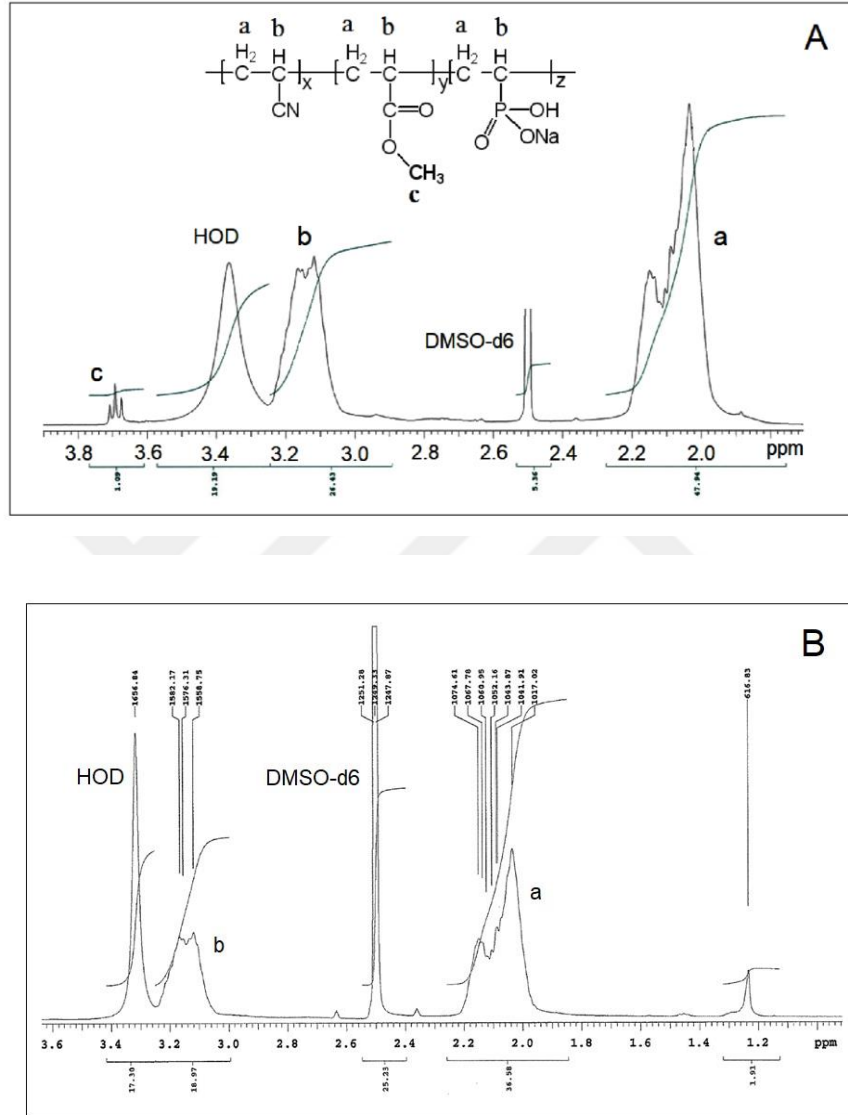
P(AN-VPA) kopolimeri (a) da $3600\text{-}2900$ arasında geniş çok yayvan bir spektrum görülmektedir. Bu değişik durum (b, c, d) eğrilerinde görülmemektedir.

P(AN-MA-VPA) terpolimeri $^1\text{H-NMR}$ grafikleri:

Grafik 4.3 A, P(AN-MA-VPA)5 terpolimeri $^1\text{H-NMR}$; $\delta=(1.9\text{-}2.25)$ ppm metilen (CH_2) protonlarıdır. (a): $\delta=(3\text{-}3.25)$ ppm aralığı metin (CH) protonları (b): AN, MA

ve VPA dan gelen tekrarlanan birimlerdir. $\delta = 3.6-3.8$ ppm triplet şeklinde görünenler (OCH₃) grubuna aittir.

Metil protonlarının yarılmaları (splitting) ¹H-NMR spectrum, A: P(AN-MA-VPA)5; Solvent: DMSO-d₆' grafiğinde de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.8 : A: P(AN-MA-VPA)5; B: P(AN-VPA)7 polimerleri ¹H NMR Grafiği.

Özellikle az miktarda (MA) ihtiva eden kopolimerlerinde P(AN-MA) sinyal yarılmaları görülmekte ve bu sinyal yarılmaları ¹H-NMR P(AN-MA-VPA)6 terpolimerinde de gözlemlenmektedir.

A, Grafiğinde P(AN-VPA)7 kopolimerinin ¹H-NMR'ı görülmektedir. Grafikte görülen (a) da $\delta=(1.9-2.25)$ ppm metilen protonlarıdır. (b) de $\delta=(3-3.25)$ ppm sinyalleri, {methine (CH)} protonlarına tekabül etmektedir. $\delta = (3.6-3.8)$ ppm'de pik gözlenmemektedir.

¹H-NMR grafikleri terpolimerin kompozisyon hesaplaması:

(y) terpolimerdeki (MA) miktarı (OCH₃) teki metil protonlarının toplam metin ve metilen protonlarına entegrasyon oranlarından hesaplanır. (y) değeri ve terpolimerdeki monosodyum formundaki (P) miktarı kullanılarak (x) ve (z) değerleri aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$x+y+z = 100 \quad (3.2)$$

$$\%P = (31.z.100) / (53x+86y+130z) \quad (3.3)$$

Sonuçlar tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 3.3 : ¹H-NMR grafiğinden hesaplanan Akrilonitril mol % si(x), Metilakrilat mol % si(y), vinil fosfonik asit % si (z) değerleri ve ağırlıkça % (P) miktarı.

Polymer	Feed	P	y(mol%)	x-y-z
	Mol%	wt %	From 1H-NMR	Mol%
P(AN-MA-VPA)5	96.7-1.26-2.04	0.25	1.37	98.2-1.37-0.43
P(AN-MA-VPA)6	94.07-3.86-2.07	0.08	2.9	96.97-2.9-0.13
P(AN-MA-VPA)7	96.97-0.0-3.03	0.26	0	99.55-0.0-0.43

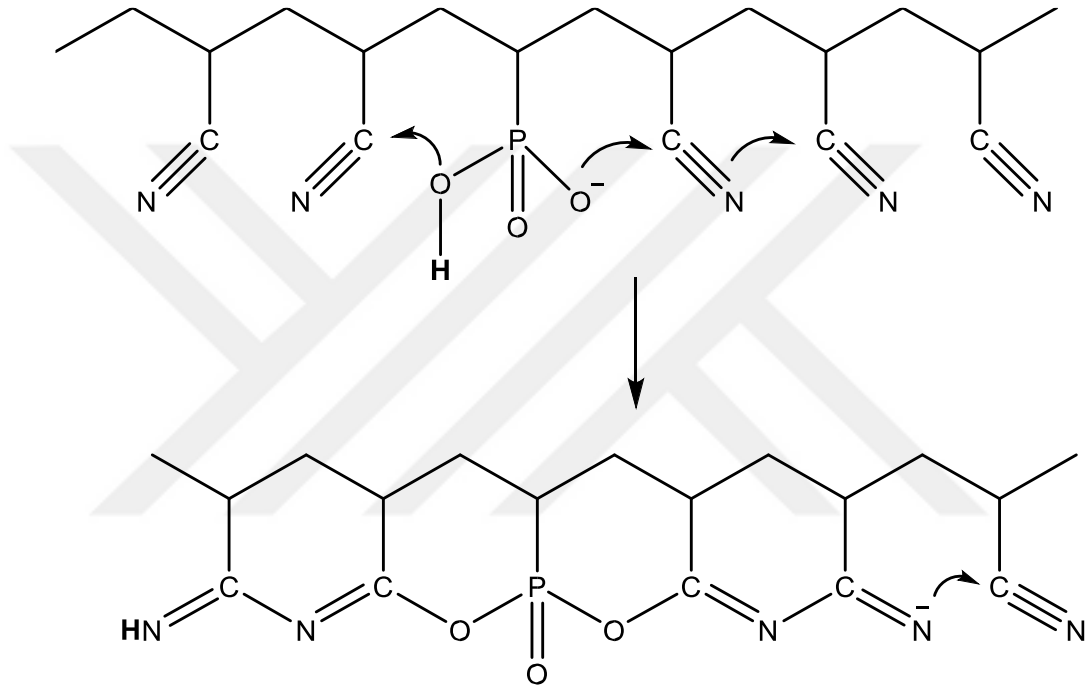
Polimer bünyesine girmiş olduğu hesaplanan (x, y, z) değerleri reaktör girdi oranları değerlerinden farklıdır.

P(AN-VPA)7 kopolimeri ve P(AN-MA-VPA) terpolimerindeki (VPA) miktarları besleme mikarlarından düşüktür. Bunun nedeni sulu ortamda süspansiyon polimerizasyonunda (VPA)'nın reaktivite oranının (AN)'den düşük olması ve suda çözünen (VPA) nın su fazında kalmasıdır.

Polimerde fosfor bulunduğu için polimerin sıcaklığının yükselmesi/yükseltilmesi sırasında nitril gruplarının (-CN) halkalı yapıya geçtiği görülmektedir; PAN ve PAN kopolimerlerinde, kuvvetli nükleofillerin (KOH veya NaOH) kullanılması halinde 70 °C' ta nitril (-CN) grupları hidroliz olabilmektedir. Hidrolizin reaksiyon süresinin; nükleofilin konsantrasyonuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. Bu bulgu reaksiyonun ilk adımı olan nükleofilin nitril grubuna etkisi ile başladığından beklentilerle aynı doğrultudadır. Reaksiyon sırasında, 70 °C taki hidroliz esnasında da sınırlı miktarda halkalı yapıya geçiş tespit edilmiştir. (Kampalanonwat, P. ve Supaphol, P., 2011)

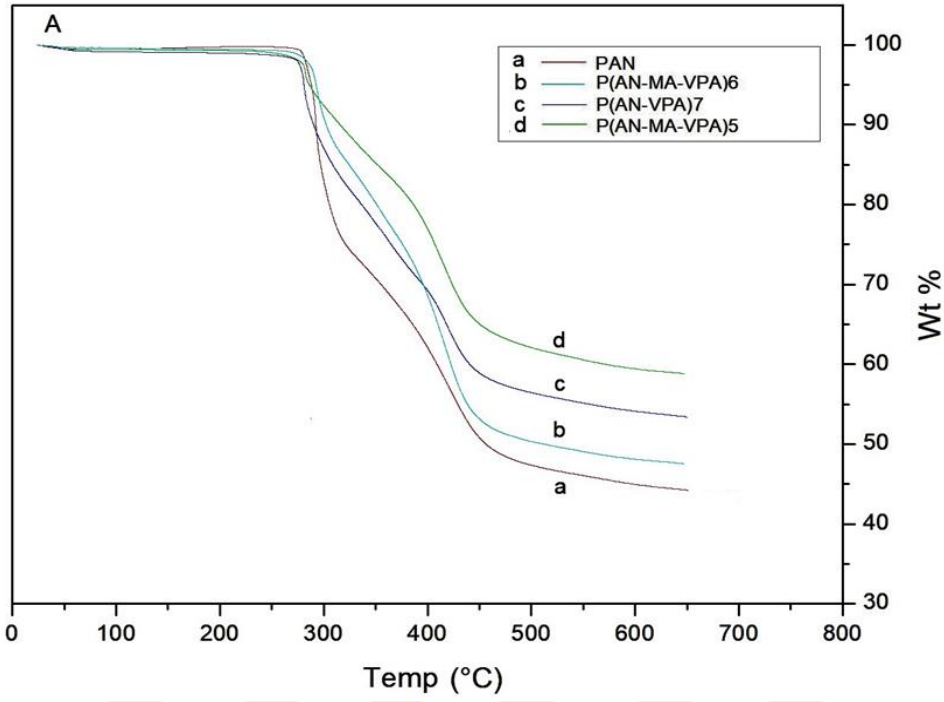
Akrilik asit, itakonik asit gibi karboksilik asit ihtiva eden PAN kopolimerlerinin ısı stabilizasyonu reaksiyonları sırasıyla 220 °C ve 190 °C sıcaklıklarında başlar. (Bahrami ve diğ, 2003).

Reaksiyon karboksilik asitin nitril grubuna etkisiyle halkalı yapıya geçişi şeklinde gelişir. Daha önce işaret edildiği gibi kuvvetli nükleofil olan fosfonat anyonu ve serbest fosfonik asit grubu akrilonitrildeki nitril grubunun halkalı yapıya geçişini hızlandırmaktadır. Bu durum P(AN-VPA)7 kopolimer ve P(AN-MA-VPA) terpolimerlerin ısı ile muamelesinde şekil 3.9 da görülmektedir

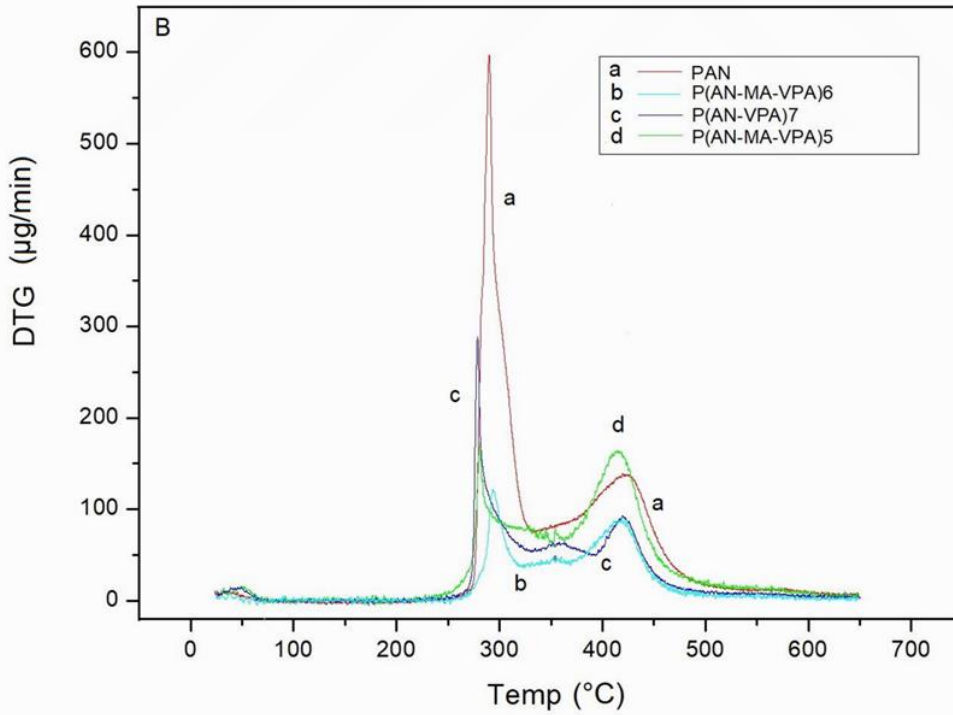


Şekil 3.9 : Poliakrilonitril kopolimerinin ısı muamelisi sırasında, fosforik asit ve fosfonatın (-CN) grubuna saldırması ve halkalaşma reaksiyonu.

Vinil fosfonik asit kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerlerin TGA ve DTG leri şekil 3.10 ve şekil 3.11 de görülmektedir. Termal dekompozisyon hem komonomerdeki fosfor miktarından hemde kopolimerin polimerdeki kompozisyonundan etkilenmektedir.



Şekil 3.10 : a) PAN, b) P(AN-MA-VPA)6, c) P(AN-VPA)7, d) P(AN-MA-VPA) Polimerlerinin TGA eğrileri.



Şekil 3.11 : a) PAN, b) P(AN-MA-VPA)6, c) P(AN-VPA)7, d) P(AN-MA-VPA) Polimerlerinin DTG eğrileri. Isıtma hızı 5 °C/dakika , N₂ atmosferinde.

P(AN-MAVPA)5, P(AN-MA-VPA)6, ve P(AN-VPA)7 polimerlerinde fosfor miktarları sırasıyla 0.25, 0.08, ve 0.26 şeklindedir. Kıyaslama için P(AN) polimeri ve P(AN-MA) kopolimeri de analiz edilmiştir. Başlangıçtaki % 5 (T_{5%}) lik ağırlık

azalması (kütle kaybı) 288 °C civarındadır. Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi bu değer P(AN-VPA)7 kopolimerinde 281 °C % 10 luk kütle kaybı civarına düşmektedir.

Çizelge 3.4 : Polimerlerin TGA grafiği değerleri. (Polimerler toz halinde, N₂ atmosferi altında, 5 °C / dakika ısıtma hızı ile).

Numune adı	Polimer kompozisyonu (x-y-z) , mol	(P) Ağırlıkça %	T %5 kütle kaybı °C	T %10 kütle kaybı °C	Kalıntı %
PAN	100-0-0	-	288	292	43
P(AN-MA-VPA)4	-	-	287	-	54
P(AN-MA-VPA)5	98.2-1.37-0.43	0.25	286	315	58
P(AN-MA-VPA)6	96.97-2.9-0.13	0.08	292	302	48
P(AN-VPA)7	99.55-0.0-0.43	0.26	281	290	54
Ticari P(AN-MA)	94-6	0	287	293	35

P(AN-MA-VPA) kopolimerinin %10 luk kütle kaybının olduğu sıcaklıklar PAN ve P(AN-MA) kopolimerlerinden 10—20 °C daha yüksektir. Kül miktarları ise; P(AN-VPA)7, P(AN-MA-VPA)5, ve P(AN-MA-VPA)6 polimerleri için sırasıyla % 54, %58, % 48 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler P(AN) ve P(AN-MA) polimerlerinden %5 ila %15 daha yüksektir. Vinil fosfonik asit ihtiva eden terpolimerin kül miktarı bünyedeki toplam fosfor miktarının artışına paralel olarak artmaktadır. P(AN-VPA)7 kopolimeri P(AN) polimerine göre 7°C daha önce bozunmaya başlamasına rağmen % 54 gibi yüksek bir kül miktarı bırakmaktadır.

Daha önceleri, polimer moleküllerindeki fosfonat ve ester gruplarının iki grup arasındaki etkileşim nedeniyle toplam ısı enerjisi salımının (THR) beklenenden daha az olmasını sağlamaktadır (Sonnier, ve diğ, 2014; Vahabi ve diğ, 2012).

Akrilik polimerlerde fosfor ihtiva eden grubun akrilik polimerlerin ısıl davranışlarına katkısı reaksiyonun içinde bulunduğu ortama bağlıdır. Isıl dekompozisyonun başlangıç aşamasında fosfonat anyonu ve serbest fosforik asit nükleofilik merkezler olarak davranır ve akrilonitril tekrarlanan birimlerindeki nitril gruplarının moleküller arası halkalı yapıya geçmesini desteklerler. Bu durum, kopolimerlerin ve terpolimerlerin başlangıçtaki ısıtılması periyodunda polimerden yanıcı uçucu monomer veya küçük moleküllü bileşiklerin gaz faza geçişini düşürür. Termal

kararlılık mekanizması, çok muhtemelen katı fazda fosfonatların ve fosfonik asitin başlattığı reaksiyonlar nedeniyledir. Fosfonat halkalı yapıya geçişi başlatır.

P(AN-MA-VPA) terpolimerlerinde, fosfonat ve fosforik asit grupları moleküller arası halkalı yapıya geçişi ve molekülün kendisinde metil akrilatın halkalı yapı oluşumunu artırmaktadır. (Bakınız Şekil 3.9).

Şekil3.11.b : Polimer zincirine fosfonik asit ilavesinin DTG eğrisi profilini değiştirdiği görülmektedir. (PAN) 290 °C ta keskin, 410 °C.'ta küçük birer pik sergiler.

P(AN-VPA)7 kopolimeri ve P(AN-MA-VPA) terpolimerleri iki pik göstermektedirler. Terpolimerlerin gösterdiği birinci pik 280—310 °C sıcaklık aralığında ikinci pik ise 400-425 °C aralığında geniş ve yayvan olarak görülür. Şekil 3.11b aynı zamanda P(AN-VPA) kopolimerinin, PAN'a göre 7 °C daha önce bozunmaya başladığını göstermektedir.

Bir ayrı bulgu ise, reaksiyon reçetesinde monomerlerin reaksiyon ortamına ilave ediliş sırası ve ediliş biçimi çok önemli olmaktadır. Terpolimer elde etme reçetesinin uygulama protokolünde; reaksiyonun başlangıcında, reaksiyon kabındaki suyu, reaksiyon sıcaklığının biraz üzerindeki sıcaklığa ısıtarak ve vinil fosfonik asidi akrilonitril ve diğer ikinci monomerden sonra ilave edilerek ortamdaki fosforun polimerizasyon mekanizma değişim etkisi çok azaltılmakta yada bertaraf edilmektedir.

Reçetede monomerlerin reaksiyon ortamına ilave edilme sırası ve şekli ile polimerizasyonda polimerden monomere çevrim oranının diğer reçetelere göre (Önce su ve su içerisine suda çözünbildiği için vinil fosfonik asit koyup daha sonra akrilonitril ve kopolimer ilavesine göre) %20 arttığı tespit edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı için en uygun sıcaklık aralığının 75°C—80 °C aralığı olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda monomerin kaynaması ve zincirde dallanmada artma görülmektedir.

Uygun reaksiyon süresinin > 3 saat olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, Fe⁺² iyonu yokluğunda amonyum persülfatın radikal oluşturma hızının düşük olması nedeniyledir.

Mikro analiz ve fosfor miktarları:

Polimerlerin içerdikleri monomerlerin oranları tespit etmek için mikroanaliz ve fosfor tayini yapılmıştır. Bulunan değerler çizelge 3.5’ te verilmektedir. Polimerlerin ısıya dayanımı olması ve yanma sonucu kül bırakması nedeniyle mikroanaliz sonuçları hesaplanan değerlerden sapmıştır. Fosfor tayini ise ayrı yöntemle, polimeri nitrik asit-peroksit ile parçalayarak hassas bir şekilde Atomic Emission Spectrometer (AES) ile tespit edilmiştir. Bulunan değerler aşağıda çizelge 3.5 te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Sentezlenen polimerlerde (AES) ile tespit edilen C, H, N ve P değerleri.

Polimer	C (%)	H (%)	N (%)	P (%)
P(AN) (theoretical)	67.92	5.66	26.41	0
P(AN-MA)4	65.94	5.41	24.76	0
P(AN-MA-VPA)5	65.87	5.47	24.69	0.25
P(AN-MA-VPA) 6	66.22	5.54	24.19	0.08
P(AN-VPA)7	65.86	5.54	25.10	0.26

3.4 Su Absorpsiyonu, Vizkozite, Yanma Özellikleri Deneyleri Ve Nano Elyaf Üretimi

3.4.1 Su absorpsiyonu

Terpolimerlerin oda sıcaklığında 24 saat içinde su absorpsiyon özellikleri tespit edilmiştir. Sonuçlar çizelge 3.5 da görülmektedir.

Çizelge 3.6 : Terpolimerlerin su absorpsiyon özellikleri.

Polimer	Su absorpsiyonu (%)
PAN	3.7
P(AN-MA)2	10.0
P(AN-MA)3	11.1
P(AN-MA)4	6.3
P(AN-MA-VPA)2	6.7
P(AN-MA-VPA)3	4.3
P(AN-MA-VPA)4	6.3

Su absorpsiyonunun mutlak değer ölçümü hataya açık bir analiz olmakla beraber kopolimerlerin su absorpsiyonunun homopolimere kıyasla misli mertebede su absorpladığı görülmüştür ki bu polimerin kimyasal yapısının değiştiğine işaret eder.

3.4.2 Spesifik viskozite

Polimerlerin DMF içindeki (% 0.1) lik çözeltisi hazırlanarak Oswald vizkozimetre ile akış zamanları tespit edilmiş ve spesifik viskoziteleri hesaplanmıştır.

Viskozite ile polimer molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için yukarıdaki tabloda verilen ölçümler yapılmıştır. Vizkoziteler polimerlerin (% 0.1) lik DMF çözeltisinden ölçümlenmiştir. Aşağıdaki formüller kullanılarak polimerin molekül ağırlığı hesaplandı ve ticari elyafların ölçüm ve hesaplamaları ile karşılaştırıldı.

Poliakrilonitril için

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c) / (1+0.28 \times \eta_{sp}) \text{ ve } [\eta] = 2.43 \times 10^{-4} \times M_v^{0.75} \quad (3.4)$$

denklemleri çok yakın sonuçlar vermektedir (Oz ve Akar, 2006).

Eldeki molekül ağırlığı bilinen polimerlerle mukayese yapılarak polimerlerin zincir uzunlukları hakkında bilgiye ulaşılmıştır. Polimerlerin DMF çözeltisinde spesifik viskoziteleri ölçülmüş ve çizelge 3.6 de verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Polimerlerin laboratuarda ölçülen vizkozite değerleri.

Polimer	Specifik viskozite (η_{sp})
PAN	-
P(AN-MA)2	0.370
P(AN-MA)3	0.300
P(AN-MA)4	0.210
P(AN-MA-VPA)2	0.460
P(AN-MA-VPA)3	0.450
P(AN-MA-VPA)4	0.340
Ticari P(AN-MA)	0,150

Yakma Testleri:

Yakma testlerinin ilgili standartlara uygun yapılabilmesi çok titiz çalışmayı gerektiren bir husus olup; film f-hazırlama, hazırlanan filmin solventinden arıtılarak kurutulması, filmin yakılması ve yakma-yanma sonuçlarının ölçülmesi etaplarından oluşmaktadır.

Film Hazırlama: Öncelikle film halinde dökülebilecek homejen bir polimer çözeltisi DMF kullanılarak hazırlandı. Çözelti oda sıcaklığında cam bir plaka üzerine ince filmler hazırlandı. Cam üzerindeki filmlerin solventleri oda sıcaklığında uçuruldu. Çözeltilerden geriye kalan filmler cam plakadan ayrılabilmesi için camları ile birlikte geniş bir kaptaki su içerisine yatırıldı difüzyon ile yıkamaya bırakıldı. Kalıntı DMF

solventinin kalmaması için Geniş kap yıkama epcisinin suyu üç kez değiştirildi. 72 saat sonra filmler yıkama küvetinden alınarak vakum altında 40 °C'ta kurutuldu.

Yakma testi 1:

Yanma davranışı mukayeseli gözleminde; (P(AN-MA)) ve P(AN-VA) polimerlerinin filmleri, bünyesinde (VPA) bulunduran polimerlere göre çok hızlı yanmış ve göreceli olarak daha fazla duman ve koku çıkartmıştır. Polimer filmleri yakma testlerinde alev filme önce 20 cm uzakta tutulmuştur. Yanma olmadığı için mesafe önce 15 daha sonra 10 cm mesafeye yaklaştırılmış ve yanma gerçekleşmediği için alev polimer filminin tutuşabilmesi için 5 cm mesafeye getirilmiştir. Vinil fosfonik asit içermeyen polimerler hemen tutuşmuş ve yakma alevi filmin altından çekilsede devam etmiştir. Aleve 5 cm mesafeye yaklaştırılan vinil fosfonik asitli polimer 10 sn. sonra alev almış ve tutuşturucu alev kaynağı ortadan kaldırıldıktan 75 saniye sonra sönmüştür.

Yakma testi 2:

Yıkanmış ve kurululmuş filmlere (BS EN 60695-11-10:2013) standardına uygun şekilde yatay yakma testi uyugulandı. Tutuşma zamanı, tutuştuktan sonra enerji kaynağı uzaklaştırıldığında sönene kadar geçen zaman gözlemlendi ve kaydedildi. Yanan kısmın uzunluğu ve süreden lineer yanma hızı hesaplandı.

Hem P(AN-MA-VPA)5 hemde P(AN-VPA)7 polimerinin filminin yanma hızı 75 mm nin altında olduğu için numuneler standarda göre HB olarak klasifiye edildi.

Çizelge 3.8 : Polimerlerin ince filmlerinin yanma davranışlarının maksada özgü gözle görünümüne göre mukayesesi.

Polimer	Tutuşma zamanı (sn)	Yanma görünümü tipi	Alevin yayılımı	Duman yoğunluğu
PAN	3	Alevli	Yüksek	Yüksek
P(AN-MA)2	5	Dumanlı alevli	Yüksek	Yüksek
P(AN-MA)3	8	Alevli	Yüksek	Yüksek
P(AN-MA)4	2	Alevli	Yüksek	Yüksek
P(AN-MA-VPA)3	50	İçin-için yanan	Çok yavaş	Düşük
P(AN-MA-VPA)4	40	İçin-için yanan	Çok yavaş	Düşük
P(AN-MA-VPA)5	55	İçin-için yanan	Çok yavaş	Düşük
P(AN-MA-VPA)6	50	İçin-için yanan	Çok yavaş	Düşük
P(AN-VPA)7	55	İçin-için yanan	Çok yavaş	Düşük

3.4.3 Nano elyaf üretimi.

Üretilen polimerlerden elektrospinning yöntemi ile nano elyaf yapılmıştır. Nano elyafın üretimi için seçilen elektrospinning yönteminin bir dizi parametreleri vardır

Polimerin bir solvent ile çözüldüğü elyaf çekim solüsyonu parametreleri; çözeltideki polimerin miktarı (Polimer konsantrasyonu), polimerin molekül ağırlığı (Mw), çözeltinin viskozitesi, polimerin iletkenliği, çözeltinin yüzey gerilimi şeklinde sıralanabilir. Elyaf çekim solüsyonu parametreleri içinde polimer konsantrasyonu ve yüzey gerilimi iyi kontrol edilmelidir.

Nano elyaf üretimi proses parametreleri olarak; uygulanan voltaj, solüsyon besleme miktarı, spinneret ucundan toplama noktasına olan mesafe, toplama noktasının özellikleri şeklinde sıralanabilir.

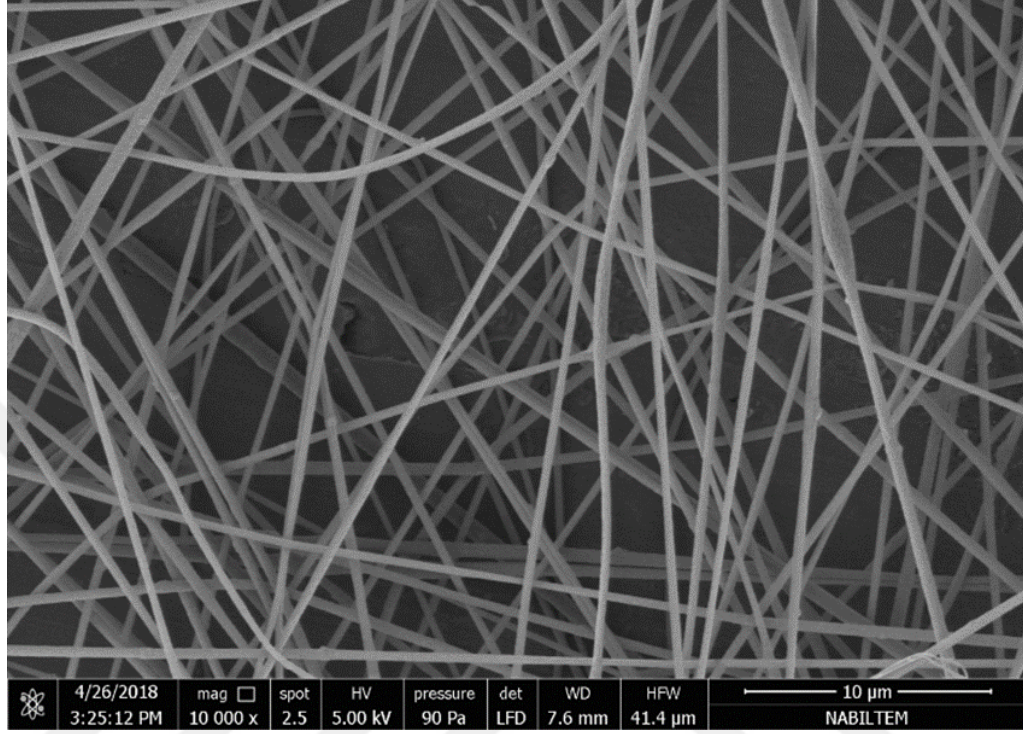
Nano elyafın nasıl bir ortamda yaratıldığı da önemli olup parametreler; ortam sıcaklığı ortamın basıncı ve ortamın nemlilik durumu şeklinde sıralanabilir.

Çalışmalarda önce başarılı nanoelyaf yapmak amacıyla her polimere uygun çözelti konsantrasyonu tespit edilmiştir. PAN homopolimer, P(AN-MA) ve P(AN-VA) kopolimerleri için %10'lık DMF çözeltisi beklendiği gibi başarılı nanoelyaf vermiştir.

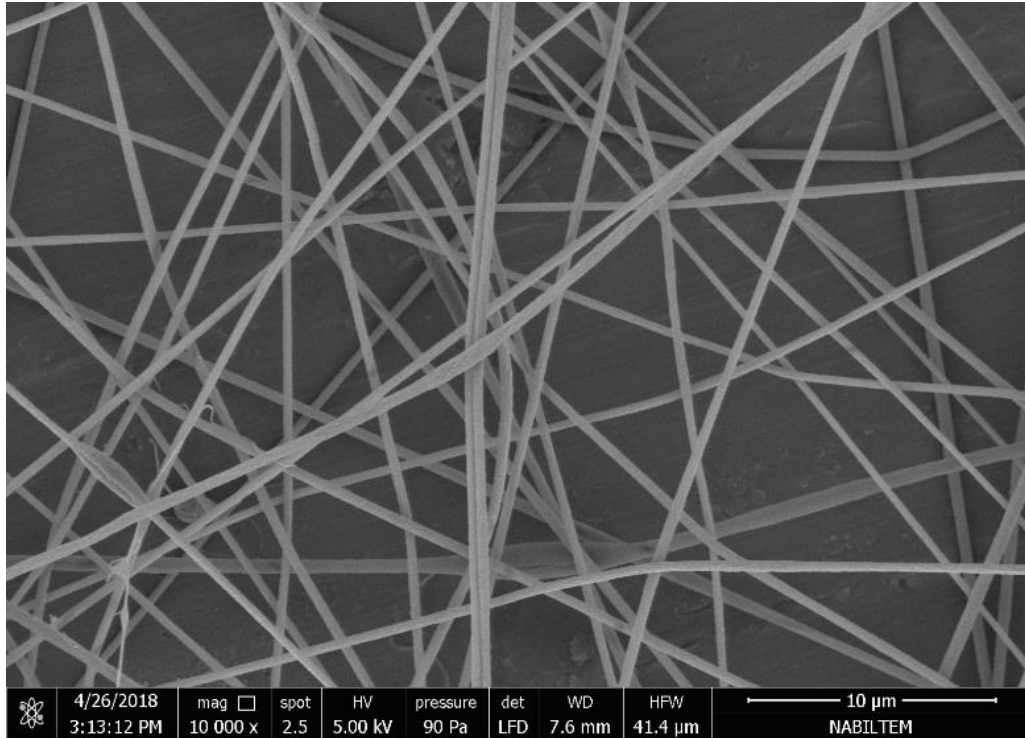
P(AN-MA-VPA) ve P(AN-VA-VPA) terpolimerleri için ise %5 lik çözeltinin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Ter polimer molekülleri kopolimerlerinden farklı akış özellikleri göstermekte ve farklı yüzey gerilimi özellikleri sergilemektedirler. Çözelti hazırlamada, çözeltideki polimer konsantrasyonu kadar çözeltideki safsızlıkların uzaklaştırılması da çok önemlidir. Nano elyaf üretimi öncesindeki safhada çözeltideki safsızlıkların ultra filtrasyon ile ayrılması şarttır. Çalışmalarda, solüsyonun geçtiği kapilerin çapı 17 (1.149 mm) gauge ve 19 gauge (0.812 mm) olmuştur. Pratik kural, çözeltideki homojen dağılmış safsızlıkların alanının bu çapın alanının % 5 ini geçmemesidir.

Nano elyafların daha iyi oryante edilebilmesi için hem aynı yöndeki elektriksel alan şiddetini artırmak hemde elektrik yüklerini artırmak suretiyle elektriksel kuvvet artırmak için solüsyonu (polimer ve solventi) daha fazla elektriksel yükü yüklemek iyi sonuç verecektir düşünülmektedir. İlaveten elyaf toplama döner elemanını 90 ° çevirmek kamçılama hareketinin dağılma alanını kontrol etmekte fayda sağlayacaktır.

Elektrospın ile elyaf üretimindeki kapasite ve oryantasyon artırma ile ilgili olarak yönlendirme akışkanı kullanılması gerektirmektedir. Sentezlenmiş polimerlerin nanoelyaflarının görüntüleri takibeden sayfalarda sunulmaktadır.

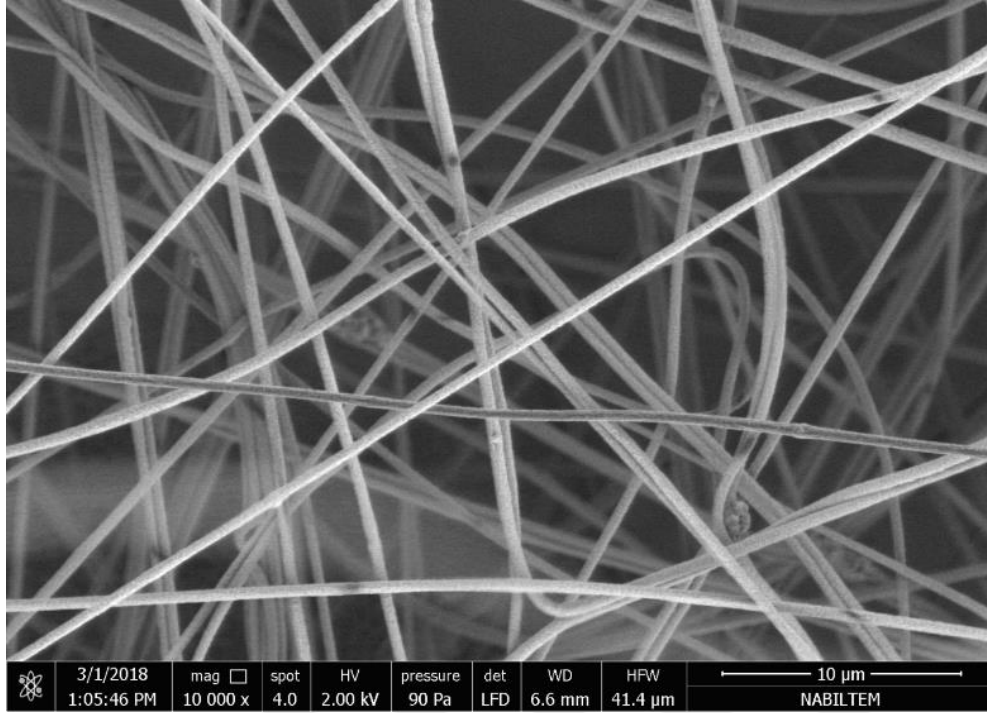


Şekil 3.12 : Döner silindir üzerinde toplanan PAN nano elyaf numunelerinin SEM görüntüsü.



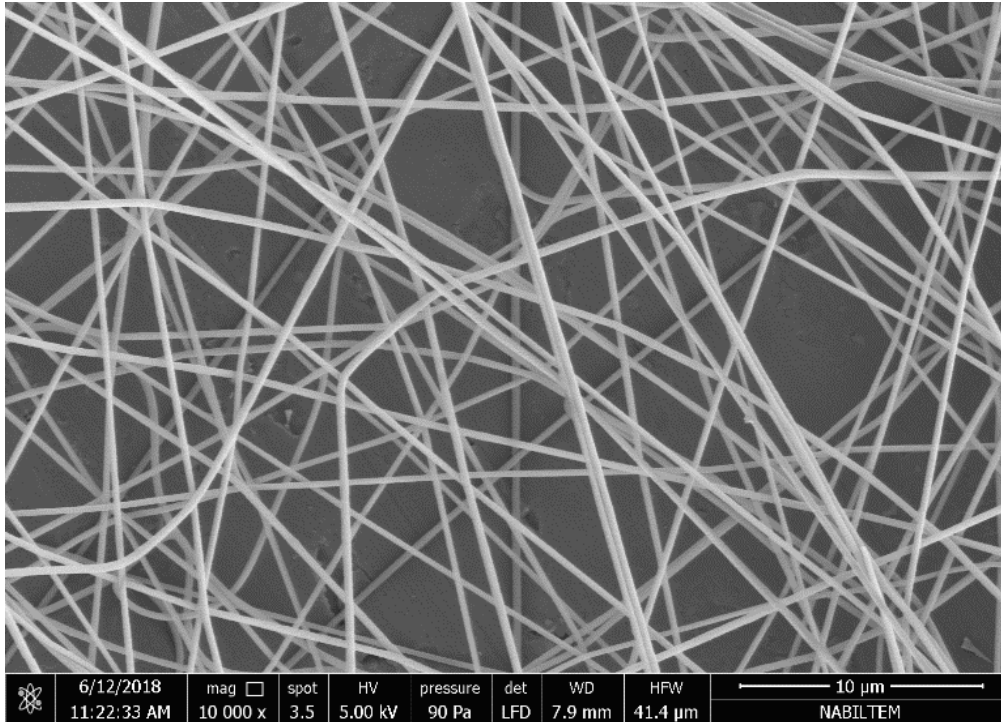
Şekil 3.13 : P(AN-MA)3 Polimerinden Nano elyafların SEM görüntüsü.

Düşük miktarda vinilfosfonik asit kullanarak akrilik elyaf özelliklerini bozmadan üretilen terpolimerlerin nano elyaflarının resimleri aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.14 : P(AN96-MA2-VPA2) 4 polimeri nano elyaflarının SEM görüntüsü.

VPA mol oranı nispeten daha yüksek olan terpolimerlerin nanoelyafları aşağıdaki resimlerde görülmektedir. Şekil 3.16 : (AN-92:MA-2:VPA-4)

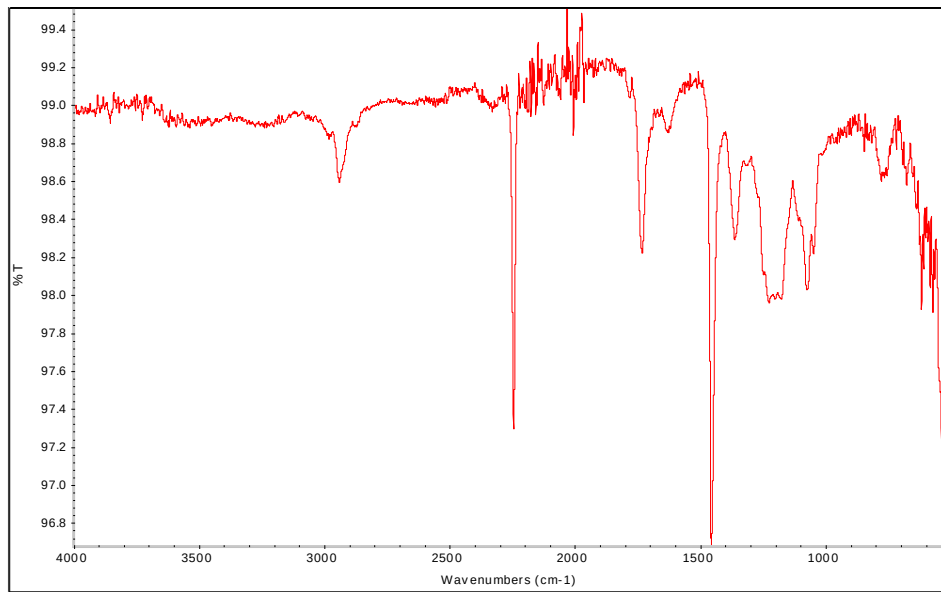


Şekil 3.15 : P(AN94: MA2: VPA4) polimerinin döner silindirde toplanan nano elyafların SEM görüntüsü.

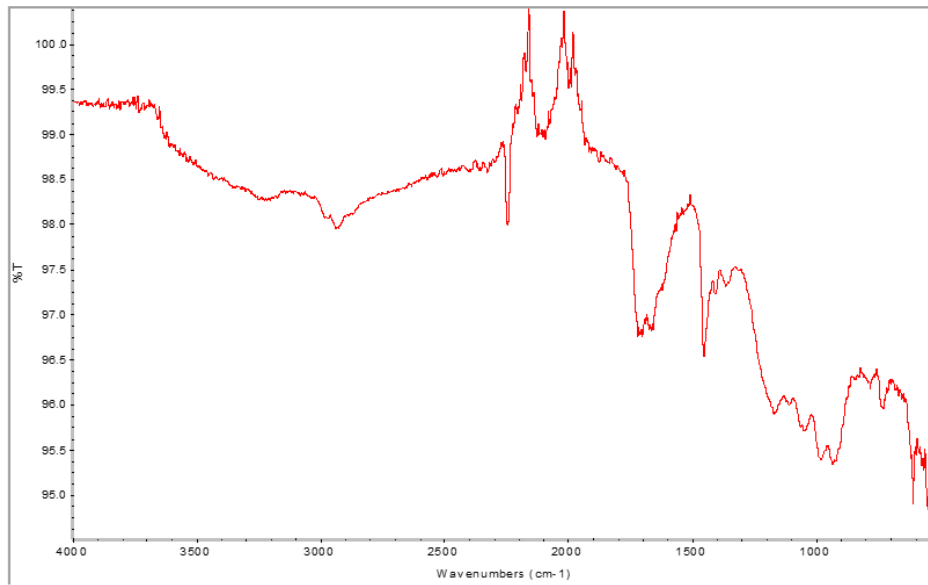
Poli(akrilonitril-itakonik asit-vinilfosfonik asit) Terpolimerleri:

İtakonik asitin, poliakrilonitrilin ısıtılma tabi tutulduğu süreçlerde polimer zincirinin halkalaşma reaksiyonunu hızlandırdığı bilinmektedir. Akrilonitrilin ısıtılma dayanımını arttırmak amacıyla bu monomer ile çalışılmıştır (Renjith diğ, 2016).

İtakonik asidin polimerdeki miktarı % 0.5 ten %1 lere çıktığında beklendiği gibi halkalaşma reaksiyonunun etkin bir şekilde hızlandığı tespit edilmiştir. Ancak polimerdeki belli bir itakonik asit mol yüzdesine ulaşıldığında halkalaşma reaksiyonunun artış hızının artık etkilenmediği tespit edilmiştir.

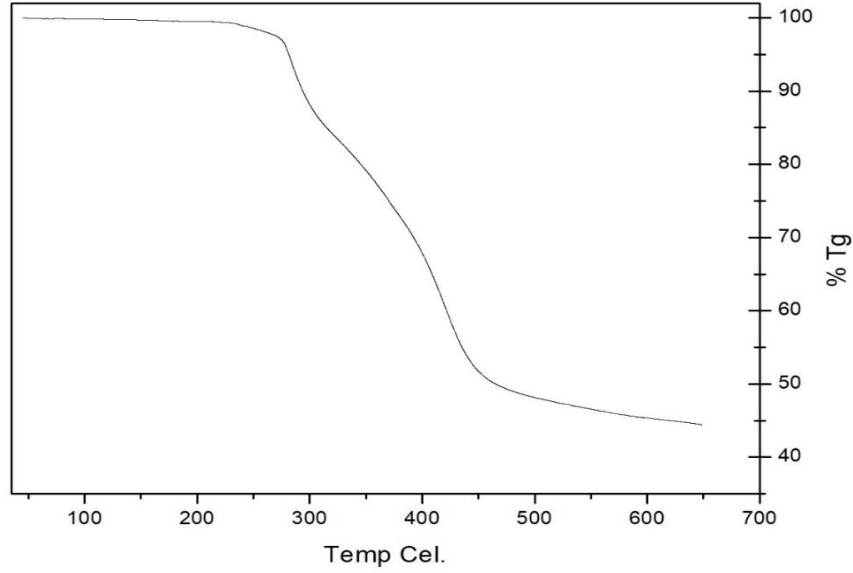


Şekil 3.16 : P(AN-MA-IA)'nın FTIR grafiği.



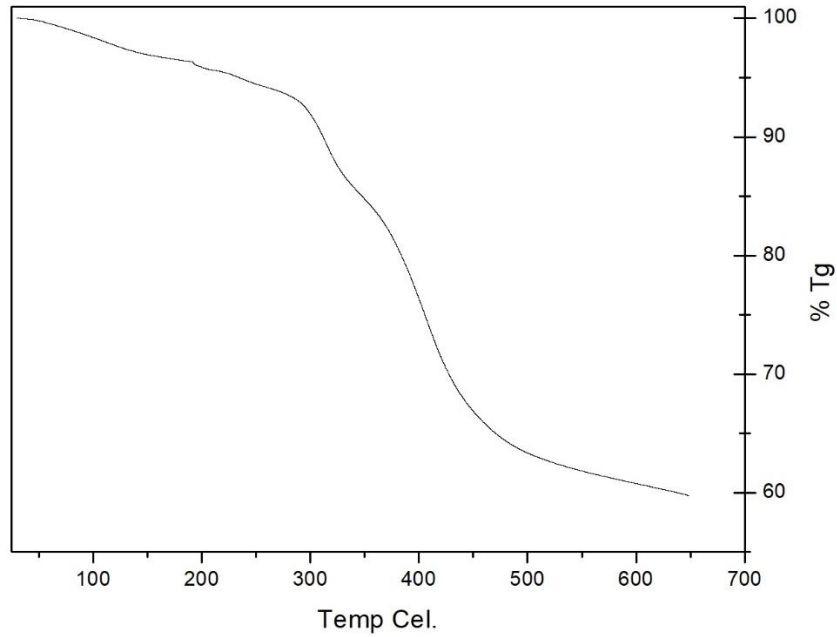
Şekil 3.17 : P(AN-IA-VPA) Terpolimerin FTIR spektrumu (AN85:IA2: VPA13).

Şekil 3.16 ve şekil 3.17 karşılaştırıldığında; 2900 cm^{-1} deki (C-H stretching) piki şekil 3.17 de (AN) nin azalmasına (VPA) nin artmasına bağlı olarak belirginliği azalmıştır. 2240 cm^{-1} deki (CN)' e ait pik şekil 3.17 de (AN)'nin konsantrasyon azalmasına bağlı olarak küçülmüştür. Finger print bölgesinde (VPA)'nın baskın pikleri nedeniyle şekiller birbirlerinden farklıdır.



Şekil 3.18 : P(AN-MA-IA) TerpolimerinTGA grafiği.

Kalıntı miktarı %45 civarındadır. 300-450 oC aralığındaki konkav şekli polimerin ısıl kararlılık aralığına girdiğinin işaretidir.



Şekil 3.19 : (AN-85: IA-2:VPA-13) kompozisyonundaki ter polimerin TGA'sı.

Terpolimerde (VPA) miktarı %13 olduğu için kalıntı miktarı % 58 ler civarındadır.

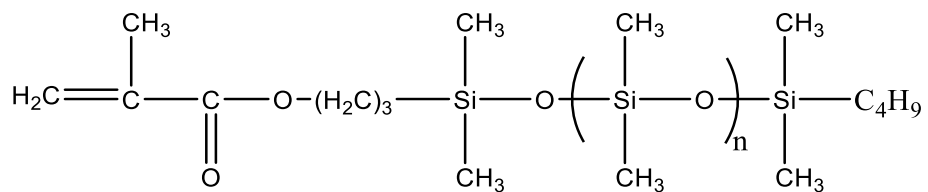
3.5 Poli(akrilonitril-ran-(MCR-PDMS)-ran-vinilfosfonik asit) Terpolimerleri.

Akrilonitrile vinil fosfonik asit yanında, yapısında silikon bulunan bir başka monomer katarak terpolimer sentezlenmiştir. Vinil siloksan monomerlerinin reaktivite oranları vinil asetat (VA) ve vinil klorür (VCl) kadar ama akrilonitrilden daha düşüktür. Siloksan yada $(-\text{Si-O}-)$ bağı içeren silikonlu bileşiklerde molekülün aynı eksen üzerinde dönmesi için gerekli enerji enerji çok küçük olduğu için vinil siloksan türü monomerler beklenenin aksine büyük sterik engel davranışı göstermez. Reaktivite oranında (VA) ve (VCl) monomerleri gibi davranmaktadır.

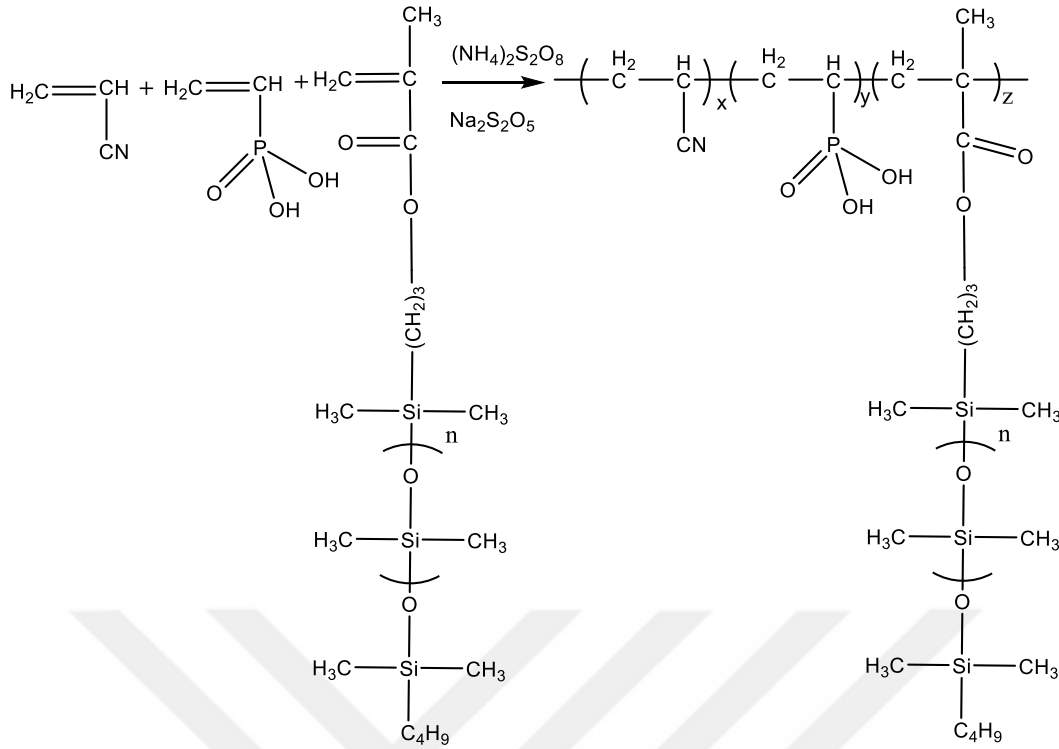
Beklenildiği gibi (Si) içeren siloksanlı kopolimerlerin toplam polimerizasyon hızı, monomer karışımındaki komonomerin % de miktarına bağlı olarak polimerizasyon hızı düşmektedir. Ayrıca siloksan miktarı arttıkça sentezlenen kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) da düşmektedir. Bu nedenle kopolimere Si katmakta yüksek molekül ağırlıklı siloksanlar yerine çok daha düşük molekül ağırlıklı siloksanlarla kopolimerizasyon daha umut vericidir (Pike ve Bailey, 1956).

Terpolimerde zincirde hem fosfor hemde silikon atomu olması beklendiği gibi yanmazlığı iyileştirmiştir. (bakınız TGA). Silikonlu monomerler zincire eklenmesi silikonun düşük (Tg) değerinden istifadeyle polimer zincirine bir esneklik kazandırır. Esnekliğin nedeni; $(-\text{O-Si-O}-)$ bağının $(\text{Si-O}-)$ aksında dönmesi için gerekli enerjinin (2.5 kJ/mol) küçük olması, $(-\text{Si-O-Si}-)$ bağları arasındaki açılarının (140-180 °) tetrahedral açılardan geniş olması $(-\text{O-Si-O}-)$ bağ uzunluğunun (1.64 Å—1.76 Å), (C-C) bağının uzunluğundan (1.54 Å) daha uzun olmasıdır. Ayrıca (Si-O) bağının bağ enerjisi (450 kJ/mol) (C-C) bağının bağ enerjisinden (350 KJ/mol) daha yüksektir ve bu nedenle silikonların ve silikonlu bileşiklerin ısı kararlılığı göreceli olarak daha yüksektir.

Terpolimer sentezinde kullanılan monomerin formülü [Mono Methacryloxypropyl Terminated Polydimethylsiloxanes (MCR-PDMS)] aşağıdaki gibidir.



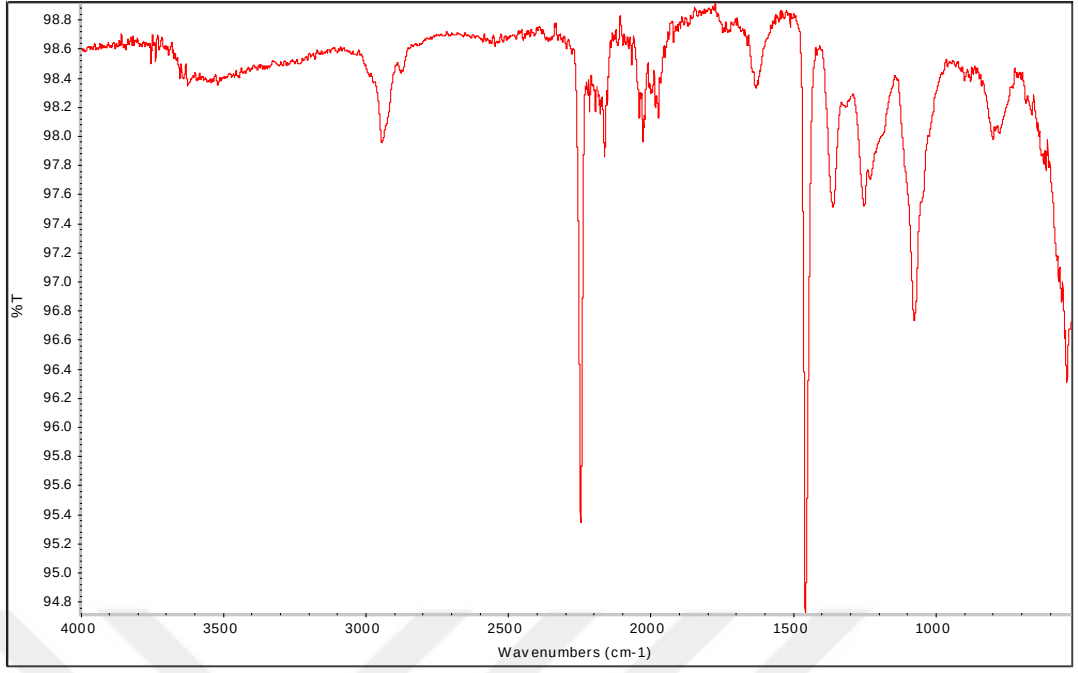
Şekil 3.20 : (Si) içeren (Mono Methacryloxypropyl Terminated Polydimethylsiloxanes (MCR-PDMS)) kimyasal formülü.



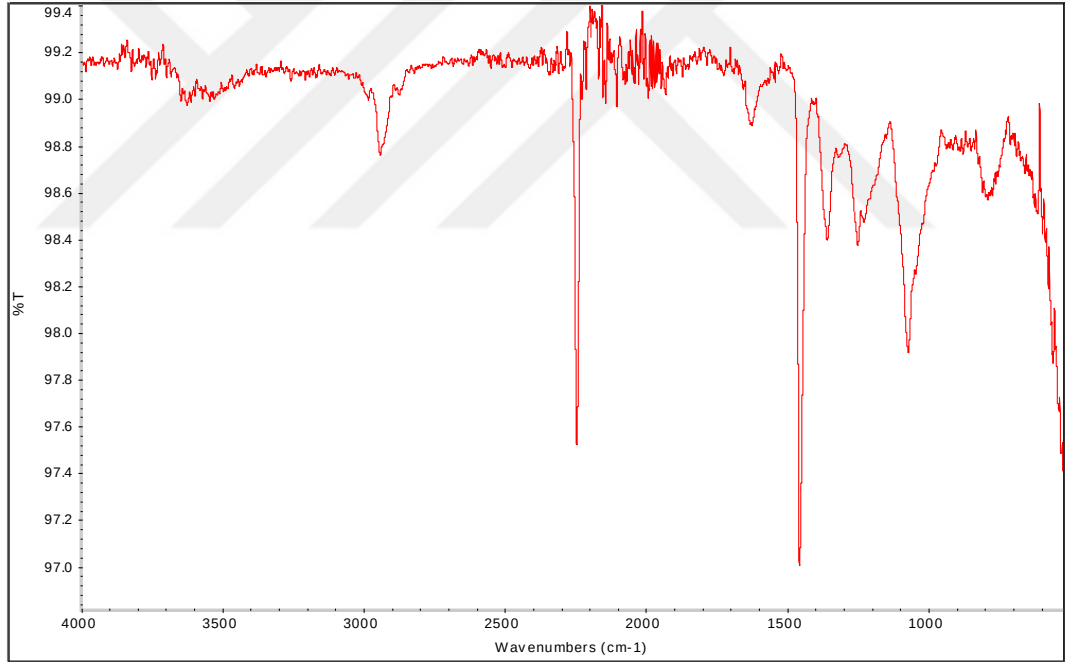
Şekil 3.21 : P(AN-MCR-PDMS- VPA) terpolimeri sentez reaksiyonu.

Terpolimerin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ diyagramlarından polimer hakkında çıkarımlarda bulunulabilir. (Si) ihtiva eden polimerik maddeler, (Si) ihtiva eden polimerlerden üretilen madde-malzeme-eşya beklendiği gibi aynı özellikleri ağırlıkça madde kesrine bağlı olarak az yada çok gösterir. Bu nedenle bünyesinde (Si) bulunduran polimerler üretim sırasında önemli enerji tasarrufu sağlarlar ve bu polimerlerden oluşan tekstil malzemeleri kullanımlarında su iticilik ve aşınmaya dayanıklılık özellikleri sergilerler.

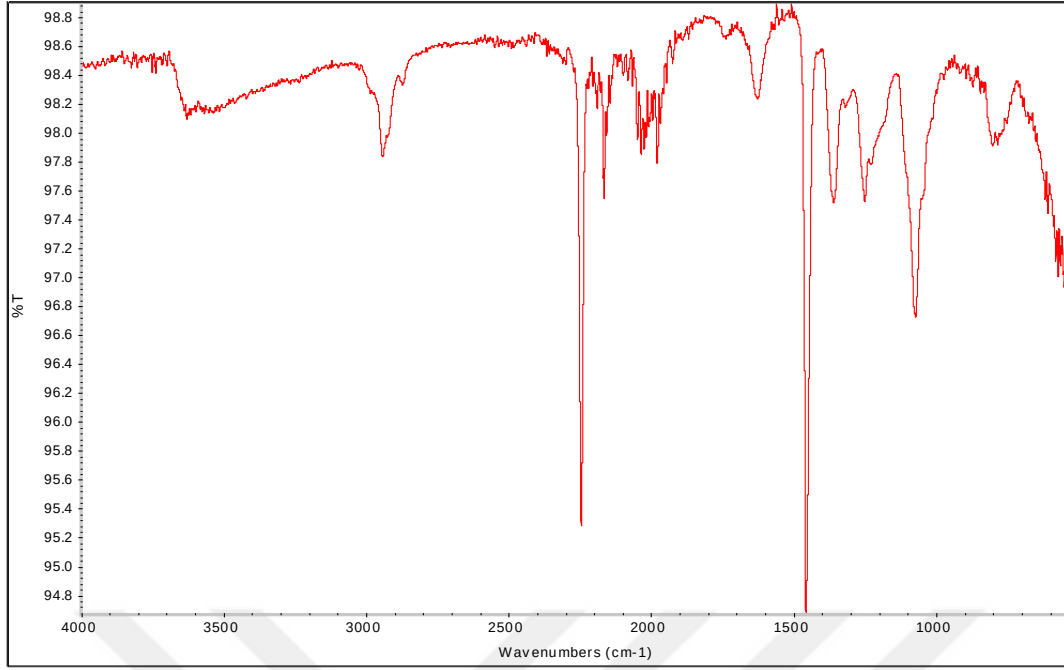
Sentezlenen (Si) içeren polimerlerin karakterizasyonu çalışmasında; Poli(AN- MCR-PDMS) kopolimerin ve P(AN-VPA-MCR-PDMS) terpolimerin FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



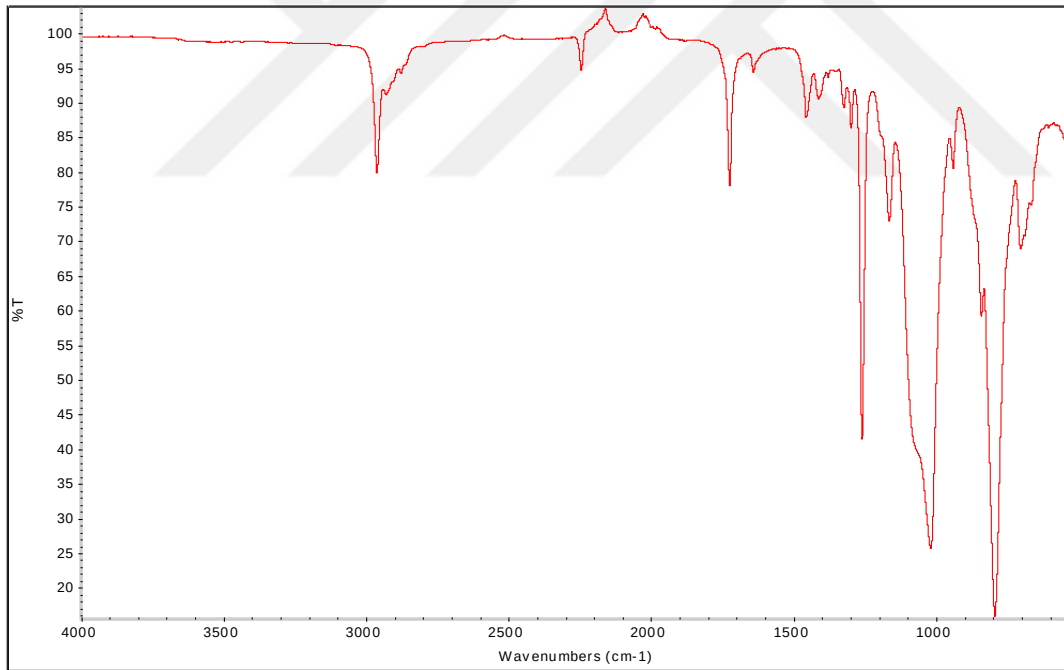
Şekil 3.22 : P(AN-99.975: MCR-PDMS-0.025) kopolimerin FTIR spektrumu.



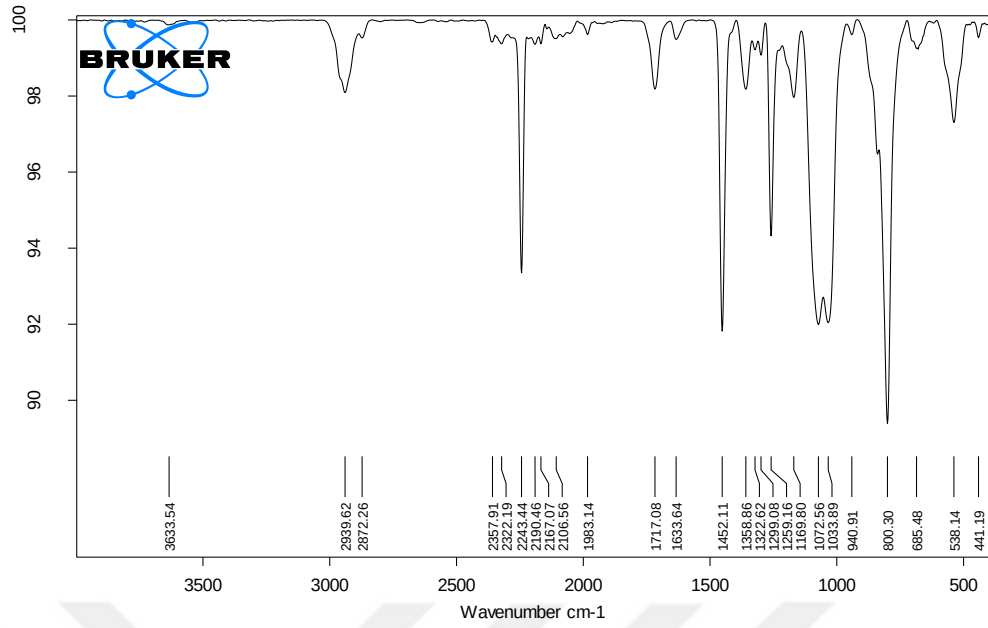
Şekil 3.23 : P(AN- MCR-PDMS) kopolimerin FTIR spektrumu (AN-95: MCR-PDMS-5).



Şekil 3.24 : P(AN--MCR-PDMS-VPA) terpolimerin FTIR spektrumu (99,975AN0,025 MCR-PDMS).



Şekil 3.25 : P(AN-89.2: MCR-PDMS-7.5:VPA-3.3) terpolimerin FTIR spektrumu (9,8gAN-2,52gMCR-PDMS -1,1g VPA).

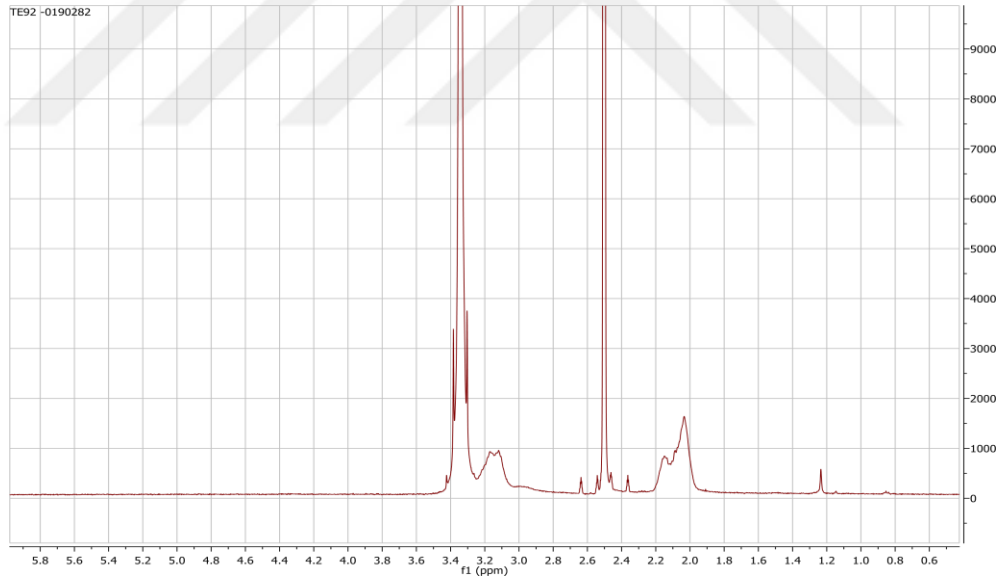


C:\OPUS_7.2.139\NUMUNELER\2019\AN98_MCR_M07_2HEKZANLA YIKANMIP>0 AN98_MCR_M07_2HEKZANLA YIKANMIP

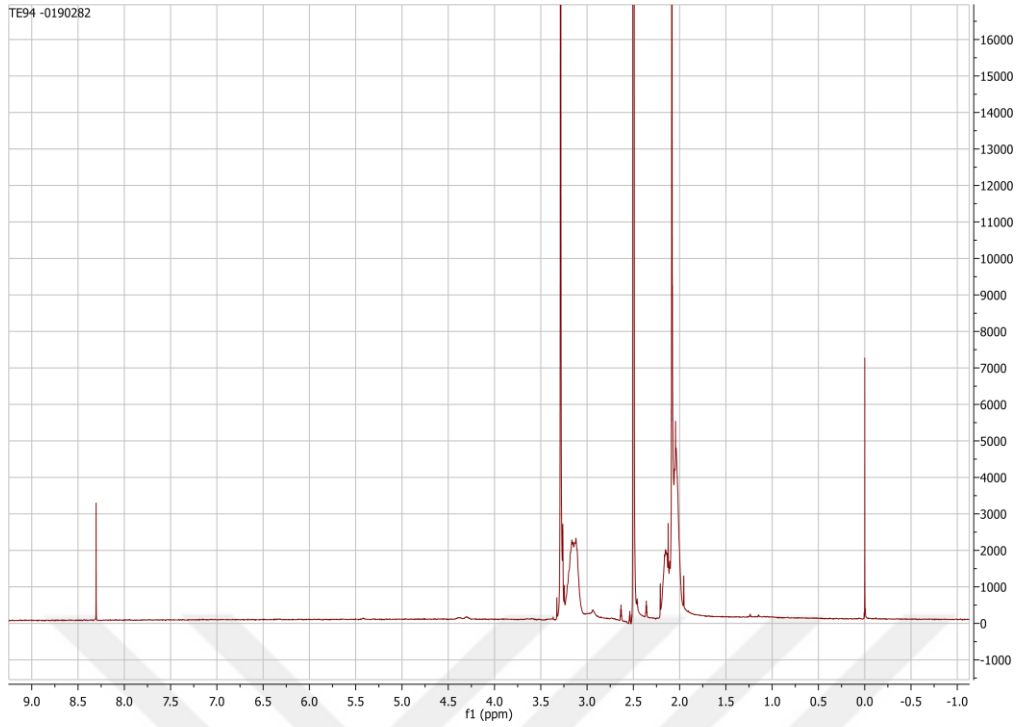
In: 12.12.2019

Page 1/1

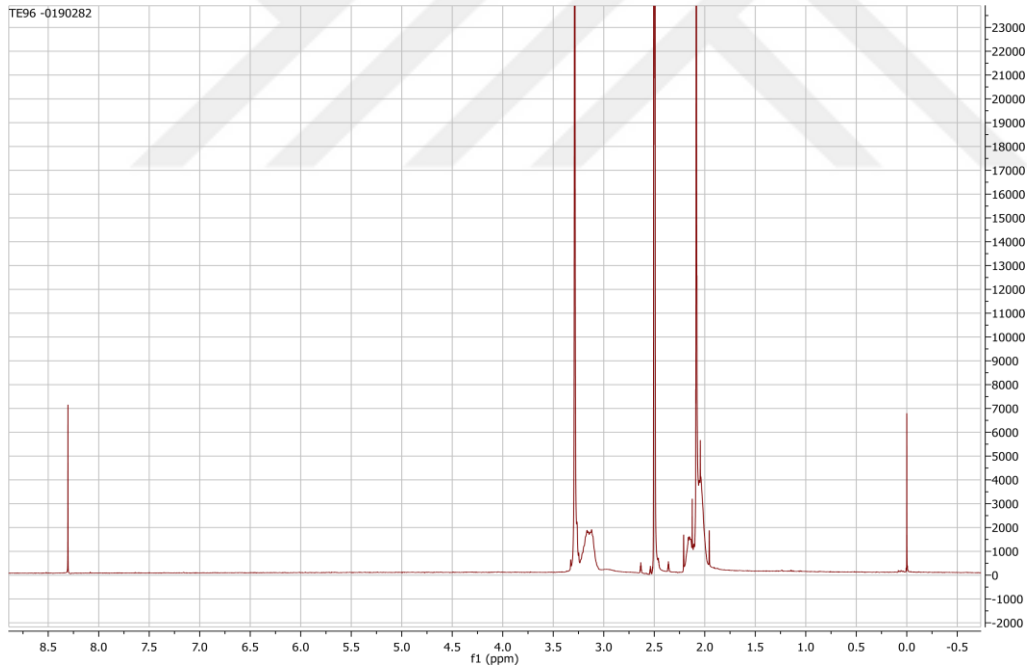
Şekil 3.26 : P(AN98:MCR-PDMS-2: VPA-0) polimerinin FTIR grafiği.



Şekil 3.27 : ¹H-NMR, terpolimer P(AN-92:MCR-PDMS -2: VPA-6) grafiği.



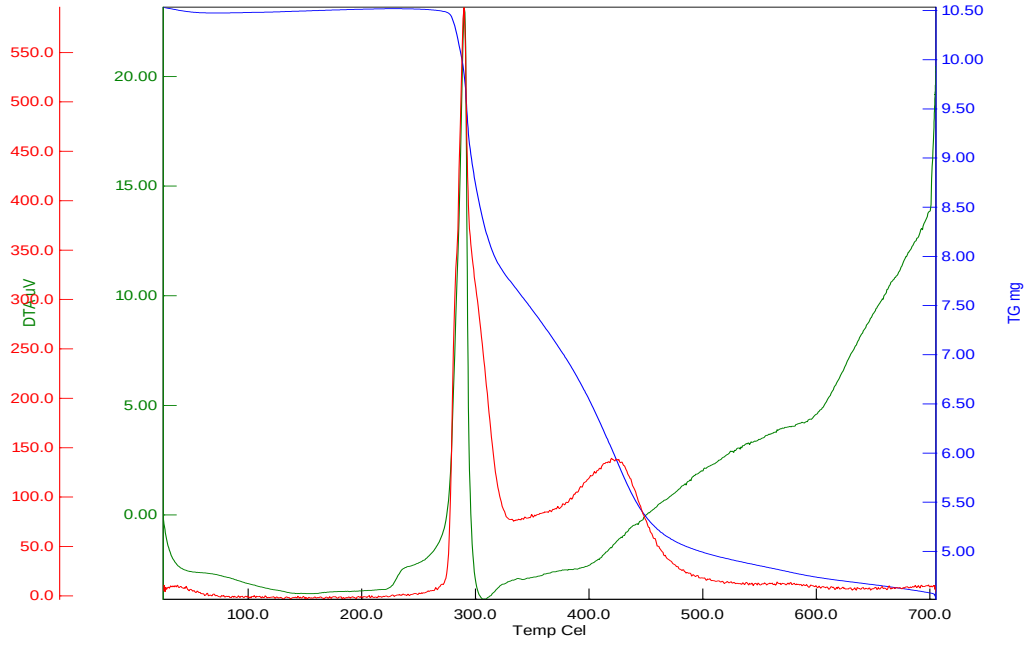
Şekil 3.28 : ^1H -NMR, terpolimer P(AN₉₄: MRCPDMS₂: VPA₄) grafiği.



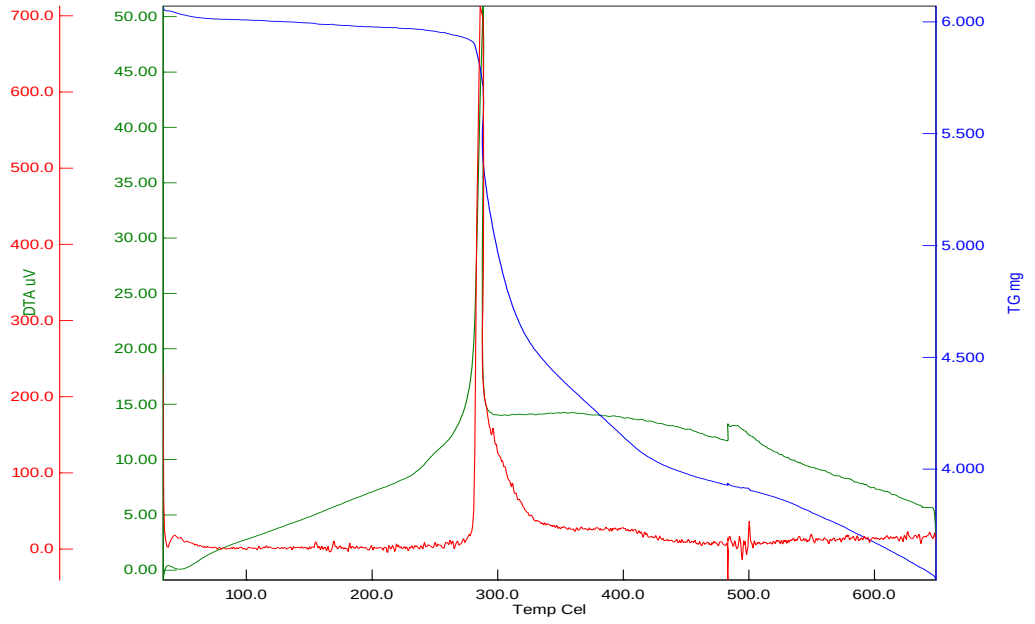
Şekil 3.29 : ^1H -NMR, terpolimer P(AN-96:MCR-PDMS-2: VPA-2) grafiği.

^1H -NMR spektralarında görüldüğü gibi silikonlu monomerden gelen Si-CH₃ protonları 0 ppm de görülmektedir. Ana zincirdeki CH₂ ve CH protonları sırasıyla 2.1 ppm ve 3.1 ppm görülmektedir. Ayrıca tanımlanamayan 8.25 ppm de keskin bir pik görülmüştür.

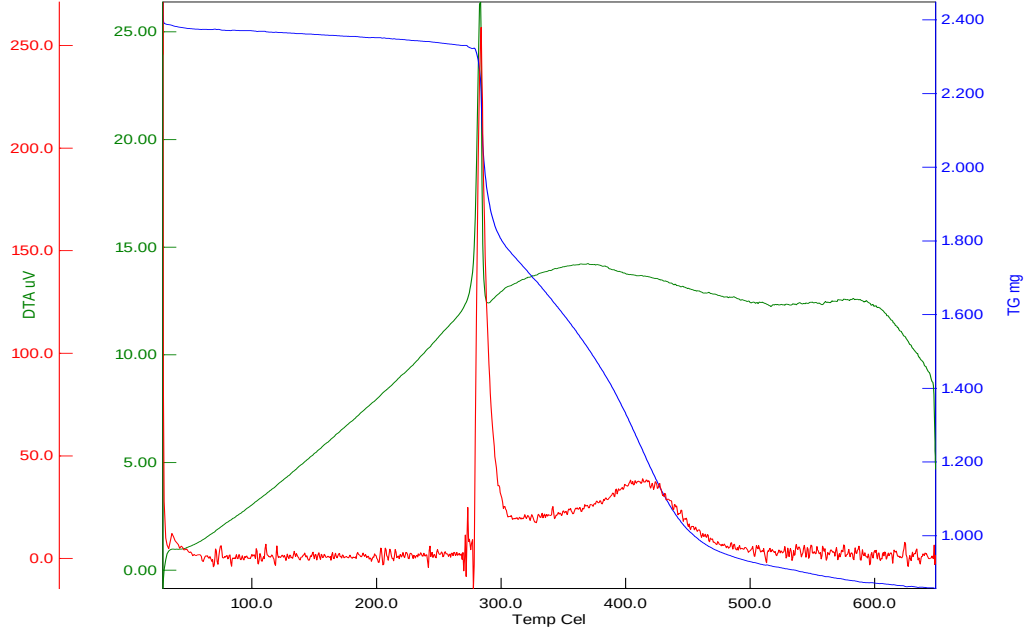
Poly (AN-Si-VPA) polimerlerin TGA larının mukayeseli incelenmesi



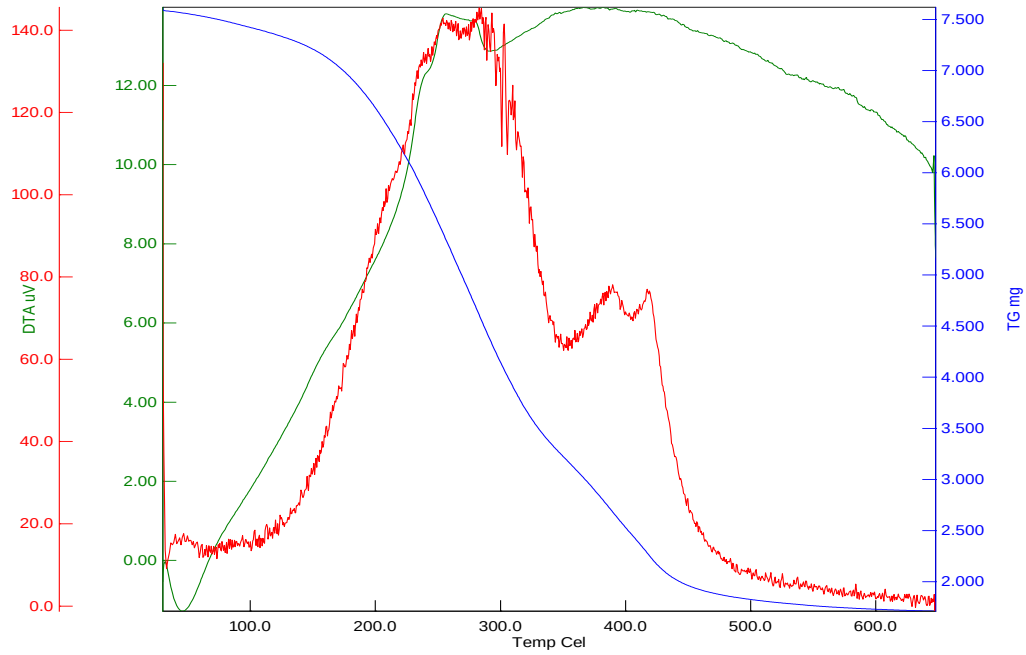
Şekil 3.30 : Sentezlenen PAN homopolimerinin TGA ve DTG grafiği (PAN 2-11).



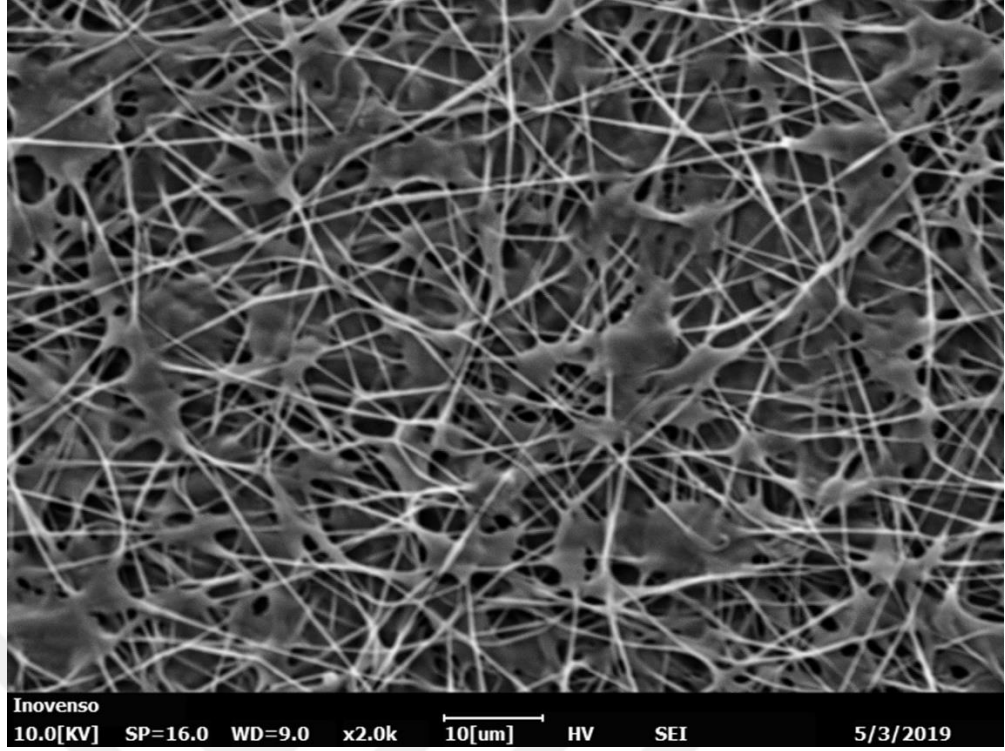
Şekil 3.31 : P(95AN-95: MCR- PDMS-5: VPA -0) polimerinin TGA ve DTG grafiği.



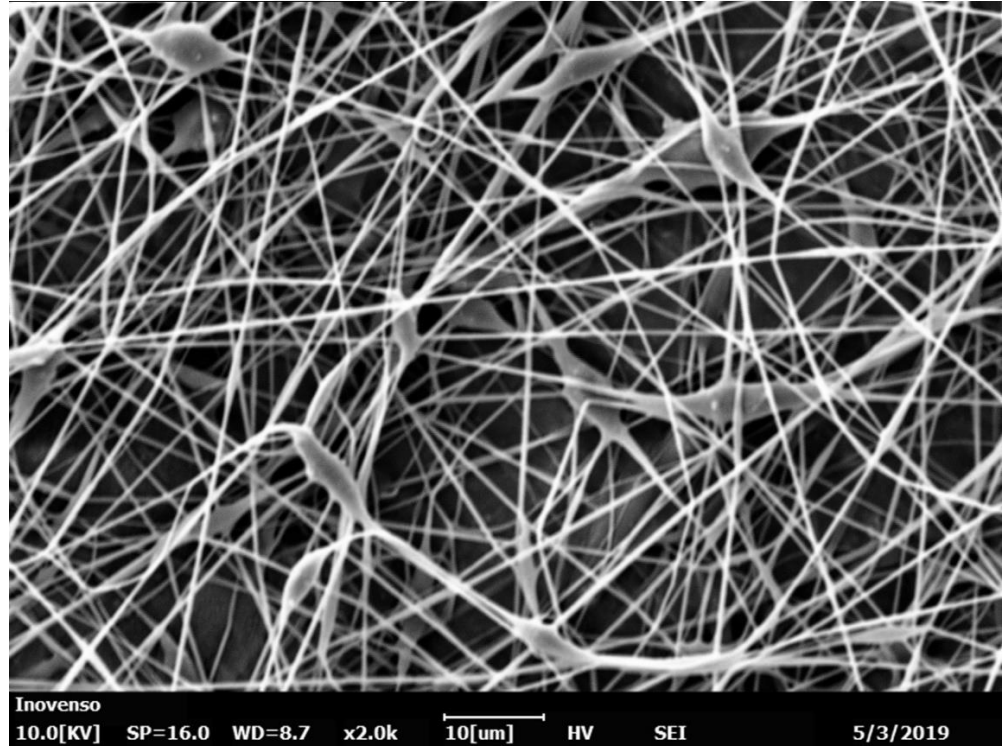
Şekil 3.32 : P(AN-98-75: MCR-PDMS-0.25: VPA-1) terpolimerinin TGA ve DTG grafiği. Isıtma hızı; 5 C/min).



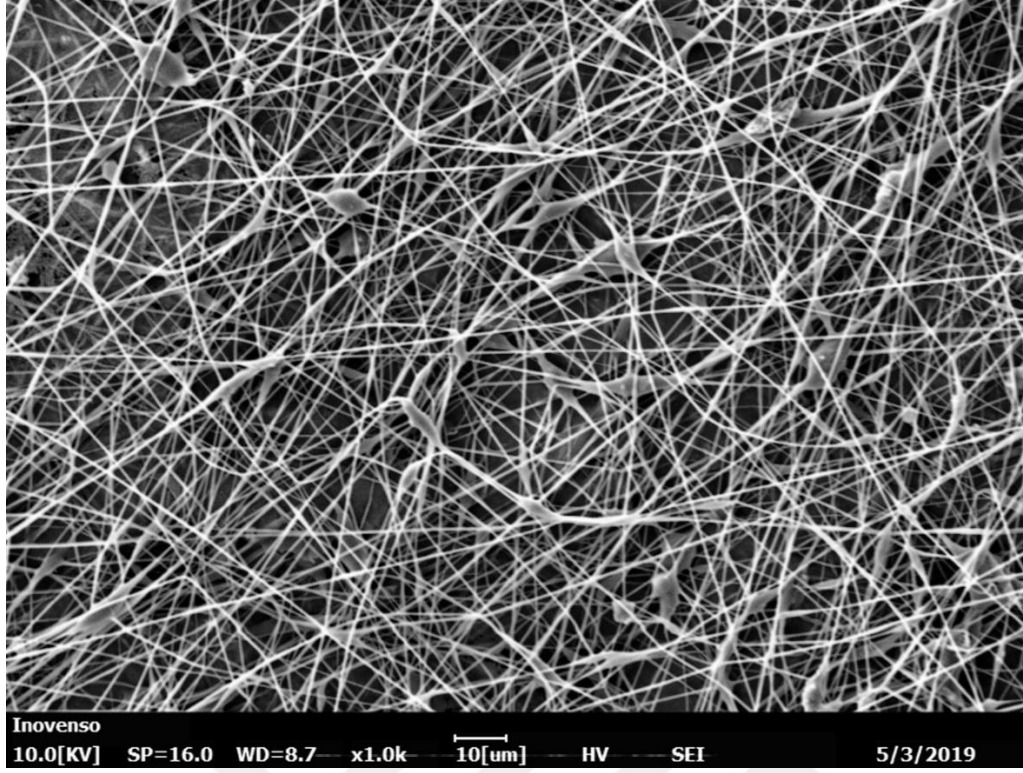
Şekil 3.33 : Ter polimer P(AN-89.2 : PDMS-7.5 : VPA-3.3) terpolimerinin TGA ve DTG grafiği. Isıtma hızı (5 C/min).



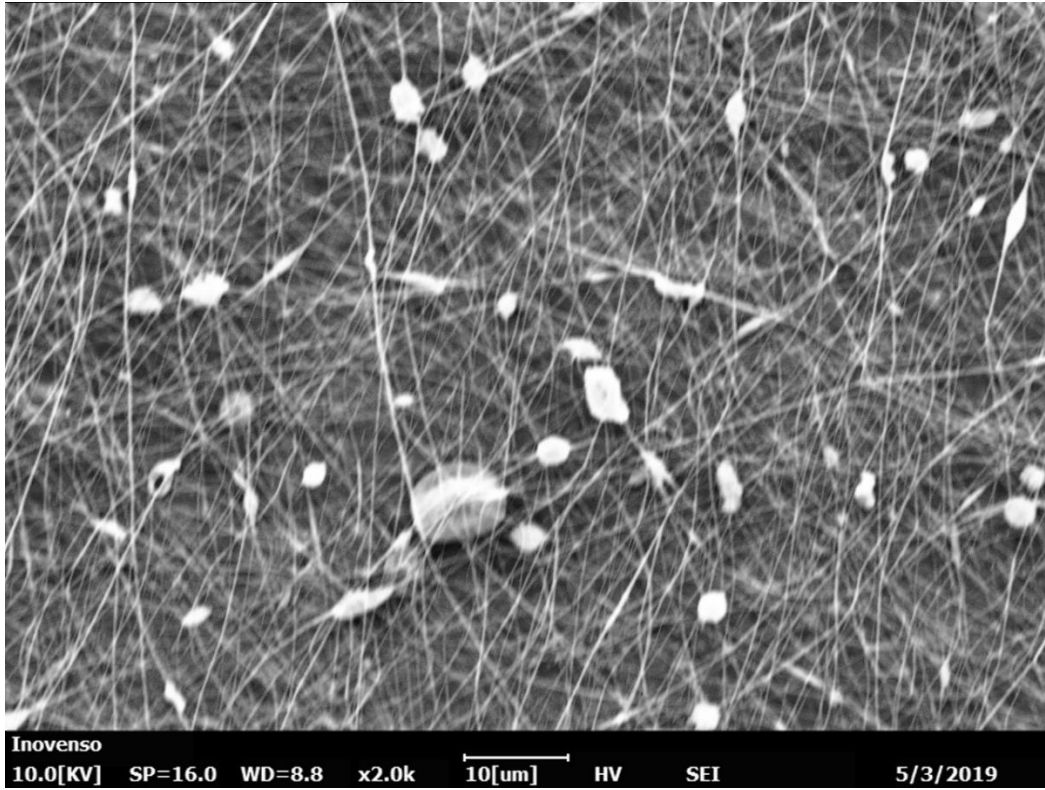
Şekil 3.34 : P(AN-92; MCR-PDMS-2: VPA-6) terpolimerinin SEM grafiği.



Şekil 3.35 : P(AN-92: MRC-PDMS-2: VPA-2) terpolimerinin sem grafiği.



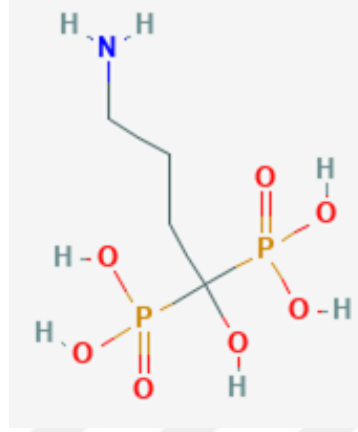
Şekil 3.36 : (AN96:2MCR-PDMS:2VPA) kompozisyonundaki terpolimerin SEM grafiği.



Şekil 3.37 : P (AN-93:MCR-PDMS-3: VPA-3) terpolimeri SEM grafiği.

3.6 Alendoronat İçeren Monomer Sentezi ve Sentezlenen Monomerin Akrilonitril ile Kopolimerleştirilmesi

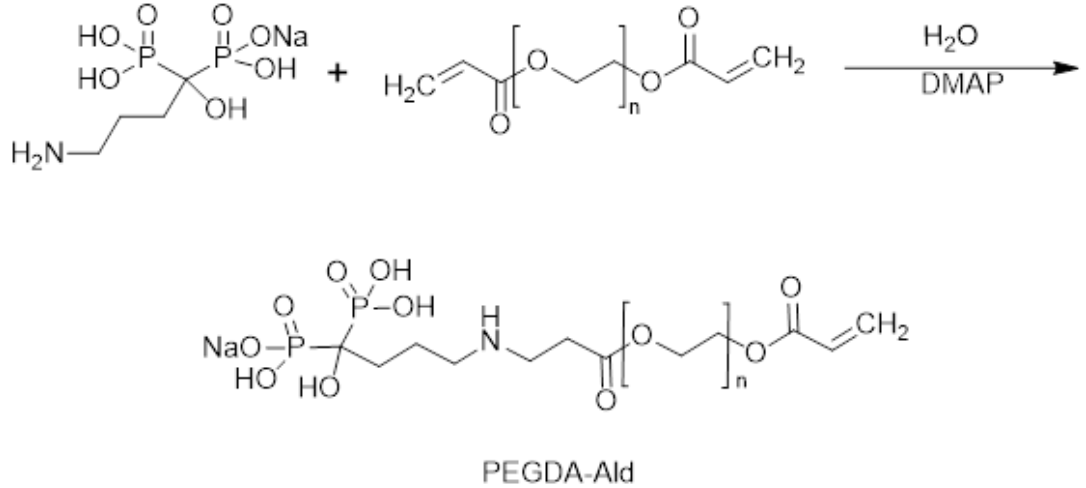
3.6.1 Alendoronat içeren vinil monomer sentezi



Şekil 3.38 : (4-amino-1-hydroxy-1-phosphonobutyl phosphonic acid).

Fosfor (P) ve azotun (N) yanmazlığı desteklemekteki sinerjik etkisinden yararlanmak düşüncesiyle ilk önce akrilonitril ile polimerize olabilecek bir monomer sentezlenmiştir. Daha sonra da sentezlenen yeni monomerin akrilonitril ile polimerize edilerek kopolimer ve elyaf üretimi yolu izlenmiştir.

monomer sentezi;



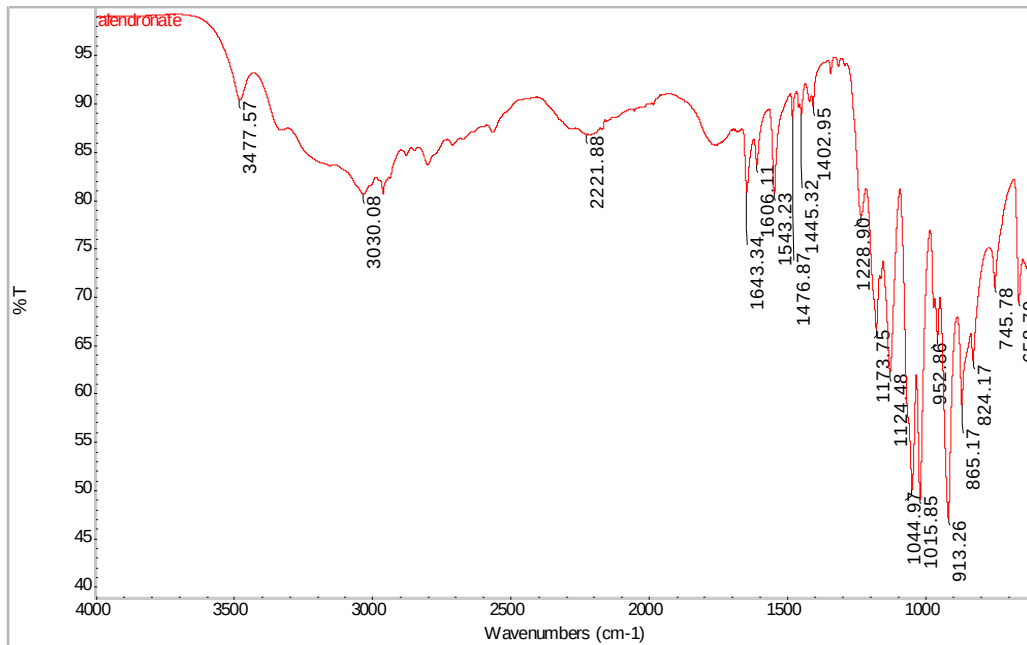
Şekil 3.39 : [(PEGDA-Ald)] monomeri sentez reaksiyonu.

Bütil amin ve metal akrilat arasında, sulu ortamda tipik Aza-Micheal katılma reaksiyonunda, bir miktar fazla Micheal akseptörü kullanılmasına rağmen, mono-adduct elde edilmiştir. Toluene ve THF'in solvent olarak kullanıldığı sulu ortamda (primer amin: metal akrilat) (1:10) oranı ile sokulmasına ve katalizör

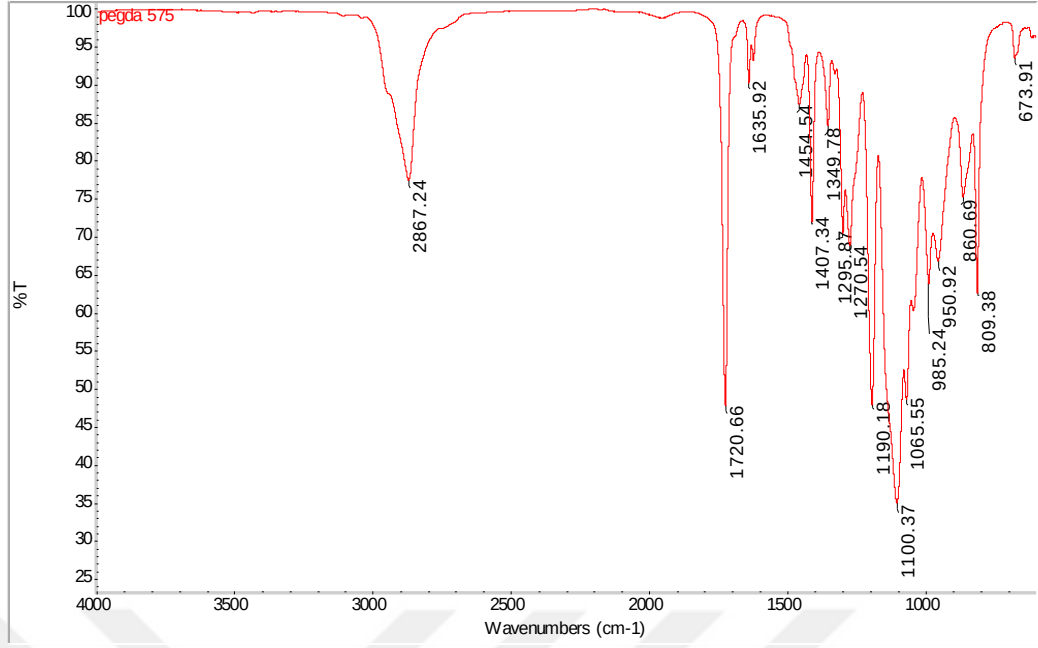
kullanılmamasına rağmen mono adduct elde edilmiştir. Su mono-adduct dönüşüm miktarını artırmıştır. Aynı model bu çalışmada PEGDA ve Alendronik arasındaki AZA-MICHEAL reaksiyonunda da başarı ile uygulanmıştır.

Polietilen glikol diakrilat bünyesindeki çift bağlardan birisine alendronat amin grubu katılarak yeni bir monomer sentezlenmiştir. Monomerin sentezinde hem reçete hemde reaksiyon şartları ve süresi kritik önemde parametrelerdir. Kullanılan monomerler çapraz bağ yapmaya elverişli olduğu için reaksiyon şartlarında reaksiyon süresinde reaksiyon prosedürüne dikkatle uyulması gerektiği anlaşılmıştır. Reaksiyon süresi 4 saati aşmayan bir sürede gerçekleştirilmesi halinde çapraz bağ oluşumu kabul edilebilir sınırlara indirilebilmektedir. Eğer reaksiyon süresi çok uzatılırsa PEGDA' molekülünün oluşan sekonder amin ile dallanma ürünü yapması olasıdır. Bu nedenle, mono-adduct elde etmek için reaksiyon iki saatte sonlandırılmıştır. Üç sulu sodyum alendronat yaygın bilinen organik solventlerde çözünmez. Sodyum alendronatı suda çözünür hale getirmek için dimetilamino piridin (DMAP) kullanılmıştır. Reaksiyon sulu ortamda gerçekleştirilmiş ve oluşan (PEGDA-Ald) monomeri çözücü olmayan THF ilavesi ile çöktürülmüştür. Çökelen monomer birkaç defa THF ile yıkanmış ve (PEGDA-Ald) monomeri üzerinde PEGDA kalmadığı (Thin Layer Chromotography) analizi ile kontrol edilmiştir.

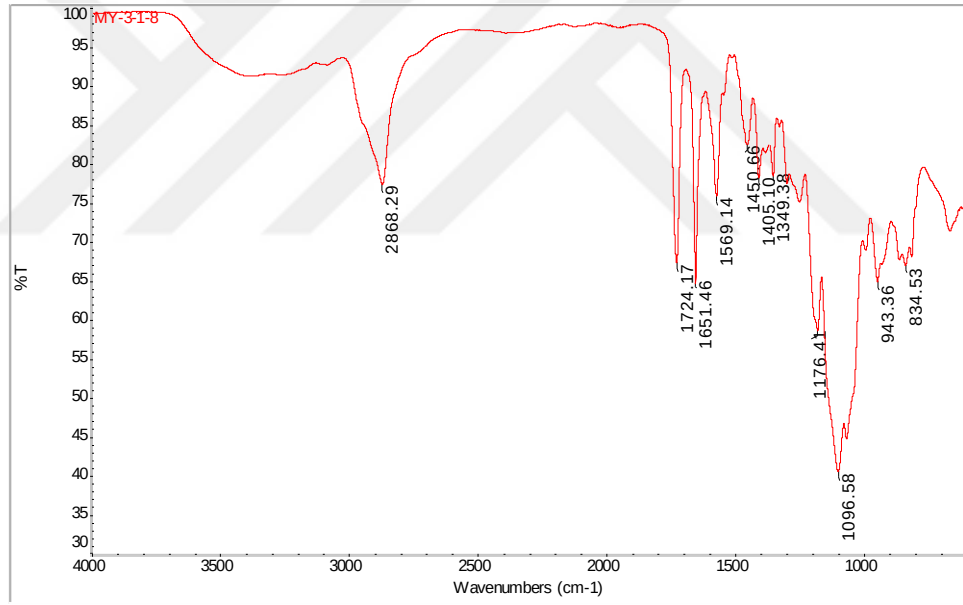
Oluşan (PEGDA-Ald) Monomerinin karakterizasyonu:



Şekil 3.40 : Sodyum alendronat'ın FTIR spektrumu.

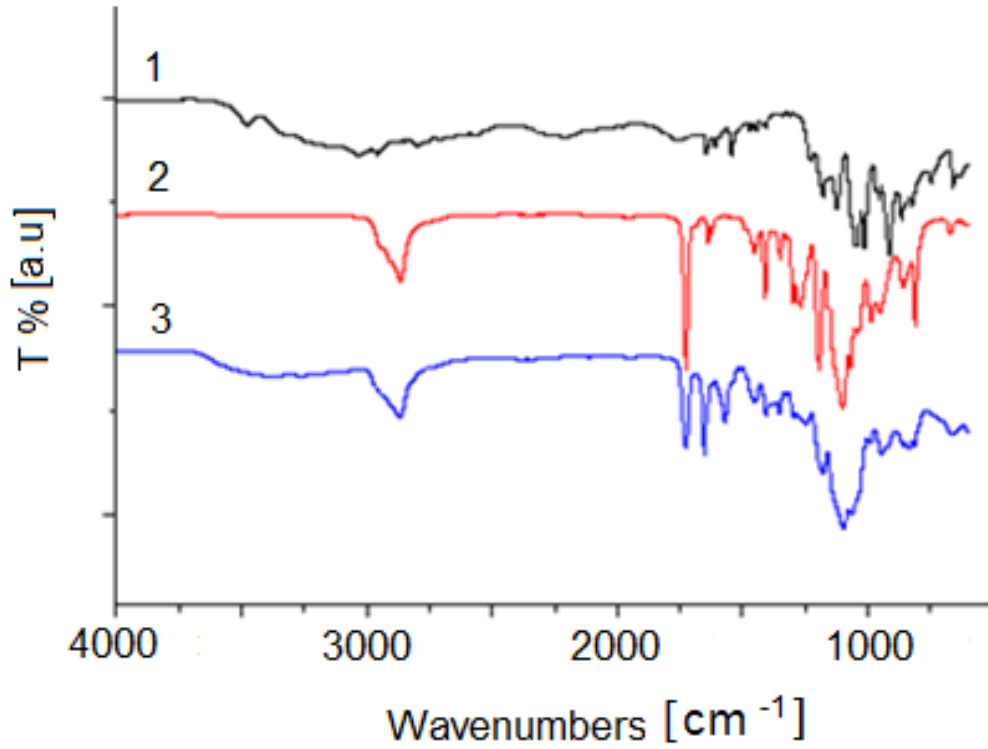


Şekil 3.41 : PEGDA₅₇₅ bileşiğinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.42 : PEGDA-Ald monomer'in FTIR grafiği.

(3500—2860) cm^{-1} bölgesinde, alendronatın etkisi görülmektedir



Şekil 3.43 : Üç sulu sodyum alandronat; (2): PEGDA-575; (3): PEGDA-Ald monomer FTIR grafiği.

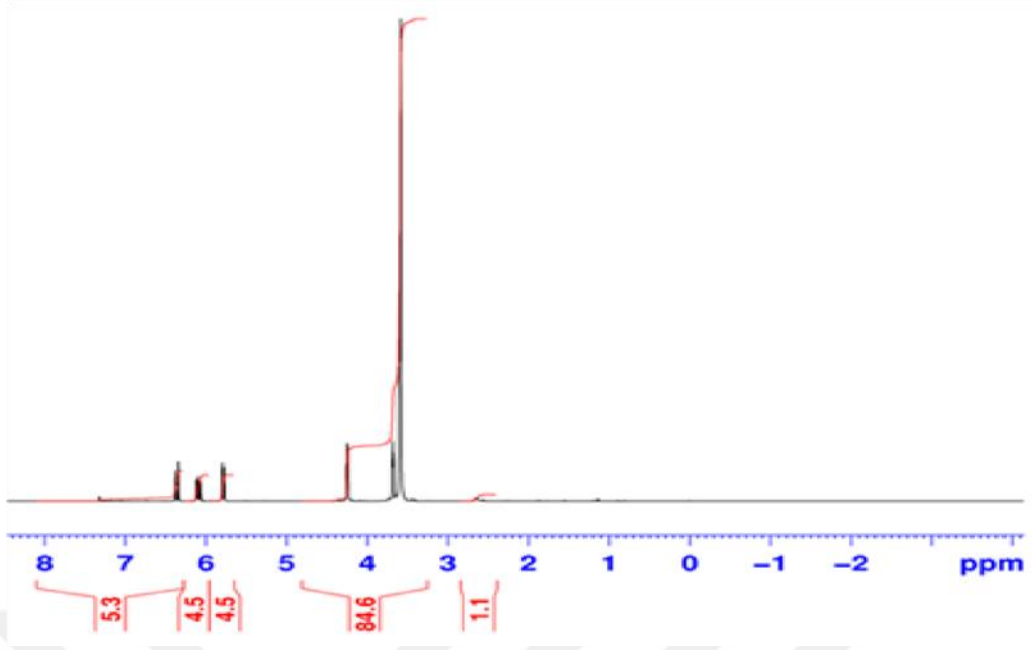
Üç kristal sulu Sodyum alendronat, (PEGDA) ve (PEGDA-Ald) monomerin FTIR grafiği şekil 3.44’ ta gösterilmiştir. PEGDA ve alendronat karakteristik pikleri monomerin spektrumunda gözlemlenmektedir. Hem PEGDA hemde monomerin spektrumunda PEGDA’nın ve alendronatın karakteristik pikleri gözlenmektedir. PEGDA’nın ve monomerin (PEGDA-Ald) spektrumlarında esterin karbonil grupları 1724 cm^{-1} ‘de görülürken C-O bağı güçlü piki 1096 cm^{-1} de görünmektedir.

PEGDA’ nın; 1190 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} ve 1065 cm^{-1} ’de görünen pikleri monomerde (PEGDA-Ald); sırasıyla 1176 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , ve 1065 cm^{-1} de görülür.

Spektrumlarda; 1724 cm^{-1} de esterin karbonil grubu, 1096 cm^{-1} de ise C-O bağı piki görünmektedir. Çift bağı piki 1650 cm^{-1} de görünmektedir. NH eğilme ye ait pik 1569 cm^{-1} . De görünmektedir. PEGDA’ya ait 1190 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} and 1065 cm^{-1} pikler monomer spektrumunda sırasıyla 1176 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , and 1065 cm^{-1} görünürler.

Monomer için NMR grafikleri analizleri ve yorumu:

Şekil 3.44 incelendiğinde;

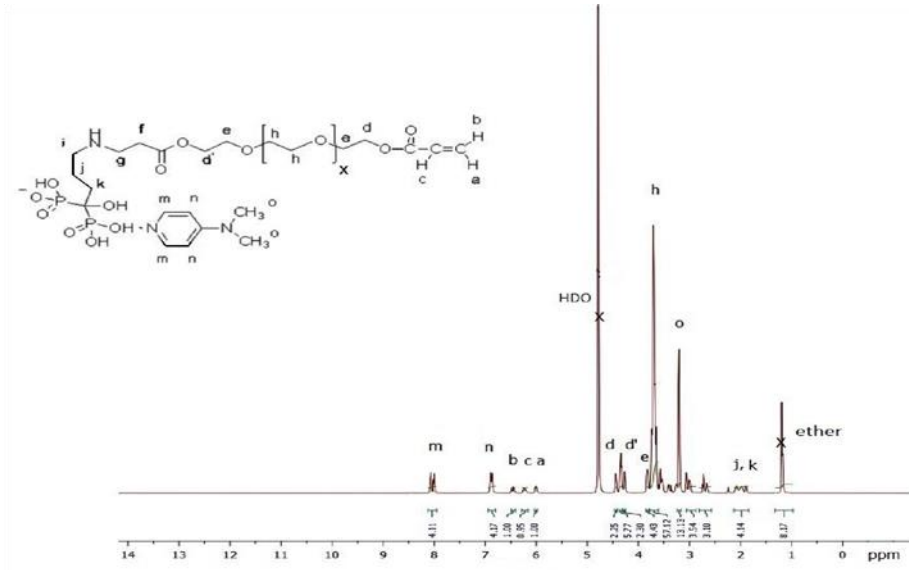


Şekil 3.44 : PEGDA nın ^1H -NMR grafiği.

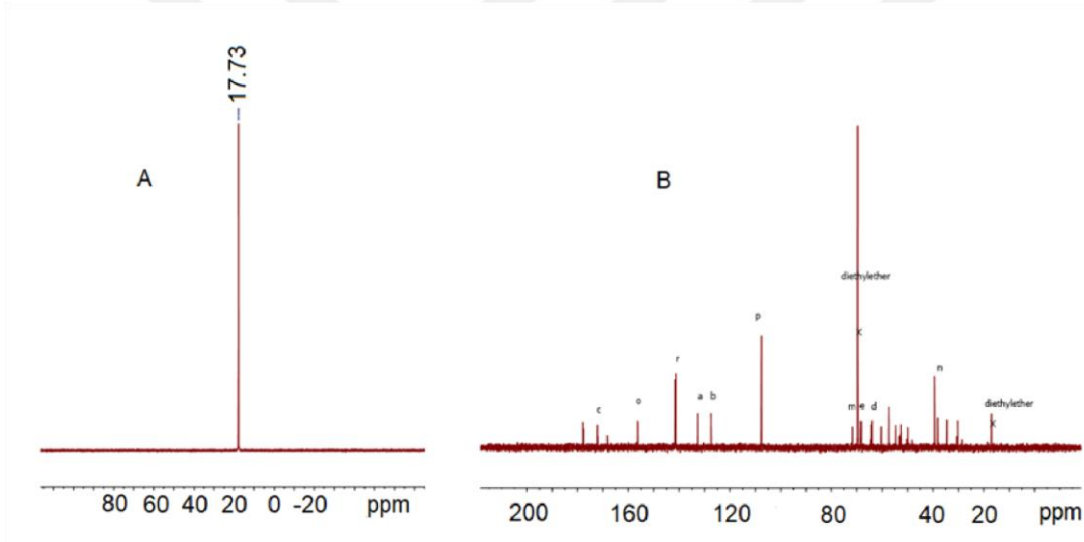
PEGDA'nın etilen-oksi tekrarlanan birimi (x), ^1H -NMR grafiğinden 3.55, 3.65 ve etilen-oksi 4.25 ppm toplam etilen-oksi protonları integrasyon değerinin 5.75 ppm de görünen vinil protonları integrasyon değerine oranından 7.4 olarak hesaplanmıştır. PEGDA₅₇₅ 'nın molekül ağırlığı bu yolla 540 g. mol⁻¹ hesaplanmıştır.

PEGDA-Ald monomerinin ^1H -NMR grafiğindeki 8.0 ppm ve 6.8 ppm 2 mol DMAP'ın aromatic halkasının protonlarının fosfonik asit grubu ile yaptığı kompleksin protonlarıdır.

6.4,; 6.2,; 5.9, ppm değerleri akrilik grubunun çift bağları protonlarıdır. Etilen-oksi tekrarlanan biriminin protonları 3.6 ppm de görünürler. Ester grubunun oksijene bağlı karbonunun protonları 4.15 (d') ve 4.35 (d) de görülürler. Komşu karbonlara bağlı protonlar (e) 3.7 ppm'de görülür. (a+b+c) : (j+k) protonların integrasyon değerleri= (3:4:4) teorik değerlerle aynıdır.



Şekil 3.45 : (PEGDA-Ald) Monomerinin ^1H -NMR spektrumu.



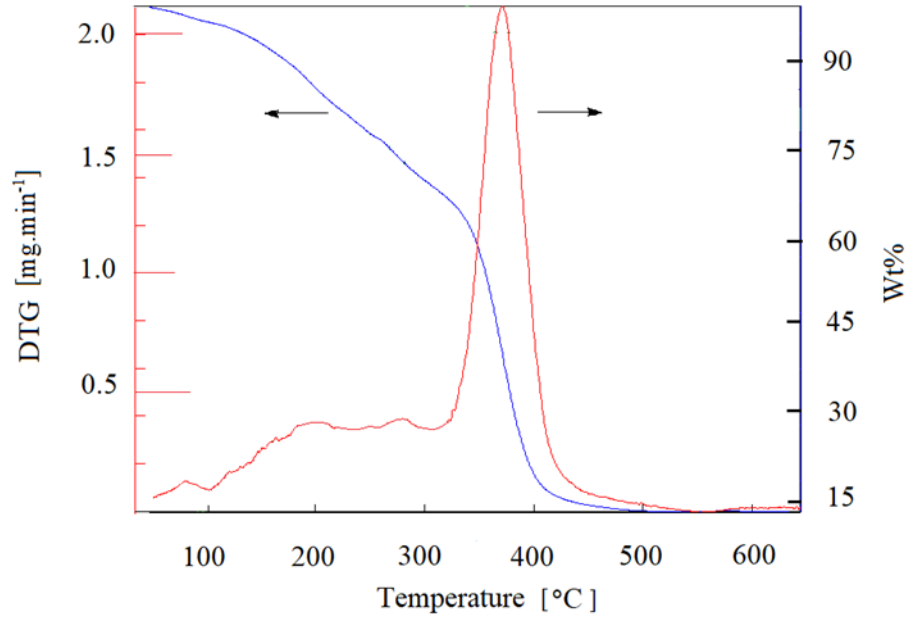
Şekil 3.46 : PEGDA-Ald monomerinin ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR spektrumu.

(PEGDA-Ald) monomerin termal davranışı:

Monomerin termal davranışı şekil 4.17 de TGA/DTG ile incelenmiştir.

PEGDA-Ald monomerinin N_2 atmosferi altında termal bozunması $400\text{ }^\circ\text{C}$ ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ olmakta ve $650\text{ }^\circ\text{C}$ sonrasında kalıntı (char) bırakmamaktadır.

Sentezlenen PEGDA-Ald monomeri esas bozunmayı $340\text{ }^\circ\text{C}$ ve $430\text{ }^\circ\text{C}$ arasında vermekte, $650\text{ }^\circ\text{C}$ sonrası %15 kalıntı bırakmaktadır. Bu monomerdeki %6 gibi yüksek miktarda fosfor (P) bulunması nedeniyledir.



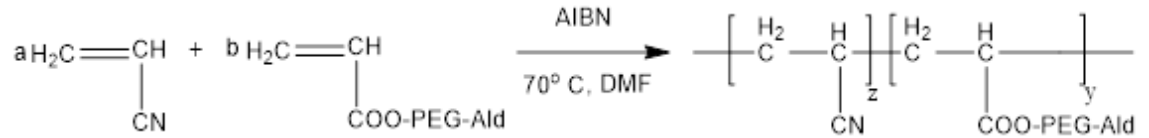
Şekil 3.47 : (PEGDA-Ald) Monomerinin N₂ atmosferi altında, 10 °C/ dakika ısıtma hızı ile elde edilen TGA/DTG grafiği.

(PEGDA-Ald) ve AN) nin kopolimerlerin sentezleri:

Akrilonitril (AN) ve (PEGDA-Ald) monomerleri değişik oranlarda [9:1; 8:2; 7:3] reaksiyona sokulmuş ve bunlardan elde edilen 8:2 ve 7:3 kopolimerleri karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Kopolimer bünyesinde fosfor ihtiva ettiği için ticari polimerlere kıyasla daha iyi ve kontrollü ısıl kararlılık göstermektedir.

(PEGDA-Ald) Monomeri ile akrilonitrilin (AN) kopolimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşan yeni polimer beklendiği gibi bünyesinde taşıdığı (N) ve (P) atomları sayesinde akrilonitrile ısıl kararlılık sağlamaktadır.



Şekil 3.48 : P[AN-(PEGDA-Ald)] kopolimerinin sentez reaksiyonu genel denklemi.

[AN-(PEGDA-Ald)] kopolimeri oluşum reaksiyonunda başlatıcı olarak AIBN kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı 70 °C ta tutulmuştur. Reaksiyon DMF içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan monomerler çapraz bağ yapmaya elverişli olduğu için reaksiyon şartlarında reaksiyon süresinde reaksiyon prosedürüne dikkatle uyulması

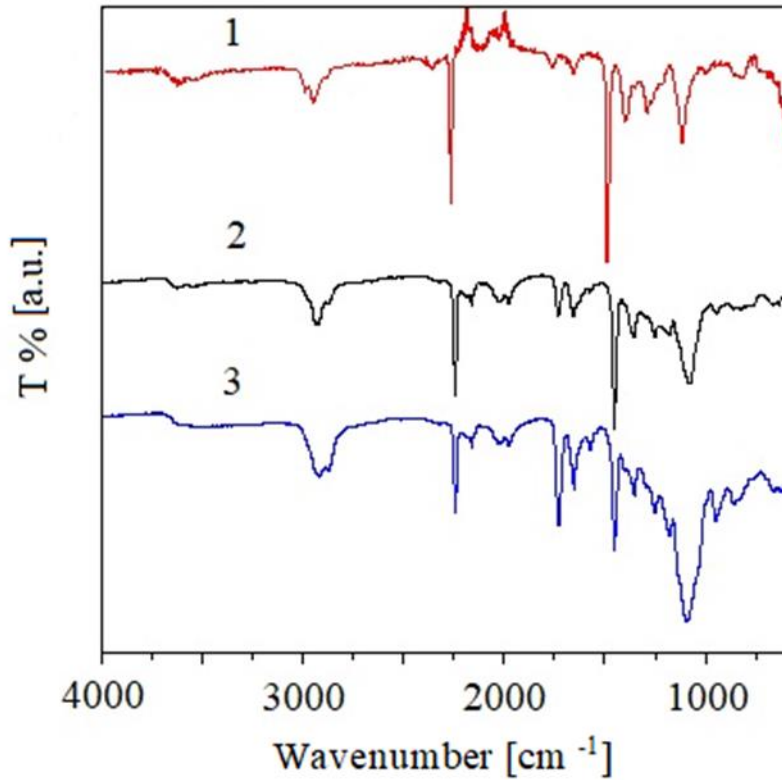
gerektiği anlaşılmıştır. Reaksiyon süresi 4 saati aşmayan bir sürede gerçekleştirilmesi halinde çapraz bağ oluşmamaktadır.

Çizelge 3.9 : AN ve (PEGDA-Ald) Reaksiyonunda oluşan kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ grafiği kullanılarak mol yüzdeleri hesabı tablosu. (PEGDA-Ald.2DMAP) mol ağırlığı = 1032 g.mol $^{-1}$.

Kopolimer No	Besleme oranı M_1/M_2 [wt/wt]	Besleme oranı $[M_1]/[M_2]$ [mol/mol]	Kopolimerde $^1\text{H-NMR}$ ile Mol oranı [y/z]	Kopolim erde M_1/M_2 [wt/wt]	Kopolim erde heesapla nan P wt%	Kopoli mer Mol ağırlığı
28	2/8	1.28/100	0.67 /100	9.7/100	0.69	70.000
37	3/7	2.20/100	1.97/100	21/100	1.66	-

(AN: (PEGDA-Ald) oranı değiştirilerek iki farklı oranda kopolimer sentezlenmiştir. (a / b) =: 8/2= Kopolimer 28; ve (a / b) = 7/3 kopolimer 37.

[AN-(PEGDA-Ald)] Kopolimerinin PAN ile mukayeseli FTIR grafiği:



Şekil 3.49 : 1) (PAN) Homopolimer ; 2) Kopolimer 28.; 3) kopolimer 37 ATR-FTIR spektrumu.

Tipik absorpsiyon pikleri şöyle açıklanabilir;

(1) Numaralı eğri; PAN homopolymer;

(CH₂) stretching 2940 cm $^{-1}$,

(CN) stretching2240 cm⁻¹,

(CH₂) bending 1454 cm⁻¹,

(2 ve 3) Numaralı eğri; Kopolimer 28, Kopolimer 37

PEGDA-Ald' nin ester grubunun karbonil grubu1730 cm⁻¹ de ve aynı zamanda beraberinde PAN homopolimer'e ait 2940; 2240 cm⁻¹ ; 1454 cm⁻¹ piklerde görülür.

Beklenildiği gibi, 1730 cm⁻¹de görülen karbonil pikinin şiddeti kopolimerdeki PEGDA-Ald miktarı arttıkça artmaktadır. Etilen-oksi tekrarlanan biriminin 1060 ve 1096 cm⁻¹'lerde görülen C-O bağı piklerinin şiddeti de PEGDA-Ald miktarının artması ile paralel şekilde artar.

P[AN- (PEGDA-Ald)] Kopolimerlerinin NMR inceleme değerlendirilmesi:

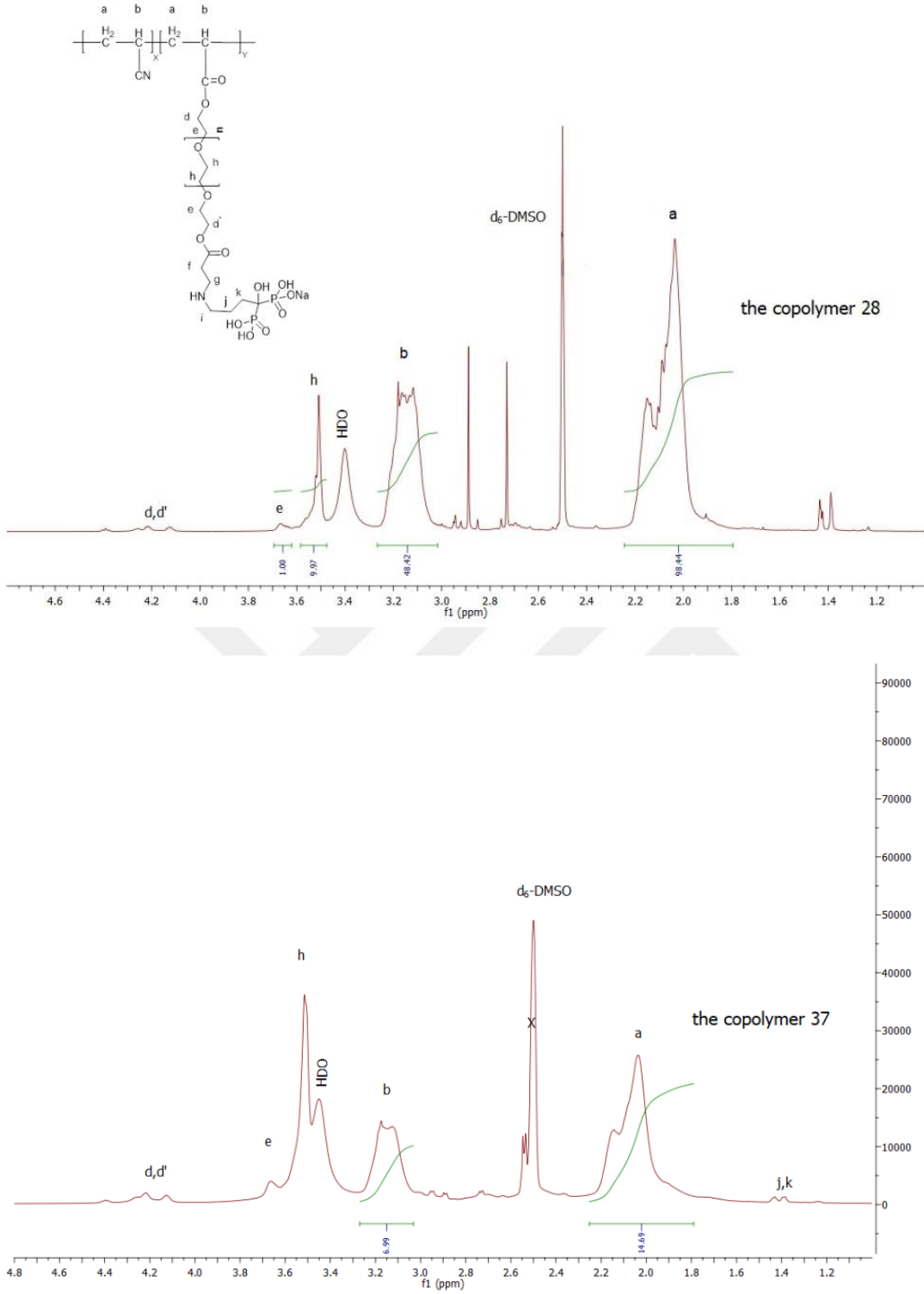
Kopolimer 28 ve kopolimer 37 nin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde;

Hem akrilonitril hem PEGDA-Ald nin metilen (a) protonları 1.85-2 ppm de görünmektedir.

Metin (b) protonları 3.05-3.25 ppm bölgesinde görünmektedir.

Etilen-oksi tekrarlanan birilerin protonları (h) 3.5-3.6 bölgesinde görünmektedir.

Metilen protonları (e) 3.65 ppm de görülmektedir.



Şekil 3.50 : Kopolimer 28 ve kopolimer 37'nin DMSO-d₆ içinde ¹H-NMR spektrumu.

(AN) ve (PEGDA-Ald) kopolimerizasyonu sonucu oluşan polimerdeki PEGDA-Ald / AN = (y/z) oranı: Kopolimer 28 içi; ¹H-NMR spektrumunda (h+e) pikleri integrasyon değeri ve (b) piki entegrasyonundan yararlanılarak hesaplanmıştır.

(z) değeri = 100 ve (x) = 7.4 alınırsa;

$$y = 100 \times (h+e) / (33.6 \times b) = (100 \times 10.97) / (33.6 \times 48.42) = 0.67 \quad (3.5)$$

bulunur.

Kopolimer 37 için (y / z) oranı hesabında (h) ve 1HOD protonları üst üste bindiği için dekonvolüsyon yöntemi kullanıldı.

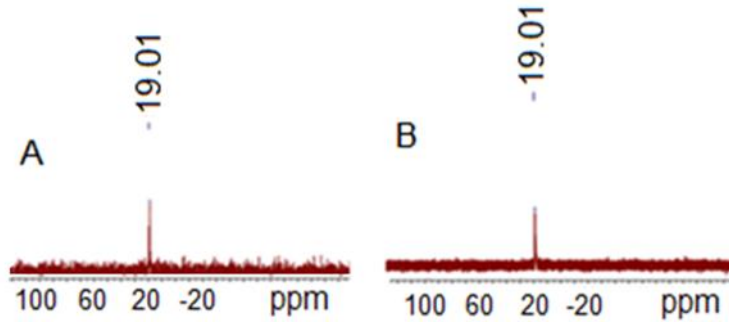
Spektrumda DMSO-d₆'nın HOD protonları 3.3 ppm de görünür. Kopolimerde bu sinyal aşağı bölgelere kayar 3.33 ppm de görülür.

Sinyal kopolimer 19, 28 ve 37 için sırasıyla 3 ppm, 3.4 ppm ve 3.45 ppm de görülür.

Kopolimerlerin ihtiva ettiği fosfor miktarları da aynı şekilde (y / z) oranından hesaplanmaktadır.

Kopolimer 28 ve kopolimer 37 nin ³¹P-NMR ları şekil 3.51 de görülmektedir.

19.01 ppm deki tek bir pik kopolimerin bir tip fosfor ihtiva ettiğini gösterir.



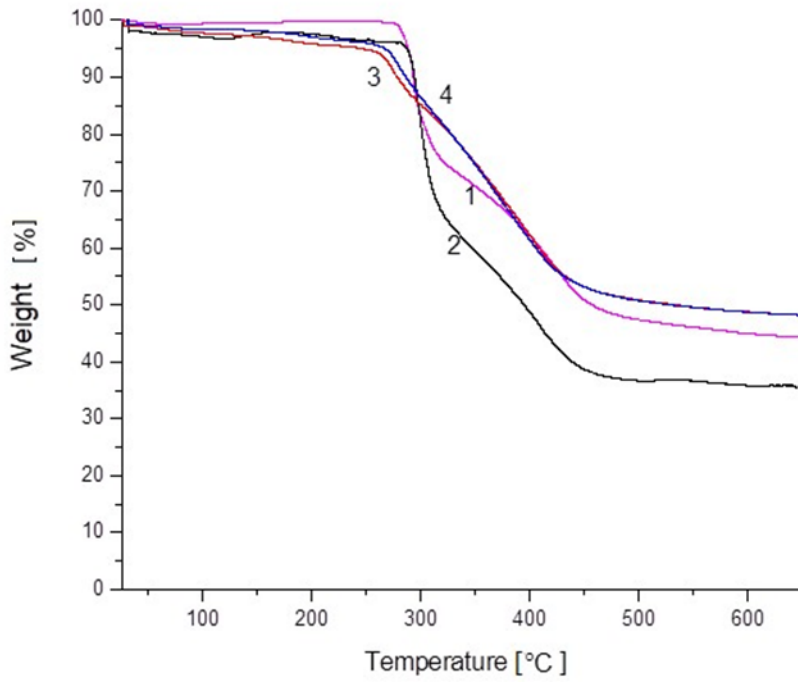
Şekil 3.51 : P(Akrilonitril- PEGDA-Ald) kopolimerinin DMSO-d₆ daki ³¹P-NMR spektrumu. A: kopolimer 28,; B: kopolimer 37.

Kopolimerlerin ısııl davranışı:

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı 20 °C / dakika ısıtma hızıyla DSC kullanılarak tayin edilmiştir. PEGDA-Ald nin etilen-oksi tekrarlanan birimi muhtemelen kopolimere ana zincire bir yumuşatma etkisi yapmaktadır. Bu durum (PEGDA-Ald) nin (Tg) sinin çok düşük olmasına ve moleküller arası plastifiyan gibi davranmasına bağlanmaktadır.

PAN homopolimerin (Tg) si 98 °C civarındadır. Ana zincire katılan (PEGDA-Ald) miktarına bağlı olarak kopolimer 28 ve kopolimer 37 için (Tg) değerleri sırasıyla 37 °C ve 40 °C bulunmaktadır.

Polimer ve kopolimerlerde TGA ile yapılan karakterizasyonlarda;

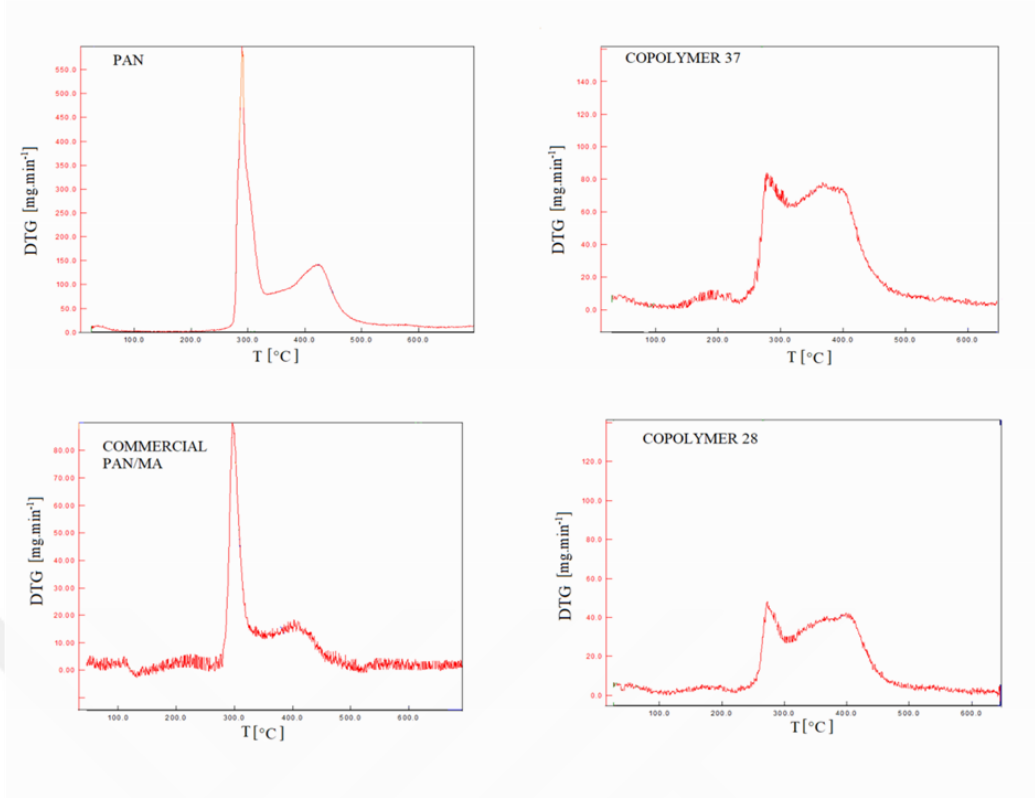


Şekil 3.52 : Polimerlerin azot atmosferi altında termogravimetrik analizleri.

(1) PAN-MA ticari elyafı, (2): PAN homopolimer, (3): Kopolimer 28, (4): Kopolimer 37.; Isıtma hızı: 5 °C.min⁻¹

Kopolimerlerin ısıl davranışlarını anlamak için, TGA grafikleri incelendiği zaman 8:2 ve 7:3 kopolimerlerin ısıl bozunma eğrilerinin çakıştığı görülmektedir. Kopolimerlerin kalıntı miktarları PAN polimerinden biraz daha yüksektir. Hava ortamında yapılan TGA testinde durum biraz farklı olmaktadır. Kopolimerde fosforu yüksek olan 7:3 kopolimerin kalıntısı 8:2 kopolimerinden daha az olmuştur.

Kopolimerlerin ısıl bozunma eğrileri bir noktada üst üste binmekte birbirlerini kesmektedir. Kopolimerlerin kalıntı miktarları PAN polimerinden biraz daha yüksektir. Hava ortamında yapılan TGA testinde durum biraz farklı olmaktadır. Kopolimerde fosforu yüksek olan 7:3 kopolimerin kalıntısı beklenin tersine 8:2 kopolimerinden daha az olmuştur.



Şekil 3.53 : PAN, P(AN-MA), Kopolimer 28 ve kopolimer 37 DTG ve TGA grafikleri.

oluşturulması üzerine temel bulgu araştırmaları yapılabilir.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1 Sonuçlar

Deneyisel bölümde ayrıntıları sunulan laboratuvar çalışmaları reçeteleri ile P(AN-VPA) kopolimerleri sentezlenebilir ve bu laboratuvar reçeteleri ile üretilen P(AN-VPA) kopolimeri endüstriyel tesislerde, önemli bir teknoloji ve/veya proses değişikliği yapmaksızın polimer ve elyaf üretilebilir.

P(AN-VPA) kopolimerleri ve P(AN-MA-VPA) terpolimeri çalışmalarından polimer zincirine az miktarda VPA ilavesiyle, ticari P(AN-MA) kopolimeri özelliklerini taşıyan ve elyafa dönüştürülebilir P(AN-VPA) kopolimerleri, P(AN-MA-VPA) terpolimerleri sentezlenebilmektedir.

Polimerizasyon reçetelerinde fosfor (P) içeren sulu ortam polimerizasyon reaksiyonu çalışmalarında [(VPA), (PEGDA-Ald)] başlatıcı dekompozisyon promotörü olan Fe^{++} iyonu kullanılmaması gerekmektedir. Fe^{++} iyonu (P) atomu ile girişimde bulunarak reaksiyon kinetiğini olumsuz/farklı etkilemekte ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını (M_w) düşürmektedir.

P(AN-MA-VPA) terpolimerindeki hem vinil fosforik asit hemde metil akrilat nükleofilik özellikleri nedeniyle akrilonitrilin daha düşük enerji ile daha düşük sıcaklıklarda halkalı yapıya dönüşümünü başlatmaktadır.

P (AN-MA-VPA) terpolimerinin TGA analizlerinden görüldüğü gibi ısı muamele sonrası geriye kalan kül kalıntı miktarı P(AN) homopolimeri ve P(AN-MA) kopolimerlerinden fazla olmaktadır. P(AN-MA-VPA) ve P(AN-VPA) polimerlerinin kül miktarı ticari P(AN), P(AN-VA) ve P(AN-MA) polimerlerinden daha fazladır ve göreceli olarak yavaş ve daha az duman yaratmaktadır. Ayrıca, P(AN-MA-VPA) terpolimerinin tutuşması için gereken zaman homo ve kopolimerlerinkinden çok daha uzundur.

P(AN-MA-VPA) nın yangına direncinin diğer polimerlerden daha iyi olmasının nedeni, muhtemelen fosforun gaz fazında radikal tutucu olarak davranması ve katı fazında ise çapraz bağ oluşumlarını teşvik ederek yüzeyde kabuk bağlamayı sağlaması

olabilir. Terpolimerde fosfonat ve fosforik asit kül miktarının artmasında önemli rol oynamaktadır. P(AN-MA-VPA) terpolimeri az bir miktar (VPA) ile yanma dayanımı özelliği göstermektedir. VPA ihtiva eden kopolimerler yanarken halojenli yanma geciktiricilere kıyasla daha az zararlı gaz çıkartmaktadır. Bu özelliği ile tekstil endüstrisinde kullanım alanı bulmaya adaydır şeklinde düşünülmektedir.

Elektrospın metoduyla nano elyaf üretiminde solusyondaki polimer konsantrasyonu nano elyaf elde edilmesinde önemli olup % 7-%10 aralığında olmalıdır. Dolaylı vizkozite ölçüsü olarak oda sıcaklığında ball-fall =35-45 sn. aralığında olması uygun bir vizkozite aralığı olmaktadır.

Elektrospın metodu ile elyaf çekiminde aynı şartlarda P(AN-VPA) kopolimerinden ortalama 1600 nm elyaf çapına karşılık P(AN-MA-VA) terpolimerinden daha ince (400-1000 nm) çaplı nano elyaf üretilmektedir.

Laboratuar sentezlerinde monomerden polimere dönüşüm oranı %70-80 aralığında olup endüstriyel üretim için uygun bir dönüşüm aralığıdır. Endüstride proses kontrolü çok daha iyi kontrol altına alınabildiğinden dönüşüm veriminin daha yüksek olması beklenir.

Bünyesinde (Si) bulunduran vinil bazlı monomerler akrilonitril ile kopolimerize olabilmektedir. (Si) ve (-O-Si-O-) polimerik yapının rijiditesini azaltmakta ve elyaf çekimi sırasında önemli avantajlar sağlamaktadır. Yüzey gerilimin düşük olması ve su itici özelliği elyaf üretimindeki kurutma prosesinde çok önemli enerji tasarrufları sağlaması beklenir.

(Si)'un yanmazlık desteğinden daha etkin yararlanabilmek için, bünyesinde (Si) taşıyan vinil bazlı monomer sentezinde suda çözünebilir daha küçük molekül ağırlığında (<200 g/mol) kullanılması halinde, polimer molekülüne ağırlıkça daha fazla % (Si) katılabileceğinden çok önemli enerji tasarrufu ve üretkenlik sonuçları doğuracaktır.

Polimerdeki (Si) miktarı kullanılan mol oranı olarak çok çok az olduğu için, [MCR-PDMS₅₇₅] metakriloksipropil sonlanmalı polidimetil sülfoksit monomer, ¹H-NMR ile güç tespit edilebilmektedir. Karakterizasyon ve (P) miktarı tayininde diğer analitik teknikleri muhtemelen daha güvenilir sonuçlar verecektir. Her ikisinin kombinasyonu ölçüm güvenilirliğini destekleyecektir.

uzatılarak, (Mon/Başlatıcı) oranı optimize edilerek ve ortam pH'sı ayarlanarak spesifik vizkozite istenilen değer aralığında elde edilebilmektedir.

Polimerizasyon reaksiyonlarında karıştırıcı çok önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden laboratuvar çalışmalarında manyetik ve mekanik karıştırma birlikte kullanılmalıdır.

P(AN) daki (CN) grupları 70 °C ta, nükleofil olarak davranan konsantre KOH ve NaOH ile hidroliz edilebilmektedir. Polimerlerin Alkalilerle muamele edilme süresine, sıcaklığa ve (KOH, NaOH) konsantrasyonuna bağlı olarak (COOH) grubuna dönüşüm artmaktadır.

(COOH) grubu içeren asidik monomerler, İtakonik asit, Krotonik asit, Akrilik asit ve bünyesinde (Fosfor, P) içeren fosfonatlar gibi, vinil fosfonik asit gibi bileşikler akrilonitrilin (CN) grubuna nükleofil olarak etki ederek lineer yapının halkalı yapıya geçmesini sağlamaktadır.

Kopolimerlerin bünyesindeki komonomerlerin ihtiva ettiği (P) yangın esnasında hem gaz fazda hemde katı fazda etki eden bir özellik göstermektedir. Fosfor gaz fazda tıpkı halojenler gibi alev bölgesindeki (H[•]) ve (•OH) radikalleri ile birleşerek radikalleri etkisiz hale getirmekte ve alevin ilerleme hızını düşürmektedir.

Katı fazda ise fosfor, katı fazın yüzeyinde kabuk oluşmasını sağlayan karmaşık reaksiyonlar ile yanıcı katının yüzeyinde bir bariyer oluşturarak hem ısı enerjisinin hemde oksijenin katı içerisine nüfuzunu önleyerek ortama yayılan toplam ısı enerjisini azaltmaktadır.

Vinil fosfonik asit kullanılarak sentezlenen ter-polimerlerin ilgili TGA ve DTG'leri göstermektedir ki; terpolimerlerin termal bozunmaları, polimerdeki fosfor (P) miktarından, polimerin kimyasal yapısından ve kompozisyonundan etkilenmektedir.

(PEGDA) ve soyum alendronat kullanılarak bünyesinde (P) ve (N) bulunan (PEGA-Ald) monomeri katılma reaksiyonu ile sentezlenebilmektedir.

Sentezlenen, (P) içeren kopolimerler kendiliğinden sönme (self extinguishing) özelliği göstermektedirler ve göreceli olarak bünyesindeki (P) nedeniyle daha iyi ısı kararlılık sergilemektedirler. Alendronat grubunun bünyesindeki (N) atomu muhtemelen sinerjik etki yaratmaktadır ve P[AN-(PEGDA-Ald)] kopolimerinin kendiliğinden sönme özelliğini desteklemektedir.

(PEGDA-Ald) kodlu yeni monomerden; bünyesindeki (P) miktarı nedeniyle ısıya karşı direnci yüksek kopolimerler ve/veya bifosfonatlı yapısı nedeniyle kanser ve kemik hastalıkları tedavi ilaçlarının potansiyel taşıyıcısı polimerler sentezlenebilir.

Sentezlenen, (P) içeren kopolimerler kendiliğinden sönme (self extinguishing) özelliği göstermektedirler ve göreceli olarak bünyesindeki (P) nedeniyle daha iyi ısı kararlılık sergilemektedirler. Alendronat grubunun bünyesindeki (N) atomu muhtemelen sinerjik etki yaratmaktadır ve P[AN-(PEGDA-Ald)] kopolimerinin kendiliğinden sönme özelliğini desteklemektedir.

Çalışmalarda varılan sonuçları birarada topluca bir kez daha özetlersek:

- Polimer bünyesindeki çok az miktar vinil fosfonik asit (VPA) polimere yanmazlık katmaktadır. (Halkalaşma hızını arttırdığı için)
- Metil akrilat (MA) polimer zincirinin halkalaşmasını desteklediği için polimerde yanma direnci artırımına olumlu katkı yapmaktadır.
- VPA içeren kopolimer ve terpolimerlerden nanoelyaf çekilebilmektedir.
 - Akrilonitril –monometakriloksipropil sonlanmalı poli dimetil sülfoksit (MCR-PDMS) ve (VPA) kullanılarak terpolimer sentezlenebilmektedir.
 - (MCR-PDMS) monomerin ortamda olduğunda polimerizasyon reaksiyonunun başlama zamanı (induction time) diğer kopolimer polimerizasyon reaksiyonuna kıyasla dikkat çekici şekilde kısalmaktadır.
 - Polimer zincirinde (MCR-PDMS) bulunan terpolimerden nano elyaf çekilebilmektedir.
- Alendronik asitli monomerler sentezlenebilmektedir. Çalışmalarda ilk kez sentezlenen bu monomer sağlık endüstrisinde etkin madde taşıyıcı olabilecek potansiyele sahiptir.
- P(AN-(PEGDA-Ald)) kopolimeri sentezlenebilmiştir. Kopolimerin termal dayanımının arttığı tespit edilmiştir.
- P(AN-(PEGDA-Ald)) Kopolimerinden ticari polimerlerle karıştırılarak ta nanoelyaf üretilenmektedir.
- P(AN-MCR-PDMS-VPA) ter polimerinin başlama zamanının (induction time) diğer kopolimerlere kıyasla kısa olduğu tespit edilmiştir.
- P(AN-MCR-PDMS-VPA) terpolimerden sorunsuz nano elyaf çekilebilmektedir.

4.2 Öneriler

Geç tutuşma ve yanmazlık iyileştirilme amaçlı çalışmalar için, kolay ve çabuk uygulanabilirlik kriterler dikkate alındığında klasik yöntemlerle kopolimer üretimlerinde elyaf çekim solüsyonuna mikroenkapsüle edilmiş şartlara uygun olarak faz değiştiren katkıları ilavesinin bileşik etkileri incelenebilir.

Akrilonitril kopolimerler seçimlerinde kullanım amaç ve alanları dikkate alınarak bünyesinde aromatik halkalı ve halkalı yapısında aynı zamanda {(P), (Si)} atomları bulunduran monomerleri seçerek polimerler sentezlenip yanma dirençli elyaf çekilebilir.

Akrilonitril için DEAMP, DE1AEP, DEHM, DEHEP gibi akrilonitril ile polimerleşebilen monomerlerle kopolimer çalışmaları yapılabilir.

Akrilik elyaf üretiminde devrim yaratacak eriyikten elyaf çekimi amaçlı (AN-2-VİNİL PRİDİN) ve (AN/Vinil imidazol/VPA) polimerleri sentezlenebilir.

Tutuşma zamanına kadar geçecek zamanın uzatılması için ve elyaftan yapılacak eşyalarda mekanik özellikleri iyileştirmek için daha büyük molekül ağırlıklı polimerler ($M_w > 1.000.000$ g/mol) sentezlenebilir.

Polimerlerin ısı enerjisi ile karşılaştığında küçük moleküllere parçalanması genellikle polimer zinciri uçlarında ve safsızlıklarla başladığı bilindiğinden hareket ile küçük molekülü uçucular yaratmayan zincir uçları aktif olmayan yada yanma sırasında yapı değiştirerek kararlı hale geçebilecek polimerler çalışması yapılabilir.

Polimer üzerinde yıkanması gereken inorganik tuz miktarını en aza indirmek ve diğer amaçları da elde etmeyi de beraberinde düşünerek yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezlemelerinde başlatıcı etkisini görmek üzere (TEMED + AMPS) kullanılması denenebilir.

Akrilonitril ve vinil esaslı kopolimerler ve terpolimerler için, (P) (Si), ve (N)'un üçlü sinerjisinden yararlanılacak dolayısıyla bu atomları bünyesinde bulunduran yeni monomerleri sentezlemek üzerinde çalışılabilir. Bu doğrultuda; Bünyesinde (P) elementi bulunduran daha düşük mol ağırlıklı yeni monomerler sentezlemek için daha düşük mol ağırlıklı PEGDA kullanmak çalışması gerçekleştirilebilir.

P(Akrilonitril-(PEGDA-Ald)- (bünyesinde (Si) içeren bir monomer)) ter polimerin sentezlenerek yanma direnci iyileştirmesi araştırılabilir. Böylece (P);(N);ve(Si) içermenin sinerjik etkisi detaylı incelenebilir.

P(AN-(PEGDA-Ald)) kopolimerlerinin biyoteknoloji ve tıp alanında kullanılabilirliğine yönelik araştırmalar yapılabilir.

P(AN-MA-VPA) terpolimerlerin polimerizasyon sonrası modifiye edilmesinin yanma dirençleri artırmaya etkisi araştırılabilir. Modifikasyon çalışmalarında fosfonik asit grubunun guanidin, Zn tuzları, gibi kimyasallarla birlikte muamele edilmesi çalışılabilir.

Terpolimerlerden pilot, yarı-ticari büyüklükte konvansiyonel elyaf  etimi çalışmasının muhtemel getirileri üzerine araştırma çalışması yapılabilir.

Bünyelerinde (Si) içeren monomerlerle yapılan terpolimerlerde ısıl direnç özelliği yanında (Si) içeren monomerin polimere ve polimerden yapılan elyafa ne teknik özellikler kattığının daha derin incelenmesi çalışılabilir.

Mühendislik alanında, yeni elyaf çekim yöntemleri ve nano elyaf üretimleri alanlarındaki yeni bilgiler ışığında yarı-endüstriyel veya endüstriyel boyutta üretim yapacak tesisler kurulması çalışması gerçekleştirilebilir. Özellikle elyaf çekiminde çoklu elektrodlar kullanarak hem kapasite artışı hem de mevcut durumdakine kıyasla çok daha iyi mekanik özellikler verecek oryante edilmiş elyaf  etimi düşünülebilir.

Özellikle iğne (spineret) ucu ile toplama arasında morfoloji üzerine çalışmalar yapılarak elyaf çekim solüsyonunun delikten çıktığı bölgede elyaf çapının küçülme eğrisi üzerine, delikten çıkış hızı profilinin gelişimi üzerine, polimer zincirleri ve elyaf üzerindeki stress gradientinin toplayıcıya kadarki yol üzerine, elyaf oluşumunda katılaşma (solidification) eğrisinin çıkartılması üzerine ve elyaf oryantasyon eğrisinin oluşturulması üzerine temel bulgu araştırmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Acrylonitrile (ACN).** (2020). 2020 World Market Outlook and Forecast up to 2029. Merchant Research & Consulting ltd.
- Alger, M.** (1989). *Polymer Science Dictionary*. New York: Elsevier Applied Science, 1989. 28.
- Alpaydin S. ve Şimşek A.** (2012). *Genel Kimya*. 6. Baskı, Nobel Yayıncılık, Ankara.
- Altay, P.** (2010). *Polyester Kumaşların Emdirme ve Çektirme Yöntemlerine Göre Güç Tutuşurluk Özelliklerinin İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Anbanandam, P.** (2014). Synthesis and application of copolymers. *John Wiley & Sons, Inc.* DOI:10.1002/9781118860168.
- Arao, Y.** (2015). Flame Retardancy of Polymer Nanocomposite, *Materials Science*, DOI:10.1007/978-3-319-03467-6_2.
- Arthur, E. C.** (1897). *Fire Protection Handbook*, 18th Ed. NFPA.
- Arthur, G. M.** (2004). Flame Retardants, Halogenated. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, September 2004 DOI:10.1002/0471238961.
- Averbuch, M.T. Ve Durif, A.P.** (1996). Topics in Phosphate in Chemistry. *World Scientific Publication*, London.
- Babushok, V. ve Tsang, W.** (2007). Influence of phosphorus-containing additives on methane flame. *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD 20899.
- Bahrami, S. H., Bajaj, P., Sen, K.** (2003). Effect of coagulation conditions on properties of poly(acrylonitrile–carboxylic acid) fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 685. DOI:10.1002/app.12275.
- Bajaj, P., Agrawal, A. K., Dhand, A., Kasturia & Hansraj, N.** (2000). Flame retardation of acrylic fibers: An overview, *Journal of macromolecular science*, reviews in macromolecular chemistry and physics issue: 4, volume: C40, year: 2000, pages: 309 – 337.
- Bajpai, A.K. ve Dengre, R.** (2001). Polymerization kinetics of acrylonitrile initiated by $K_2S_2O_8$ - Ag^+ - EDTA redox system, *Indian Journal of Chemistry*, Vol 40A, August 2001, pp 831—836.
- Ball, C.** (2014). *Electrospun fibers for the prevention of human immunodeficiency virus*, Ph.D. Thesis, Department of Bioengineering Seattle, United States.
- Banach, M. ve Kowalski, Z.** (2010). Design and Analysis of Experiments for Obtaining High Bulk Density Sodium Tripolyphosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 12339-12344.

- Banu, B. C. ve Banerjee, S.** (2007). Significant rate acceleration of the aza-Michael reaction in water. *Tetrahedron Letters*, 48, 141-143.
- Barry, C.** (2009). Various Comonomers in Acrylonitrile Based Copolymers: Effects on Thermal Behaviour. *Journal of Materials Science*, volume 44, pages 5877–5884.
- Bayburt F.** (1993). *Modern Genel Anorganik Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3770, İstanbul.
- Beachley, V. ve Wen, X.** (2009). Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 29, 3, pp. 663-668, ISSN 0928-4931).
- Bhupender, S. G., Mehdi, A.** (2018). Polyacrylonitrile fibers, *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* (Second Edition) The Textile Institute Book Series 2018, Pages 545-593.
- Breusch, F.L. ve Ulusoy, E.** (1987). *Genel ve Anorganik Kimya*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3218, İstanbul.
- Camino, G. ve Costa, L.** (1998). Performance and mechanisms of fire retardants in polymers-a review, *Polymer Degradation and Stability*, 20, (3-4), 271-294.
- Carslaw, H. S. ve Jaeger, J. C.** (1959). *Conduction of Heat in solids*, 2nd Ed., Oxford University Press, p. 75.
- Chang, R.** (2000). *Kimya*. (Soydan, A.B. ve Aroğuz, A.Z. Çev. Ed.) Beta Yayınları, İstanbul, 2000.
- Chuanbing, T., Tomasz, K., Krzysztof, M.** (2003). RAFT Polymerization of Acrylonitrile and Preparation of Block Copolymers Using 2-Cyanoethyl Dithiobenzoate as the Transfer Agent. *American Chemical Society*, DOI 10.1021/ma034942a.
- Chuilin, L., Ganji, Z., Zhongren, Y., Gui, C., Lifeng, Z., Ahmad, V., Ying, W., Lei, Z., Jie, L., Hao, F.** (2010). Investigation of post-spinning stretching process on morphological, structural, and mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer nanofibers, *Polymer Volume* 52, Issue 2, 21 January 2011, Pages 519-528, doi: 10.1016/J.Polymer.2010.11.044.
- Cleland, R. L. ve Stockmayer, W. H.** (1955). An intrinsic viscosity-molecular weight relation for polyacrylonitrile. *J. Polymer Sci.*, 17,473
- Corbridge, A.D.C., ve Davies, D.R.** (1958). The crystal structure of sodium triphosphate, Na₅P₃O₁₀, phase II. *Acta Cryst.*, 11, 315-319.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson G.** (1987). *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifty Ed., John Wiley&Sons. Inc., Canada.
- CTIF International Association of Fire and Rescue Service.** (2016). Report n. 21 - World Fire Statistics 2016.
- Daubert, T.E., Hutchinson, G.** (1990). Vapour pressure of 18 pure industrial chemicals, *AIChE Symp. Ser.*, 86(279), 93-114.

- David, G., Negrell-Guirao, C., Iftene, F., Boutevin, B., Chougrani, K.** (2012). Recent progress on phosphonate vinyl monomers and polymers therefore obtained by radical (co)polymerization. *Polymer Chemistry*, 3, 265.
- Demir, M.M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B.** (2002). Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, 43, 11, pp. 3303-3309, ISSN 0032-3861
- Demiral, K.** (2003). *Bazı Metal İçerikli, Borat, Fosfat ve Borofosfat Bileşiklerinin Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemleriyle Sentezlenmesine Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Elzibieta, B., Barbara F., Jadwiga A. S.** (2014). Organophosphorus flame retardants - toxicity and influence on human health. *Medycyna pracy*, DOI:10.13075/mp.5893.00120, 2014.
- EPA Publication U.S.Environmental Protection Agency.** (2015). Flame retardants in printed circuit boards, Chapter 3, EPA Publication 744-R-15-001
- Farrella, K. B., Karpeiskya, A., Thammb, D. H., Zinnena, S.** (2018). Bisphosphonate conjugation for bone specific drug targeting. *Bone Reports*, 9, 47.
- Ferguson, J.** (1976). Pyrolysis studies on polyacrylonitrile fibres: Physical property/chemical structure changes during the initial stages of pyrolysis. *Fibre Science and Technology, Volume 9, Issue 3, July 1976*, Pages 161-175, DOI:10.1016/0015-0568(76)90001-4.
- Fyfe CA, Zu Altenschildesche HM, Skibsted J.** (1999). Characterization of Na₅P₃O₁₀ polymorphs by ²³Na MAS, ²³Na MQMAS, and ³¹P MAS NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. 38: 84-92.
- Gadre, A.** (2015). Functionalized Polymeric Electrospun Nanoscaffolds for Bone regeneration and Tissue Healing, MBA Director Nanofabrication and Stem Cell Instrumentation Facility, University of California Ph: 209-228-2345.
- Genest, A., Portinha, D., Fleury, E., Ganachaud, F.** (2017). The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials. *Progress in Polymer Science*, 72, 61.
- Georlette P., Simons, J., Costa, L.** (2000). Halogen-containing fire-retardant compounds, in: A.F. Grand and C.A. Wilkie, Eds., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 245–284.
- Georlette, P.** (2001). Applications of halogen flame retardants, in: A.R. Horrocks and D. Price, Eds., *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2001, pp. 264–292.
- Glenni, E.B., Littlejohn, C., Gendebien, A., Hayes, A., Palfrey, R., Sivil, D., Wright K.,** (2002). Phosphates and Alternative Detergent Builders Final Report, EU Environment Directorate, WRC Ref. UC 4011
- Godshalla, D., Rangarajan, P., Don, B.** (2003). Incorporation of methyl acrylate in acrylonitrile based copolymers: effects on melting behavior. *Polymer* 44(15):4221-4228, DOI 10.1016/S0032-3861(03)00369-0.

- Grassie, N.R. ve McGuchan.** (1971). Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—IV. Thermal analysis of polyacrylonitrile in the presence of additives, *European Polymer Journal*, Volume 7, Issue 11, November 1971, Pages 1503-1514.
- Gupta, A.K.** (2006). Acrylic Precursors for Carbon Fibers. *Journal of Macromolecular Science Reviews* Volume 37, Pages 1-89
- Hall Jr. John R.** (2019). Burns, Toxic Gases and other Hazards, NFPA Fire Analysis & Research, Quincy, MA.
- Hall, M.E., Horrocks, A.R., Zhang, J.** (1994). The flammability of polycrylonitrile and its copolymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 44, 379–386.
- Hastie, J. W. ve Bonnell, D. W.** (1980). Molecular Chemistry of Inhibited Combustion Systems, National Bureau of Standards, Final NBSIR 80-216; PB81-170375, 1980.
- Hauser, P.J. ve Schindler, W.D.** (2004). Flame Retardant Finishes, In: Schindler, W.D. and Hauser P.J. (eds), *Chemical Finishing of Textiles*, pp. 98-116, Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- Hirschler, M.** (2001). Fire performance of organic polymers, thermal decomposition, and chemical composition, in: G.L. Nelson and C.A. Wilkie, Eds. *Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention. ACS Symposium Series, Vol. 797*. American Chemical Society, Washington, DC, 2001, pp. 293–306.
- Hongu, T., Zhoua, X., Baib, L., Liua, X., Renc, Y., Songa, Z., Yanga, X.** (2005). *T. New Millennium Fibers*, Woodhead Publishing. Cambridge, England.
- Horrocks, A.R.** (2016). In *Handbook of Technical Textiles*, Vol 2 (Eds: A.R. Horrocks and S. C. Anand), Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- Illescas, J., Ramirez- Fuentes, Y. S., Rivera, E., Morales- Saavedra, O. G., Rodríguez, A. A., Rosales, Alzari, V., Nuvoli, D., Scognamillo, S., Mariani, A.** (2011). Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) diacrylate copolymers containing azobenzene groups prepared by frontal polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 49, 3291.
- International Association of Fire and Rescue Service.** (2016). Report n. 21 - World Fire Statistics 2016.
- Irvine, D.J., McCluskey, J.A., Robinson, I.M.** (2000). Fire hazards and some common polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 67, 383–396.
- Joseph, P. ve Tretsiakova-McNally, S.** (2012). Combustion behaviours of chemically modified polyacrylonitrile polymers containing phosphorylamino groups. *Polymer degradation and stability*, 97, 2531.
- Joseph, P., Tretsiakova-McNally, S.** (2011). Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphoruscontaining compounds: Effects on flame retardance—A review. *Polym. Advan. Technol.*, 22, 395–406.

- Joseph, P., Tretsiakova-McNally, S.** (2012). Combustion behaviours of chemically modified polyacrylonitrile polymers containing phosphorylamino groups. *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 2531–2535.
- Kachbi Khelfallah, S., Monteil, M., Deschamp, J., Gager, O., Migianu-Griffoni, E., Lecouvey, M.** (2015). Synthesis of novel polymerizable molecules bearing bisphosphonate. *Org. Biomol. Chem.*, 13, 11382.
- Kelsey, G. D., Robert, M., Julia, B., Guowei, L., Thomas, M., Vince, B., Xiao, H.** (2018). Protein-Based Fiber Materials in Medicine, *Nanomaterials*, 8(7), 457; DOI:10.3390/nano8070457.
- Khan, W. S.** (2017). Chemical and Thermal investigation of electrospun polyacrylonitrile nanofibers incorporated with various nanoscale inclusions, *Journal of thermal Engineering*, Vol3, no.4, Issue 5, pp.1375-1396, August 2017.
- Kılınç, F.S.** (2013). *Handbook of Fire Resistant Textiles* edited by F. Selcen Kilinc, Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D.** (2014). Polymer Green Flame Retardants: A comprehensive Guide to Additives and Their Applications, DOI: 10.1016/B978-0-444-53808-6.0001-9, Publisher: Elsevier, ISBN: 978-0-444-53808-6.
- Köken, N.** (2019). Polymers containing amino bis(methylene phosphonic acid) groups for scale inhibition. *Pigment & Resin Technology*, 48 (1), 73.
- Kumar, J., Vaidya, A.A., Datye, K.V.** (1980). Tekstil elyaflarının yanma karakteristikleri, *Man Made Textile.India*, S. 621.
- Le Bras, M., Bourbigot, S., Le Tallec, Y., Laureyns, J.** (1997). Synergy in intumescence-application to B-cyclodextrin carbonisation agent in intumescent additives for fire retardant polythilene formulations. *Polym. Degradat. Stabil.*, 56, 11- 21, 1997.
- Lei, K., Devarayan, X., Dan, W.K., Choi, M.K., Seo, B.S. Kim.** (2014). Effects of Comonomer with Carboxylic Group on Stabilization of High Molecular Weight Nanofibrous PAN Copolymers . *Carbon Letters*, 15, 290.
- Leikach, D. C.** (2007). *An Assessment of the Use of Flame Retardant Plastics for Museum Applications*, Master tezi, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park.
- Levchik, S. V. And Weil, E. D.** (2006). A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants, *Journal of Fire Sciences*, Volume: 24 issue: 5, page(s): 345-364 DOI 10.1177/0734904106068426.
- Levchik, S. V. And Wilkie, A.** (2000). *Fire retardancy of polimeric materials*. New York: Dekker, pp 171-215.
- Lewin, M., Pierce, E.M.** (1998). *Hanbook of Fiber Chemistry*, revised and expanded, CRC Press, 26 Feb,1998.
- Liptrotliptrot, G.F.** (1990). *Modern Inorganic Chemistry*, Fourth Ed., ELBS, London.

- Lligadas, G., Ronda J.C., Galia, M., Ca diz, V.** (2006). Synthesis and properties of thermosetting polymers from a phosphorous-containing fatty acid derivative. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 44: 5630–5644.
- Lyon, R.** (2004). *Plastics and rubber-handbook of building materials for flame protection*. New York, USA: McGraw-Hill.
- MacDonald, M.A., Jayaweera, T.M., Fisher, E.M., Gouldina, F.C.** (1999). Inhibition of nonpremixed flames by phosphorus-containing compounds, *Combustion and Flame*, Volume 116, Issues 1–2, January 1999, Pages 166-176. DOI 10.1016/S0010-2180(98)00034-0.
- Manchenko, O., Lukhymenko, N., Nizhnik, V.** (2016). Chemical plasticizing of polyacrylonitrile by copolymerization with other monomers, 14Dec.2016, Pages 98-105.
- Mark, H. F., Atlas, S. M., Cernia, E.** (1968). *Man Made Fibers*, Wiley, vol.3, p.135. New York,
- McIntyre, J.E.** (2004). Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylics, Polyolefins. Imprint: *Woodhead Publishing*, Published Date: 29th October 2004 pages 200.
- Medina, F., Duhal, N., Michon, C., Agbossou-Niedercorn, F.** (2013). *Comptes Rendus Chimie*, 16, 311.
- Michael M. W.** (2001), Acrylonitrile and acrylonitrile polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* , Vol. 1 DOI:10.1002/0471440264.
- Miessler, G.L. ve Tarr, D.A.** (2002). *İnorganik Kimya*, (Karacan, N. ve Gürkan P. Çev.). Palme Yayıncılık, Ankara.
- Migianu-Griffoni, E., Chebbi, I., Kachbi, S., Monteil, M., Sainte-Catherine, O., Chaubet, F., Oudar, O., Lecouvey, M.** (2014). Synthesis and Biological Evaluation of New Bisphosphonate–Dextran Conjugates Targeting Breast Primary Tumor. *Bioconjugate Chem.*, 25(2), 224.
- Miller, W., Smith, C.W., Evans, K.E.** (2009). Negative Thermal Expansion: A Review. *Journal of Materials Science* volume 44, p.84.
- Mohamed, B. A., Mohamed, S., Mohamed, E., Islam, E., Qiangwei, W.** (2016). Organophosphorus Flame Retardants (OPFR): Neurotoxicity.
- Morgan, A. B.** (2018). The Future of Flame Retardant Polymers – Unmet Needs and Likely New Approaches. *Polym. Rev.* 59 (1), 25.
- Morgan, P.** (2005). *Carbon Fibers and their Composites*, CRC Pres Taylor and Francis Group.
- Morgan, W. ve Landry, S. D.** (2013). in *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science* (Eds: A. B. Morgan, C. A. Wilkie, G. L. Nelson), ACS Symposium Series, *Oxford University Press*, Ch. 32.
- Mosawi, A., Abdulsada, S. A., Rijab, M. A., Hashim, A.** (2015). Flame Retardancy of Biopolymer Polyhydroxyalkanoate Composite, *International Journal of Advanced Research* (2015), Volume 3, Issue 8, 883- 886.

- Mureinik, R.** (1998). Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials, edited by De-Yi Wang *Kinetic models used for describing DMMP and TMP, trimethyl phosphate*, CAS#512-56-1, P(5O)(OCH₃)₃. [44, 45].
- Murphy, J.** (2001). Flame retardants: trends and new developments. *Plast. Add. Compound*. 2001, Apr, pp. 16–20.
- Nagieb, Z. A. ve El-Sakr, N. S.** (1997). *Polym. Degradat. Stabil*, 57, 205-9.
- Naomi, L. H., George B. B., John C. M.** (2001). The Role of Phosphorus Dioxide in the H + OH Recombination Reaction: Quantum Chemical Computation of Thermochemical and Rate Parameters. *J. Phys. Chem. A*, 106, 8, 1533–1541. DOI: 10.1021/jp012649b.
- Ojha, S.** (2017). *Structure–property relationship of electrospun fibers*. Woodhead Publishing, Cambridge, England.
- Otto, M.** (2009). Lanxess organophosphorus flame retardants, *Lanxess Functional Chemicals Business Unit*, 4 (74), 2009.
- Oz, N. ve Akar, A.** (2006). Redox initiation system of ceric salt and a Dihydroxy-Poly (dimethylsiloxane)s for Vinly polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2112–2116.
- Ölmez, H. ve YILMAZ, V.T.** (2010). *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, 5.Baskı, MKM Yayıncılık, Bursa.
- PAGEV.** (2016). Dünya ve Türkiye Sektör İzleme Raporu.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G.** (2005). *Genel Kimya*, Cilt 2, (Tahsin, U., Serpil, A., Recat, I. Çev.). Palme Yayıncılık, Ankara.
- Pike M.R. ve Bailey, L.D.** (1956). Copolymerization of vinyl siloxanes with organic vinyl monomers. *Journal of Polymer Science*, Volume 22, Issue 100, DOI: 10.1002/pol.1956.1202210008.
- PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG).** Conversio Market & Strategy GmbH.
- Purser, D.A.** (2000). Toxic product yields and hazard assessment for fully enclosed design fires. *Polym. Int.*, 49, 1232–1255.
- Rahaman, M.S.A., Ismail, A.F., Mustafa, A.** (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (8): 1421-1432.
- Ren, Y., Huo, T., Qin, Y., Liu, X.** (2018). Preparation of Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric Based on Sol-Gel and Layer-by-Layer Assembly. *Materials*, 11, 483.
- Renjith, D., Reghunadhan, N.P., Sivadasan, Ninan, K. N.** (2016). The suitable itaconic acid content in polyacrylonitrile copolymers used for PAN-based carbon fibers, *Journal of Applied Polymer Science* 133(38).
- Riegel, E. R. ve Kent, J.A.,** (2003). *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*. Tenth Ed. New York.
- Rulev, A. Y.** (2011). Aza-Michael reaction: achievements and prospects. *Russian Chem. Reviews*, 80:3 (2011), 197–218.

- Sarac, A. S.** (1999). Redox polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 24, 1149–1204.
- Sato, H., Kondo, K., Tsuge, S., Ohtani, H., Sato, N.** (1998). Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis. *Polimer Degradation and Stability*. 62, (1), 41-48.
- Saufi, S.M. ve Ismail, A.F.** (2002). Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane. *J. Sci. Technol.*, 24(Suppl.) : 843-854.
- Schartel, B.** (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development, *Materials*, 3, 4710.
- Sonnier, R., Ferry, L., Lopez-Cuesta, JM.** (2014). in Phosphorus-based polymers, from synthesis to applications (Eds: S. Monge and G. David), *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge UK, 2014, Ch. 12.
- Soykan, C. ve Özdemir, E.** (2003). Metyl acrylate with acrylonitrile and methylmetacrylate, *J.off App.Polym.Sci.*,88(9), 2331-2338
- Statista.** The portal for statistics, from <https://www.statista.com/>.
- Suzuki.** (2003). *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*.edited by Michel Le Bras, Serge Bourbigot, Sophie Duquesne, Charafedine Jama, Charles Wilkie.
- Syed M. S., Ahmad, F. I.** (2002). Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane, *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 24(Suppl.) November 2002.
- Tahsin, Ç.** (2016). Stiren-Etilen/Butilen-Stiren Blok Kopolimeri Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Modifikasyonu,VI. *Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi*, 4-7 Eylül 2016 Ankara.
- Tretsiakova-McNally, S. ve Joseph, P.** (2015). Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry studies on some reactively modified polymers. *Polymers*, 7, 453–467.
- Uluslararası Teknik Tekstil, Nonwoven ve Tekstil takviyeli Materyeller Sempozyumu.** (2007). 11-14 Haziran 2007 / Frankfurt.
- Url-1**<<https://textilevaluechain.in/2020/08/07/wet-spinning>>erişim tarihi 07.07.2020.
- Url-2**<<https://www.nal.res.in/en/techniques/fiber-wet-spinning-technique>> erişim tarihi 09.05.2018.
- Url-3**<https://www.torayca.com/en/aboutus/abo_001.html> erişim tarihi 07.05.2020.
- Vahabi, H., Ferry, L., Longuet, C., Sonnier, R., Negrell-Guirao, C., Davidand, G., Lopez Cuesta, J. M.** (2012). Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA. *European Polymer Journal*, 48, 604-612.
- Vroman, I., Giraud, S., Salaun, F., Bourbigot, S.** (2010). Polypropylene fabrics padded with microencapsulated ammonium phosphate–effect of the

shell structure on the thermal stability and flame performance. *Polym Degrad Stab*, 95: 1716–1720.

- Walls, R. ve Zweig, P.** (2017). Towards sustainable slums: understanding fire engineering in informal settlements, In Y. Baheir-El-Din & M. Hassan, eds. *Advanced Technologies for Sustainable Systems*. Cairo: Springer, pp. 93–98.
- Wiley Periodicals.** (2003). *Inc. J Appl Polym Sci* 88: 685–698, 2003.
- Wilkie, A. B. M.** (2010). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press, Boca.
- Wyman, P., Crook, V., Ebdon, J., Hunt, B., Joseph, P.** (2006). Flame-retarding effects of dialkyl-p-vinylbenzyl phosphonates in copolymers with acrylonitrile. *Polym. Int.*, 55, 764–771.
- Wyman, P., Crook, V., Ebdon, J., Hunt, B., Joseph, P.** (2006). Flame-retarding effects of dialkyl-p-vinylbenzyl phosphonates in copolymers with acrylonitrile. *Polymer International*, 55, 764.
- Xiang, Y. W. Z., Xiangsen Z., Jianjun X., Pengqing L.** (2003). Preparation, flame retardancy and thermal degradation behaviors of polyacrylonitrile fibers modified with diethylenetriamine and zinc ions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* volume 124, pages 719–728, DOI:10.1007/s10973-015-5180-1.
- Yan, X., Zhou, W., Zhao, X., Xu, J., Liu, P.** (2016). Preparation, flame retardancy and thermal degradation behaviors of polyacrylonitrile fibers modified with diethylenetriamine and zinc ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 719.
- Yongqiang, L., Saihua, J., Zhou, G., Guohui, L., Xingxing, S., Guohua, C., Xiangfang, P.** (2016). Synthesis of a novel highly effective flame retardant containing multivalent phosphorus and its application in unsaturated polyester resins, *RSC Adv.*, 6, 86632-86639, DOI:10.1039/C6RA19798A.
- Zhang, Y., Ren, Y., Liu, X., Huo, T., Qin, Y.** (2018). Preparation of durable flame retardant PAN fabrics based on amidoximation and phosphorylation. *Applied Surface Science*, 428, 395.
- Zhao, T., Zhang, H., Zhou, D., Gao, Y., Dong, Y., Greiser, U., Tai, H., Wang, W.** (2015). Water soluble hyperbranched polymers from controlled radical homopolymerization of PEG diacrylate. *RSC Adv.* 5, 33823.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mustafa Yılmaz
Doğum Tarihi ve Yeri : 22 Şubat 1949 Tekirdağ
E-posta : yilmazmtg@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek lisans** : 1971, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Bakır izabesinde Türkiye'deki ilk “reverberatory furnace” tesisini devreye almak ve çalıştırmak (1971).
- Etibank Maden tesislerinde atıl kalmış olan “ Fluidized bed roaster” tesisini çalıştırıp devreye alan ekipte ekip başı olarak sorumluluk almak.
- Malatya Hava İkmal Bakım Tesislerinde kurşun izabesi ve Pb-PbO₂ üretim tesisinde optimizasyon çalışmaları yapmak.
- Aksa Akrilik Kimya Tesislerinde Proses ve Teknoloji geliştirme çalışmalarını, yatırımını ve devreye alınmasını yönetmek. Kapasite artırım projeleri ile çalışılan tesisi tek çatı altında 320.000 ton/yıl kapasite ile dünyanın en büyük tesisi seviyesine çıkartmak.
- Türkiye Ulusal Kalite Ödülü’nü ilk müracatında kazanan ekibi yönetmek.
- Aksa Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.’ye “super absorbent” polimer üretebilme teknolojisini kazandırmak.
- Aksa Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.’nde, out door akrilik elyaf üretiminde 2002 yılında sıfır kg/yıl üretimden 15.000 ton /yıl üzerinde bir kapasiteye çıkartıp dünya pazarlarında %50 nin üzerinde Pazar payı elde etmek.
- Aksa Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.’ne Türkiye’ye Literatürden –Üretime ilk kez Karbon Elyaf Prekürsörü elde etme kabiliyeti kazandırmak.
- Türkiye’ye Karbon Elyaf Üretme kabiliyetini kazandırmak ve DOWAKSA ortak yatırımının kurulmasını yönetmek.
- Çeşitli üretim şirketlerinde Y.K. Üyelikleri ve Y.K.Başkanlıkları görevlerinde hizmet etmek.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Yılmaz, M., Akar, A., Köken, N., Kızılcın, N.** (2020). Polymers of Vinylphosphonic acid, Acrylonitrile and Methyl acrylate and Their Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 137, Issue 35 DOI:10.1002/app.49023.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Eren, T., Süer, C.** (2020). Alendronic acid bearing acrylic monomer to produce heat resistant polyacrylonitrile copolymer and nanofibers. Yayına hazırlanmaktadır.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Eren, T., Süer, C. Kızılcın, N.** (2018). Copolymerization of Acrylonitrile with Alendronic Acid Containig Acrylic Monomers, JCF KONSTANZ, 20. *JCF-Frühjahrssymposium, Jung Chemiker Forum*. 21-24 March. 2018. P244.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Köken, N., Kızılcın, N., İlman, N., Gümrükçü, S.** (2018). Nanofiber from Copolymers of Acrylonitrile, Methyl Acrylate and Vinyl Phosponic Acid, *JCF KONSTANZ*, 20. *JCF-Frühjahrssymposium, Jung Chemiker Forum*. 21-24 March. 2018. P89, Page. 172.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Köken, N., Kızılcın, N., Açıkalın, H., Gümrükçü, S.** (2018). Nanofiber from Copolymers of Acrylonitrile, Vinyl Acetate and Vinyl Phosponic acid, *JCF KONSTANZ*, 20. *JCF-Frühjahrssymposium, Jung Chemiker Forum*. 21-24 March. 2018. P1, Page. 84.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Kızılcın, N.** (2018). Nanofiber of Copolymer of Acrylonitrile and Vinyl Phosphonic Acid, *1st International Balkan Chemistry Congress*, IBBC-2018, Edirne, 17-20 Eylül Sayfa 310.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Kızılcın, N.** (2019). Akrilonitril, metakriloksipropil sonlu polidimetil siloksan ve vinilfosfonik asit kopolimerlerden nano elyaf üretimi, 2. İstanbul, 31. *Ulusal Kimya Kongresi*, 10-13 Eylül 2019. S-078. Bildiri Özetleri Kitabı. Sayfa 52. ISBN: 978-605-69702-1-4.
- **Yılmaz, M., Akar, A., Köken, N., İlman, N.** (2019). Vinilfosfonik asit kullanılarak üretilen yanmaz özellikli poliakrilonitril kopolimer ve terpolimerlerden nano-elyaf üretim yöntemi. Patent başvuru numarası: 2019/05592.