

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÇEVREYE DUYARLI,
YIKAMA DAYANIMI YÜKSEK, GÜÇ TUTUŞUR
HİBRİD TEKSTİL KAPLAMA
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Evren SERGİN

Ocak, 2017
İZMİR

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÇEVREYE DUYARLI,
YIKAMA DAYANIMI YÜKSEK, GÜÇ TUTUŞUR
HİBRİD TEKSTİL KAPLAMA
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Yüksek Lisans Tezi
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**

Evren SERGİN

**Ocak, 2017
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EVREN SERGİN, tarafından PROF. DR. AYSUN AKŞİT yönetiminde hazırlanan “SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÇEVREYE DUYARLI, YIKAMA DAYANIMI YÜKSEK, GÜÇ TUTUŞUR HİBRİD TEKSTİL KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Aysun AKŞİT

Yönetici

Prof.-Dr. Merih Sarıışık

Jüri Üyesi

Prof.-Dr. Hale Karadağ

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim, tez ve proje çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle katkıda bulunan, fikir, öneri ve görüşleriyle her daim yol gösteren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Aysun AKŞİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve proje çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerini paylaşan, önerileriyle destek veren ve özellikle analizlerin yorumlanmasına katkı sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurhan ONAR ÇAMLIBEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve proje çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerini paylaşan, yardımı ve desteğiyle yol gösteren ve testlerin gerçekleştirilmesine katkı sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Bengi KUTLU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesini sağlayan 0215.STZ.2013-1 no.lu San-Tez projesine katkılarından dolayı T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na ve Setaş Kimya Sanayi A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve her konuda her zaman fikir veren sevgili arkadaşım Esra TOPEL ZEREN'e ve tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Arzu ÖGE'ye teşekkür ederim.

Bu günlere gelebilmemin sebebi olan ve hayatımın her anında yanımda olup beni destekleyen değerli aileme en içten saygılarımı sunar ve teşekkürlerimi borç bilirim.

Evren SERGİN

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÇEVREYE DUYARLI, YIKAMA DAYANIMI YÜKSEK, GÜÇ TUTUŞUR HİBRİD TEKSTİL KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu tez çalışması ile sol-jel yöntemi kullanılarak çevre dostu güç tutuşur maddelerin pamuklu kumaşlara aktarılması ve kazandırılan güç tutuşurluk özelliğinin yıkamaya karşı dayanıklı olması amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında fosfor-azot esaslı güç tutuşur maddeler (amonyum fosfat, diamonyum fosfat, guanidine fosfat), azot içeren bileşik (üre), silisyum içeren sol-jel başlatıcıları (tetraetoksisilan veya (3-aminopropil)trioksisilan) ve çapraz bağlayıcı ((3-glisidiloksiopropil)trimetoksisilan) kullanılarak nanosol çözeltileri ve nanosol çözeltilerine vinil asetat veya metil metakrilat eklenerek hibrid çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan nanosol ve hibrid çözeltileri pamuklu kumaşlara daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemiyle aktarılmıştır. Elde edilen kaplamaların Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi - azaltılmış toplam reflektans (FTIR-ATR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleriyle yüzey morfolojisi özellikleri, diferansiyel termal analiz - termogravimetrik analiz (DTA-TGA), limit oksijen indeksi (LOI), alev yayılma, dikey yakma testleriyle güç tutuşurluk özellikleri ve ayrıca yıkamaya ve kuru temizlemeye karşı dayanımları değerlendirilmiştir.

Bu tez kapsamında sol-jel yöntemi ile hazırlanan fosfor-azot-silisyum nanosol çözeltilerinin kumaşa aktarılması ile %60 LOI değeri gibi çok yüksek güç tutuşurluk özelliği elde edilmiştir. Bu değer halen mevcut ticari ürünlerle elde edilememektedir.

Tez çalışmasında pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk özelliğinin kazandırılmasında sol-jel yönteminin uygulanması ile konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırılamayacak ölçüde az miktarda kimyasal madde ve su kullanılmıştır. Hazırlanan nanosol

  zeltillerilerinin kuma a aktarılması ile hem yüksek bir g   tutuşurluk özelliği hem de  evre dostu reçeteler geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sol-jel yöntemi, g   tutuşurluk, nanosol, hibrid, fosfor-azot-silisyum sinerjisi, pamuklu kuma .



DEVELOPING FLAME RETARDANT HYBRID TEXTILE COATING MATERIALS WHICH ARE DURABLE TO WASHING AND ENVIRONMENTAL WITH SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

In the scope of this study, it is aimed to transfer the environmentally friendly flame retardants to cotton fabrics by sol-gel method and, as a result, to obtain flame retardant fabric characteristics durable to washing.

To conduct the aimed study, using phosphorus-nitrogen based flame retardants (ammonium phosphate, diammonium phosphate, guanidine phosphate), nitrogen containing compound (urea), silicon containing sol-gel precursors (tetraethoxysilane or (3-aminopropyl)triethoxysilane) and crosslinking agent ((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane), nanosol solutions were prepared and using vinyl acetate or methyl methacrylate together with nanosol solutions, hybrid solutions were prepared. The prepared nanosol and hybrid solutions were transferred to cotton fabrics by dip-coating method. Surface morphological characteristics of the resulting coatings were recovered by applying Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflection (FTIR-ATR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) analyses, their flame retardant characteristics were evaluated by differential thermal analysis - thermogravimetric analysis (DTA-TGA), limit oxygen index (LOI), flame spread, vertical burning tests, as well their durability to washing and dry cleaning were assessed.

As a result of those analyses and tests given above, transferring the phosphorus-nitrogen-silicon nanosol solutions, that were prepared by the sol-gel method, to the fabric, very high flame retardant attributes such as 60% LOI were achieved. This value is currently not available for commercial products.

In this thesis study, negligible amount of chemicals and water were used through the application of the sol-gel method to give the flame retardant characteristics to the

cotton fabrics which can not be compared with the conventional methods. By transferring the prepared nanosol solutions to the fabric, both high flame retardant features and eco-friendly prescriptions were developed.

Keywords: Sol-gel method, flame retardancy, nanosol, hybrid, phosphorus-nitrogen-silicon synergism, cotton fabric.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv

BÖLÜM – GİRİŞ..... 1

1.1 Güç Tutuşurluk.....	1
1.1.1 Tanım	1
1.1.2 Güç Tutuşurluk Mekanizmaları ve Etki Yöntemleri	1
1.1.2.1 Güç Tutuşurluk Mekanizmaları.....	2
1.1.2.1.1 Katı (Yoğun) Faz Mekanizması	2
1.1.2.1.2 Gaz (Buhar) Fazı Mekanizması.....	2
1.1.2.2 Güç Tutuşurluk Etki Yöntemleri	3
1.1.2.2.1 Fiziksel Etki Yöntemi	3
1.1.2.2.2 Kimyasal Etki Yöntemi.....	3
1.1.3 Güç Tutuşur Maddeler	4
1.1.3.1 Fosfor İçeren Güç Tutuşur Maddeler.....	4
1.1.3.2 Azot İçeren Güç Tutuşur Maddeler	6
1.1.4 Güç Tutuşur Maddelerin İnsan - Hayvan Sağlığına ve Çevreye Etkileri .	6
1.1.5 Tekstil Liflerinin Yanma Davranışları ve Güç Tutuşurluk Özellikleri	9
1.1.5.1 Selülozik Liflerin Yanma Davranışları ve Güç Tutuşurluk Özellikleri	9
1.1.6 Tekstil Materyallerinin Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Değerlendirilmesi	11
1.1.6.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi.....	12
1.1.6.2 Alev Yayılma Testleri.....	13
1.2 Güç Tutuşurluk Bitim İşleminde Sol-Jel Yöntemi.....	14

1.2.1	Hidroliz Tepkimesi	15
1.2.2	Kondenzasyon Tepkimesi	16
1.2.3	Hidroliz ve Kondenzasyon Tepkimelerini Etkileyen Faktörler	17
1.2.4	Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Malzemeler	20
1.2.4.1	Kaplama İşlemi.....	21
1.3	Hibrid Malzeme.....	22
1.3.1	Hibrid Malzemelerin Sınıflandırılması	23
1.3.2	Hibrid Malzemelerin Sentezlenme Teknikleri	24
1.3.2.1	Sol-Jel Yöntemiyle Hibrid Malzeme Sentezlenmesi	25
1.4	Önceki Çalışmalar	27
BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM.....		38
2.1	Materyal.....	38
2.2	Yöntem	41
2.2.1	Nanosol ve Hibrid Çözeltilerinin Eldesi	41
2.2.2	Nanosol, Polimer ve Hibrid Çözeltilerinin Pamuklu Kumaşlara Aktarılması	47
2.3	Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemleri	48
2.3.1	FTIR-ATR (Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektrofotometresi - Azaltılmış Toplam Reflektans) Analizi	48
2.3.2	XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) Analizi	48
2.3.3	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	48
2.3.4	DTA-TGA (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) Analizi.....	49
2.3.5	LOI (Limit Oksijen İndeksi) Testi.....	49
2.3.6	Alev Yayılma Testi.....	49
2.3.7	Dikey Yakma Testi.....	49
2.3.8	Yıkama Dayanımının Değerlendirilmesi	50
2.3.9	Kuru Temizleme Dayanımının Değerlendirilmesi	50

BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
3.1 FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi - Azaltılmış Toplam Reflektans) Analizi.....	51
3.2 XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) Analizi.....	61
3.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	67
3.4 DTA-TGA (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) Analizi	76
3.5 LOI (Limit Oksijen İndeksi) Testi.....	80
3.6 Alev Yayılma Testi.....	82
3.7 Dikey Yakma Testi.....	88
BÖLÜM DÖRT – SONUÇLAR	92
KAYNAKLAR.....	95

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Yanma/güç tutuşurluk döngüsü.	1
Şekil 1.2 Yanma sürecindeki fiziksel ve kimyasal etki yöntemleri.	2
Şekil 1.3 Fosfor radikallerinin gaz fazı tepkimeleri.	5
Şekil 1.4 Selülozun yanma grafiği.	9
Şekil 1.5 Selülozun pirolizi sonucu açığa çıkan ürünler.	10
Şekil 1.6 Limit oksijen indeksi testi için kullanılan test düzeneğinin şematik görünümü (A: Ölçüm deliği, B: Bourdon basınçölçeri, C: Pyrex cam silindir, D: Test kumaşı, E: Numune tutucu, F: Cam boncuklar).....	12
Şekil 1.7 Alev yayılma testlerinin şematik görünümleri.	13
Şekil 1.8 Sol-jel işlemi dönüşümleri.	15
Şekil 1.9 Hidroliz tepkimesi.	16
Şekil 1.10 Olastasyon yoluyla kondenzasyon tepkimeleri.	16
Şekil 1.11 Oksolasyon yoluyla kondenzasyon tepkimeleri.	17
Şekil 1.12 Başlatıcı olarak kullanılan alkoksisisilan bileşikler.	18
Şekil 1.13 Alkoksisisilanlar için pH fonksiyonu olarak hidroliz ve kondansasyon hızları.	19
Şekil 1.14 Asidik ve bazik koşullar altında oluşan jelin yapısı.	19
Şekil 1.15 Sol-jel işlemiyle elde edilen malzemeler.	20
Şekil 1.16 Daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemi (a. kesikli, b. sürekli).	21
Şekil 1.17 Sol-jel işlemiyle elde edilen kaplamanın adımları.	22
Şekil 1.18 Hibrid malzemelerin çeşitliliği.	23
Şekil 1.19 Hibrid malzemelerde oluşan tipik etkileşimler ve kuvvetleri.	24
Şekil 2.1 Güç tutuşur maddenin doğrudan eklendiği nanosol çözeltilerinin ve VA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesinin işlem akışı.	42
Şekil 2.2 Güç tutuşur maddenin dolaylı (çözülerek) eklendiği nanosol çözeltilerinin ve MMA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesinin işlem akışı.	44
Şekil 2.3 Kaplama işlem akışı.	47
Şekil 3.1 İşlem görmemiş kumaşın FTIR-ATR grafiği.	53
Şekil 3.2 G1'in FTIR-ATR grafiği.	53

Şekil 3.3 G2'nin FTIR-ATR grafiği.	54
Şekil 3.4 G3'ün FTIR-ATR grafiği.	54
Şekil 3.5 G4'ün FTIR-ATR grafiği.	55
Şekil 3.6 G5'in FTIR-ATR grafiği.	55
Şekil 3.7 G6'nın FTIR-ATR grafiği.	56
Şekil 3.8 G7'nin FTIR-ATR grafiği.	56
Şekil 3.9 G8'in FTIR-ATR grafiği.	57
Şekil 3.10 G9'un FTIR-ATR grafiği.	57
Şekil 3.11 G10'un FTIR-ATR grafiği.	58
Şekil 3.12 G11'in FTIR-ATR grafiği.	58
Şekil 3.13 G12'nin FTIR-ATR grafiği.	59
Şekil 3.14 G13'ün FTIR-ATR grafiği.	59
Şekil 3.15 G14'ün FTIR-ATR grafiği.	60
Şekil 3.16 G15'in FTIR-ATR grafiği.	60
Şekil 3.17 G16'nın FTIR-ATR grafiği.	61
Şekil 3.18 İşlem görmemiş kumaşın (0) XPS grafiği.	62
Şekil 3.19 G1'in XPS grafiği.	62
Şekil 3.20 G2'nin XPS grafiği.	63
Şekil 3.21 G5'in XPS grafiği.	63
Şekil 3.22 G7'nin XPS grafiği.	64
Şekil 3.23 G8'in XPS grafiği.	64
Şekil 3.24 G9'un XPS grafiği.	65
Şekil 3.25 G10'un XPS grafiği.	65
Şekil 3.26 G11'in XPS grafiği.	66
Şekil 3.27 G12'nin XPS grafiği.	66
Şekil 3.28 G13'ün XPS grafiği.	67
Şekil 3.29 İşlem görmemiş kumaşın SEM görüntüsü.	68
Şekil 3.30 G1'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	69
Şekil 3.31 G2'nin (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	69
Şekil 3.32 G3'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	69
Şekil 3.33 G4'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	70
Şekil 3.34 G5'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	70

Şekil 3.35 G6'nın (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	70
Şekil 3.36 G7'nin (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	71
Şekil 3.37 G8'in (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	71
Şekil 3.38 G9'un (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	72
Şekil 3.39 G10'un (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	72
Şekil 3.40 G11'in (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	73
Şekil 3.41 G12'nin (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.	73
Şekil 3.42 G13'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	74
Şekil 3.43 G14'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	74
Şekil 3.44 G15'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	74
Şekil 3.45 G16'nın (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.	75
Şekil 3.46 G17'nin kaplanmış SEM görüntüsü.	75
Şekil 3.47 G18'in kaplanmış SEM görüntüsü.	75
Şekil 3.48 İşlem görmemiş kumaşın (0) DTA-TGA grafiği.	78
Şekil 3.49 G7'nin DTA-TGA grafiği.	78
Şekil 3.50 G8'in DTA-TGA grafiği.	78
Şekil 3.51 G9'un DTA-TGA grafiği.	79
Şekil 3.52 G10'un DTA-TGA grafiği.	79
Şekil 3.53 G11'in DTA-TGA grafiği.	79
Şekil 3.54 G12'nin DTA-TGA grafiği.	80
Şekil 3.55 İşlem görmemiş kumaşın (0) alev yayılma testi sonrası görüntüsü.	84
Şekil 3.56 DAP içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. D1 ve b. D2) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	84
Şekil 3.57 GP içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G1 ve b. G2) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	84

Şekil 3.58 GP ve GPTMS içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G3, b. G4, c. G5, d. G6) ve yıkanmış kumaşların (e. G3, f. G4, g. G5, h. G6) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	85
Şekil 3.59 GP, GPTMS ve AA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G7, b. G10), yıkanmış kumaşların (c. G7, d. G10) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G7, f. G10) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	85
Şekil 3.60 GP, GPTMS ve TEA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G8, b. G11), yıkanmış kumaşların (c. G8, d. G11) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G8, f. G11) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	86
Şekil 3.61 GP, GPTMS, AA ve TEA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G9, b. G12), yıkanmış kumaşların (c. G9, d. G12) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G9, f. G12) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	86
Şekil 3.62 GP ve VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G13 ve b. G14) ve yıkanmış kumaşların (c. G13 ve d. G14) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	87
Şekil 3.63 GP, GPTMS ve VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G15 ve b. G16) ve yıkanmış kumaşların (c. G15 ve d. G16) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	87
Şekil 3.64 GP, GPTMS, AA ve MMA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G17, b. G18) ve yıkanmış kumaşların (e. G17, f. G18) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.	88
Şekil 3.65 İşlem görmemiş kumaşın (0) dikey yakma testi sonrası görüntüsü.	89
Şekil 3.66 Nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G7, b. G8, c. G9, d. G10, e. G11, f. G12), yıkanmış kumaşların (g. G7, h. G8, i. G9, j. G10, k. G11, l. G12) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (m. G7, n. G8, o. G9, p. G10, r. G11, s. G12) dikey yakma testi sonrası görüntüleri.	90
Şekil 3.67 Hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G17, b. G18) ve yıkanmış kumaşların (c. G17, d. G18) dikey yakma testi sonrası görüntüleri.	91

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Yaygın olarak kullanılan halojen içeren güç tutuşur maddeler.	7
Tablo 1.2 Farklı açılardaki kumaşlar için ortalama alev yayılma hızı (m/s) değerleri.	14
Tablo 1.3 Organik ve inorganik malzemelerin genel özelliklerinin karşılaştırılması.	25
Tablo 1.4 Hibrid malzeme sentezlenmesinde kullanılan organik ve inorganik bileşikler.	26
Tablo 2.1 Kumaş özellikleri.	38
Tablo 2.2 Cihaz özellikleri.	38
Tablo 2.3 Kimyasal maddeler.	39
Tablo 2.4 Nanosol çözeltilerinin reçeteleri.	45
Tablo 2.5 Polimer ve hibrid çözeltilerinin reçeteleri.	46
Tablo 3.1 DTA-TGA analiziyle elde edilen veriler.	77
Tablo 3.2 İşlem görmemiş ve kaplanmış kumaşların LOI değerleri.	81
Tablo 3.3 Alev yayılma testi sonucunda elde edilen veriler.	83
Tablo 3.4 Dikey yakma testi sonucunda elde edilen veriler.	89

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

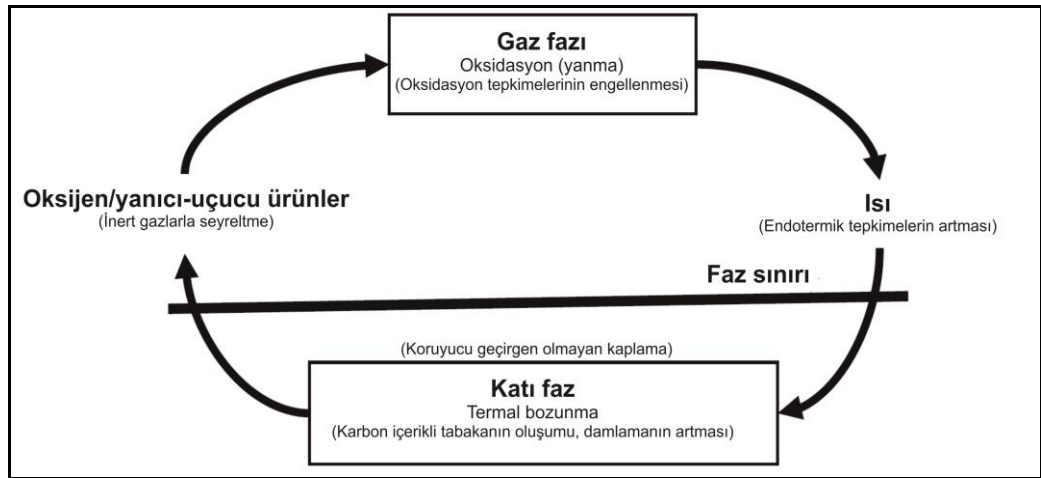
1.1 Güç Tutuşurluk

1.1.1 Tanım

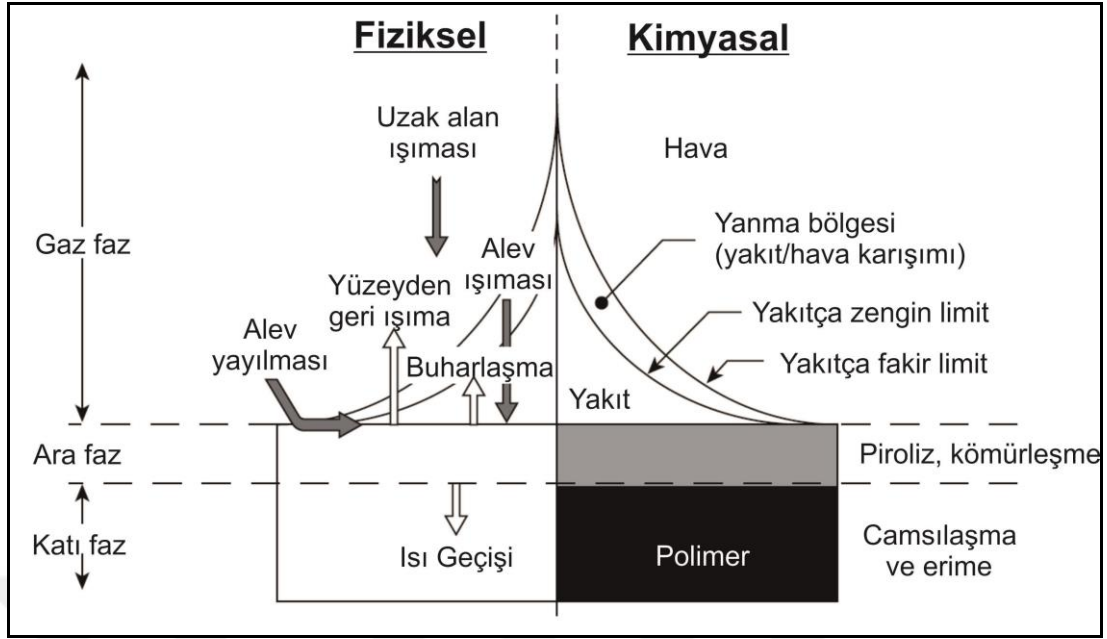
Tanım olarak güç tutuşur (malzeme) “yanmasını önlemek, azaltmak veya geciktirmek için yapısına kimyasal madde eklenmiş veya kimyasal maddeyle muamele edilmiş malzeme” ve güç tutuşurluk (özellği) “doğal olarak veya yapısına kimyasal madde eklenmesi veya kimyasal maddeyle muamele edilmesi yoluyla alev yayılmasını önleyen, azaltan veya geciktiren malzeme özelliği”dir (World Health Organization, 1997).

1.1.2 Güç Tutuşurluk Mekanizmaları ve Etki Yöntemleri

Güç tutuşur maddeleri yapılarına bağlı olarak katı (yoğun) faz ve gaz (buhar) fazı mekanizmaları aracılığıyla yanma döngüsünü engeller (Şekil 1.1). Bu iki mekanizma, (ateşi bloke eden) fiziksel ve (alev kimyasına müdahale eden) kimyasal etki yöntemlerinin kullanılmasıyla sağlanır (Şekil 1.2) (Hull ve Kandola, 2009; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).



Şekil 1.1 Yanma/güç tutuşurluk döngüsü (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014’ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).



Şekil 1.2 Yanma sürecindeki fiziksel ve kimyasal etki yöntemleri (Papaspırides ve Kiliaris, 2014'ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.1.2.1 Güç Tutuşurluk Mekanizmaları

1.1.2.1.1 Katı (Yoğun) Faz Mekanizması: Katı (yoğun) faz mekanizması, genellikle büyük miktarlarda ilave edilen güç tutuşur madde ve polimer arasındaki kimyasal bir etkileşimi varsayar. Bu etkileşim, pirolitik bozulmanın gerçekleştiği sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Horrocks ve Price, 2001). Bu etkileşim, yanıcı olmayan gazların açığa çıkmasını ve oksijenle teması azaltan intümesent (yanma ile kabaran, köpüren) ürünlerin oluşumunu sağlayarak malzemenin pirolizini etkiler (Visakh ve Arao, 2015).

1.1.2.1.2 Gaz (Buhar) Fazı Mekanizması: Gaz (buhar) fazı mekanizmasında, etken güç tutuşur madde polimerin yanma tepkimelerine müdahale ederek oksidasyon tepkimelerini gerçekleştiren serbest radikalleri etkisiz hale getirir ve inert haldeki kendine özgü radikallerini kullanarak uçucu yanma ürünlerinin oksijen ile etkileşimlerini engeller (Horrocks ve Price, 2001; Visakh ve Arao, 2015).

1.1.2.2 Güç Tutuşurluk Etki Yöntemleri

1.1.2.2.1 Fiziksel Etki Yöntemi

Soğutma: Endotermik tepkimelerin arttırılması sayesinde yanmanın sürdürülmesi için gerekli olan sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklığa kadar malzemenin soğuması sağlanır (Hull ve Kandola, 2009; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

Koruyucu Bir Tabaka Oluşumu: Malzemeye aktarılan ısıнын miktarını azaltan geçirgen olmayan bir kaplama oluşumu sayesinde bozulma alanına ısı ve oksijen girişi ve açığa çıkan uçucu yanıcı gazların bozulma alanından kaçışı engellenir (Hull ve Kandola, 2009; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

İnert Gaz Oluşumu: Yanan malzeme yüzeyindeki oksijeni seyrelten su buharı veya karbon dioksit gibi yanıcı olmayan gazların salınımı, oksijenin yok olmasına neden olur ve alev söner (Hull ve Kandola, 2009; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

1.1.2.2.2 Kimyasal Etki Yöntemi

Oksidasyon Tepkimelerinin Engellenmesi: Polimer bozunmasının bir sonucu olarak gaz (buhar) fazında meydana gelen serbest radikal türlerinin (özellikle $H^\bullet$ ve $OH^\bullet$) yakalanması sayesinde oksidasyon tepkimeleri gerçekleşemez. Hidroksil radikalleri alevi korumak için gerekli olan enerjinin çoğunu sağlayan ekzotermik tepkimeyi ($OH^\bullet + CO \rightarrow H^\bullet + CO_2$) gerçekleştirirken, hidrojen radikalleri yakıtın yanmasını yayarak ilerleten zincir dallanma tepkimesinden ($H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$) sorumludur. Bu son derece reaktif türler, daha az reaktif veya inert moleküller oluşturmak için güç tutuşur maddeler tarafından açığa çıkarılan özel radikallerle reaksiyona girer (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014). Yanıcı gazların oluşumunun önlenmesi sayesinde yanma işlemi sona erer ve sistem soğur (Visakh ve Arao, 2015).

Kömürleşme Tabakasının Oluşumu: Güç tutuşur madde, malzemenin yan zincirlerini ayırarak malzemedeki çift bağların ve halkalı yapıların oluşmasını sağlar (Hull ve Kandola, 2009; Visakh ve Arao, 2015). Uçucu ürünlerin üretimi pahasına malzemenin kömürleşmesine yol açan katı (yoğun) fazda meydana gelen düşük enerjili katı hal tepkimelerini arttırır (Papasparyides ve Kiliaris, 2014). Sonuç olarak malzeme yüzeyinde ısı ve oksijen geçişini engelleyen karbon içerikli (veya camsı) bir tabaka oluşur (Hull ve Kandola, 2009; Papasparyides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015). Kömürleşmenin oluşumu genellikle duman ve diğer tamamen yanmamış ürünlerinin oluşumunu azaltır. Şişirme maddelerinin eklenmesi malzemenin yüzey tabakasının altında intümesent (yanma ile kabaran, köpüren) ürünlerin oluşmasını sağlar ve böylece kömürleşme tabakasının altında çok daha iyi yalıtım sağlanır (Hull ve Kandola, 2009).

Malzeme Bozunmasını Hızlandırma: Güç tutuşur maddeler malzemeyi parçalayarak çalışır, böylece malzeme bir sıvı gibi erir ve alevden uzağa akar. Belirgin damlamaya neden olan katı (yoğun) fazda meydana gelen malzemenin bozunmasının hızlanması sayesinde malzemenin alev kaynağından geri çekilmesi sağlanır (Papasparyides ve Kiliaris, 2014; Hull ve Kandola, 2009).

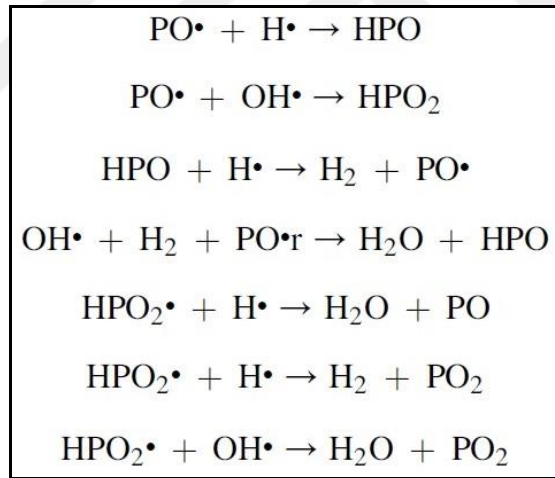
1.1.3 Güç Tutuşur Maddeler

Güç tutuşur maddeler inorganik (mineral), halojen, fosfor, azot ve silisyum içermesine göre sınıflandırılmaktadır (Morgan ve Wilkie, 2014; Papasparyides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015). Ancak bu tez kapsamında özellikle fosfor ve azot içeren güç tutuşur maddeler ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

1.1.3.1 Fosfor İçeren Güç Tutuşur Maddeler

Fosfor içeren güç tutuşur maddeler en çok kullanılan, çok yönlü kullanım sağlayan ve halojen içeren güç tutuşur maddeler yerine alternatif oluşturması nedeniyle güç tutuşur maddelerin hızla büyüyen segmentini oluşturan bileşiklerdir (Kılınç, 2003; Papasparyides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

Fosfor içeren güç tutuşur maddeler, tutuşmayı önleme, ısı kaybı, asit katalizörlü kömür birikimi, kömür oluşumunu arttırma ve oluşan kömürü oksidasyondan koruma gibi etkiler gösterir (Morgan ve Wilkie, 2014; Horrocks ve Price, 2001). Bu maddeler, katı faz ve/veya gaz fazı mekanizmasında işlev göstermekte (Horrocks ve Price, 2001; Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014), fiziksel ve kimyasal etki yöntemleri katı faz ve gaz fazı mekanizmalarında rol almaktadır (Horrocks ve Price, 2001; Visakh ve Arao, 2015). Fosfor içeren güç tutuşur maddeler, katı fazda malzeme ile tepkimeye girerek açığa çıkardıkları su çeken madde gibi davranan fosforik asit ve türevleri sayesinde karbon içeren ve camsı koruyucu bir tabaka oluşturur. Bu sayede oksijen ve ısı geçişini, yanıcı gazların oluşumunu azaltırlar. Bu bileşikler, gaz fazında $H\bullet$ ve $HO\bullet$ radikallerini etkisiz hale getirmede görev alan $PO_2\bullet$, $PO\bullet$ ve $HPO\bullet$ gibi aktif radikalleri oluştururlar. Aslında, aynı mol konsantrasyonunda fosfor, brom ve klordan çok daha etkili radikal yakalayıcısıdır. Mümkün olan yüzlerce gaz fazı tepkimelerinden önemli olanları Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3 Fosfor radikallerinin gaz fazı tepkimeleri (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014).

Azot ve silisyum içeren bileşikler, fosfor içeren güç tutuşur maddelerle birlikte kullanıldığında sinerji sağlayarak güç tutuşurluk etkisini arttırmaktadır (Kılınç, 2003; Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015). Azot ile fosforun birlikte kullanılması durumunda, azot fosforun bağlanmasını arttırmaktadır (Visakh ve Arao, 2015). Silisyum ile fosforun birlikte kullanılması durumunda, kömür oluşumu ve bu sayede koruyucu tabakanın oluşumu artmaktadır (Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014).

Fosfor içeren güç tutuşurluk maddeler inorganik veya organik yapıda olabilirler. Kırmızı fosfor ve amonyum polifosfat en yaygın kullanılan inorganik fosfor bileşikleri ve fosfat esterleri, fosfonatlar ve fosfinatlar en yaygın kullanılan organik fosfor bileşikleridir (Kılınç, 2003; Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

1.1.3.2 Azot İçeren Güç Tutuşur Maddeler

Azot içeren güç tutulur maddeler, yanma sırasında duman miktarının düşük olması ve dioksin ve/veya halojen içermeyen yan ürünler üretmeleri nedeniyle en çevreci bileşiklerden biridir (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014). Melamin, katı fazda kömür oluşumunu arttıran çapraz bağlı bir yapıya dönüşür ve bu sayede yanıcı gazların oluşumunu engeller. Gaz fazında, yanıcı gazları seyrelten ve oksidasyonu azaltan azot veya amonyak gazı oluşturur (Kılınç, 2003; Morgan ve Wilkie, 2014; Visakh ve Arao, 2015). Azot içeren güç tutulur maddeler poliamidler, poliolefinler ve poliüretanlar için etkili bir güç tutuşurluk sağlarken, diğer polimerler için tek başlarına etki göstermezler (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014). Bu nedenle fosfor içeren güç tutuşur maddelerle birlikte kullanılarak sinerji sağlanır (Kılınç, 2003; Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014). Azotun fosforla birlikte kullanımında, azot fosforun bağlanmasını arttırmaktadır (Visakh ve Arao, 2015). En yaygın kullanılan azot bileşikleri melamin, melamin türevleri ve melam, melem, melon gibi halkalı melamin homologlarıdır (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015).

1.1.4 Güç Tutuşur Maddelerin İnsan - Hayvan Sağlığına ve Çevreye Etkileri

Halojen içeren güç tutuşur maddeler (Tablo 1.1) gaz fazı mekanizmasında tamamlanmamış yanma sonucunda, temiz yanma ürünlerinden (karbondioksit ve su) farklı olarak yüksek verimde hidrojen bromür, hidrojen klorür, karbon monoksit, hidrojen siyanür, hidrokarbonlar, oksijenlenmiş organikler (akrolein ve formaldehid) gibi tamamlanmamış yanma ürünleri açığa çıkartır. Bu ürünler, hava ve su ekosistemlerini tehdit ederek çevresel sorunlar yaratan, insan ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gösteren zehirli ve koroziv özelliktedir. (Kılınç, 2003;

Morgan ve Wilkie, 2014; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015). Bu maddelerle birlikte katalizör olarak kullanılan güçlü bir sinerjist maddesi olan antimon trioksit (SbO_3), aynı şekilde çevre ve sağlık üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Morgan ve Wilkie, 2014; Visakh ve Arao, 2015; Weil ve Levchik, 2009). Ayrıca, bazı güç tutuşur maddelerle birlikte kullanılan formaldehit son derece toksik etkiler göstermektedir (Visakh ve Arao, 2015). Bu maddelerin yaygın kullanımı sonucu hava, su, toprak, tortul, çamur, toz, bitkiler, kabuklular, balıklar, amfibiler, sürüngenler, kuşlar, memeliler, bitkisel ve hayvansal besinler, insanlar (dokular, kan serumu ve anne sütü) dahil dünya çapında birçok yerde ve canlıda tespit edilmesi, kirliliğe neden olan maddeler olarak tanınmalarına yol açmıştır (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Segev ve ark., 2009).

Tablo 1.1 Yaygın olarak kullanılan halojen içeren güç tutuşur maddeler (Horrocks ve Price, 2001; Kılınç, 2013 ve Papaspyrides ve Kiliaris, 2014'ten yararlanılarak hazırlanmıştır).

Kısaltma	İsim
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PBE	Polibromlu Bifenil Eter
PBDE	Polibromlu Difenil Eter
DecaBDE	Dekabromlu Difenil Eter
OctaBDE	Oktabromlu Difenil Eter
PentaBDE	Pentabromlu Difenil Eter
HBCD	Hekzabromosiklododesan
TBBPA	Tetrabromobisfenol A
TDBPP	Tris (2,3-dibromopropil) fosfat, Bromlu Tris
TDCPP	Tris (1,3-dikloroizopropil) fosfat, Klorlu Tris

İnsanlar ve fareler üzerinde yapılan çalışmalar sonucu bu maddelerin insan ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır. Endokrin ve üreme sistemi üzerinde özellikle tiroit hormonunun çalışmasını bozma, östrojen ve androjen hormonlarının sinyallerini engelleme, gebelik ve doğumla ilgili sorunlara neden olma gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır. Karaciğer toksisitesi, immünotoksiste,

nörotoksite, sitotoksisite ve hepatotoksisite gibi toksikolojik sorunlara neden olmaktadır (Abelkop, Graham ve Royer, 2016; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Segev ve ark., 2009; Shaw ve ark., 2011). Mutajen ve kanserojen madde oldukları tespit edilmiş (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Segev ve ark., 2009; Shaw ve ark., 2011), özellikle itfaiyeciler üzerinde yapılan çalışmalar bu ürünlerle ilişkili olarak kansere yakalanma oranlarının yüksek olduğunu göstermiştir (Shaw ve ark., 2011).

Halojen içeren güç tutuşur maddelerin olumsuz etkileri nedeniyle, RoHS (Zararlı Madde Kullanımının Sınırlandırılması), REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması), SVHC (Yüksek Risk Taşıyan Maddeler) ve WEEE (Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıkları) gibi yeni yönetmeliklerin düzenlenmesi gerekmiştir (Morgan ve Wilkie, 2014). Birçok ülkede çeşitli yönetmeliklerle üretimleri kısıtlanmakta veya yasaklanmaktadır. PBDE Avrupa Birliği RoHS yönetmeliğince, PentaBDE ve OctaBDE 2003 yılında Kaliforniya’da, 2004 yılında Avrupa Birliği’nde, DecaBDE 2013 yılında ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından, HBCD 2015 yılında Avrupa Birliği tarafından yasaklanmıştır. HBCD ve PBDE Stockholm Sözleşmesi’nde Kalıcı Organik Kirleticiler (POPs) olarak belirtilmiştir. 1977 yılında TDBPP ve 1978 yılında TDCPP’nin çocuk pijamalarında kullanımı, ABD Tüketici Ürün Güvenliği Kurumu (CPSC) tarafından yasaklanmıştır (Abelkop, Graham ve Royer, 2016; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Shaw ve ark., 2011).

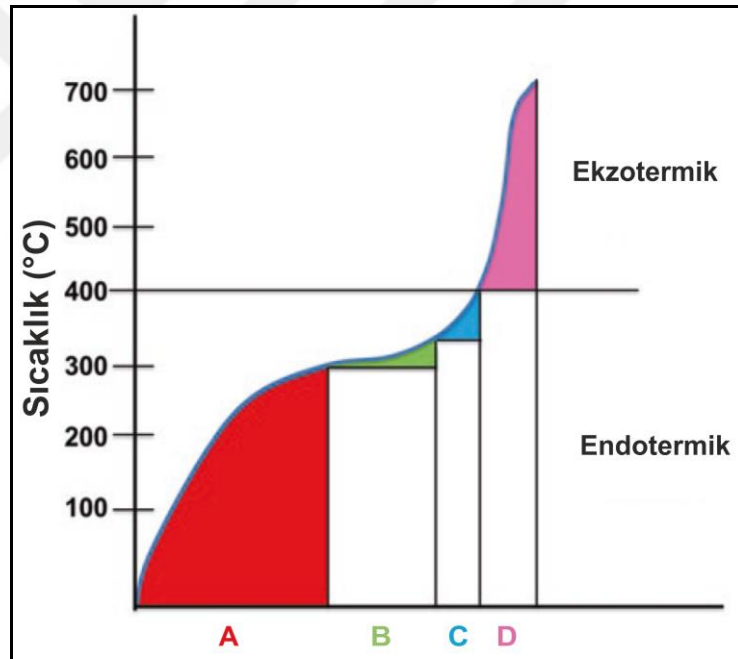
Son 10-15 yıldır, geleneksel halojen içeren güç tutuşur maddelerden halojen içermeyen alternatiflerine doğru uzaklaşmak sabit bir eğilim haline gelmiştir (Morgan ve Wilkie, 2014). Ev, güvenlik, ulaşım (otomotiv, demiryolu, havacılık ve denizcilik), sivil ve askeri, inşaat gibi çeşitli tekstil alanlarında kullanılan bu kimyasal maddelerin çevreye karşı daha duyarlı ve sürdürülebilir alternatifleriyle değiştirilmesi gerekmektedir (Visakh ve Arao, 2015). Ek olarak, “insan sağlığı ve çevre üzerinde minimum olumsuz etki gösteren güvenli malzeme ve süreçlerin planlanması ve kullanılması” olarak tanımlanan yeşil kimya tercih edilmelidir (Papaspyrides ve Kiliaris, 2014). Bu sayede, halojen içeren ve halojen-antimon içeren maddeler yerine yeşil güç tutuşur maddelerin kullanımı sayesinde, insan, hayvan ve çevre üzerindeki

olumsuz etkilerin kaldırılması mümkün olacaktır (Papasparyides ve Kiliaris, 2014; Weil ve Levchik, 2009). Bu amaçla akademik ve sanayi alanındaki araştırmacılar, yeni çevre dostu ve etkili güç tutuşur maddeler üretebilmek için fosfor (P), azot (N), silisyum (S) ve bor (B) üzerinde çalışmalar yapmaktadır (Morgan ve Wilkie, 2014).

1.1.5 Tekstil Liflerinin Yanma Davranışları ve Güç Tutuşurluk Özellikleri

1.1.5.1 Selülozik Liflerin Yanma Davranışları ve Güç Tutuşurluk Özellikleri

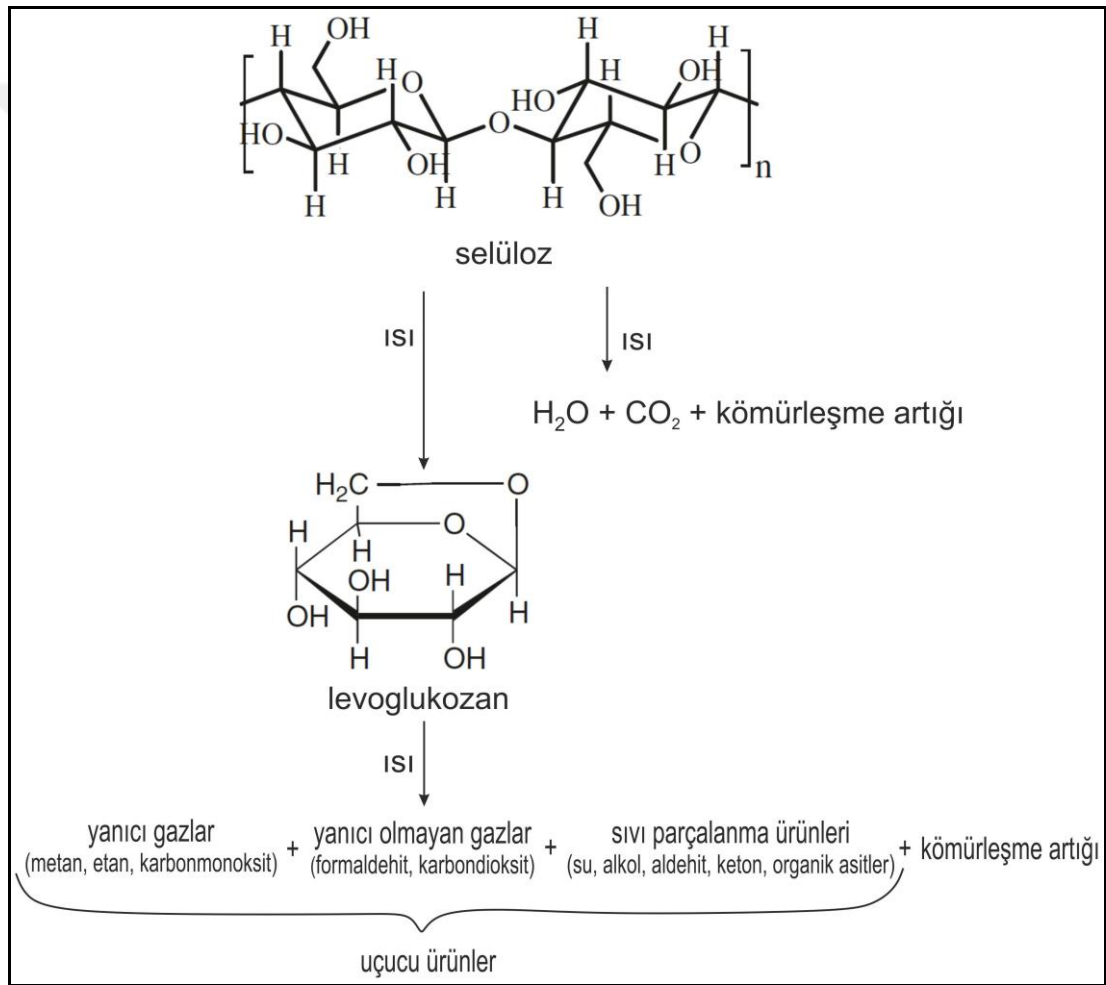
Pamuk, keten, rami, jüt, viskoz gibi selülozik liflerin yanma süreci, (A) malzemenin ısınması, (B) piroliz, (C) tutuşma ve (D) alevin yayılması (yanma) olmak üzere dört adımda gerçekleşir (Şekil 1.4) (Visakh ve Arao, 2015).



Şekil 1.4 Selülozun yanma grafiği (A: ısınma, B: piroliz, C: tutuşma, D: yanma) (Visakh ve Arao, 2015'ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Selüloz 250°C sıcaklığın üstünde ısı etkisiyle bozunmaya başlar. Selülozun pirolizi oldukça karmaşık bir süreçtir ve 300°C sıcaklığın üstünde iki farklı tepkimeyle meydana gelmektedir (Şekil 1.5). Birinci tepkime selülozun kömürleşmesi gerçekleşir ve su, karbondioksit ve kömürleşme artığı açığa çıkar. İkinci tepkime selülozun parçalanması sonucu uçucu olmayan oldukça yanıcı levoglukozan oluşur ve

daha yüksek sıcaklıkta levoglukoza, uçucu ürünler (yanıcı gazlar, yanıcı olmayan gazlar ve sıvı parçalanma ürünleri) ve kömürleşme artıkları oluşması sonucu parçalanır. Levoglukoza yanıcı-uçucu gaz oluşumu için bir başlatıcı görevi görmektedir. Oluşan yanıcı gazlar yanmayı ve parçalanmayı devam ettirir. Bu süreç selülozun tamamen kömürleşmesine kadar devam edebilir. Kömürleşme artıklarının yanması 600°C sıcaklığın üstünde iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda yüzey reaksiyonu ile karbon karbondioksit, ikinci adımda karbondioksit karbon monoksit dönüşür (Kılınç, 2013; Schindler ve Hauser, 2004; Visakh ve Arao, 2015).



Şekil 1.5 Selülozun pirolizi sonucu açığa çıkan ürünler (Visakh ve Arao, 2015'ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Selüloz etkili şekilde güç tutuşurluk özelliği kazandığında benzer piroliz mekanizmasını izler, ancak bozulma sıcaklığı düşer ve yanıcı gaz ürünlerinin oluşumu azalır. Oldukça yüksek kömürleşme verimi elde edilir. Açığa çıkan su ve karbondioksit

miktarı artar. Selüloz için fosfor, azot, bor ve halojen içeren güç tutuşur maddeler kullanılmaktadır. Fosfor içeren güç tutuşur maddeler fosforik asite ayrışır. Fosforik asit selülozun dehidrasyonunu kolaylaştırır ve polimer zincirlerinin esterifikasyonunu ve çapraz bağlanmasını levoglukozan oluşumunu azaltacak şekilde gerçekleştirir. Azot içeren güç tutuşur maddeler yanıcı uçucu ürünlerin ve levoglukozanın oluşumunu azaltır ve selülozun kömür oluşumunu hızlandırır (Kılınç, 2013). Bor içeren güç tutuşur maddeler selülozun hidroksil grubuyla tepkimeye girerek selülozun parçalanmasını ve aynı zamanda levoglukozan oluşumunu azaltır (Morgan ve Wilkie, 2014). Halojen içeren güç tutuşur maddeler selüloz için iyi bir güç tutuşurluk etkisi gösterirler. Bu etki, çapraz bağlanmayı arttıran formaldehit ve katalizör görevi gören antimon maddelerinin kullanımıyla (halojen-formaldehit ve halojen-antimon sinerjisi) arttırılır (Horrocks ve Price, 2001; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014).

1.1.6 Tekstil Materyallerinin Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Değerlendirilmesi

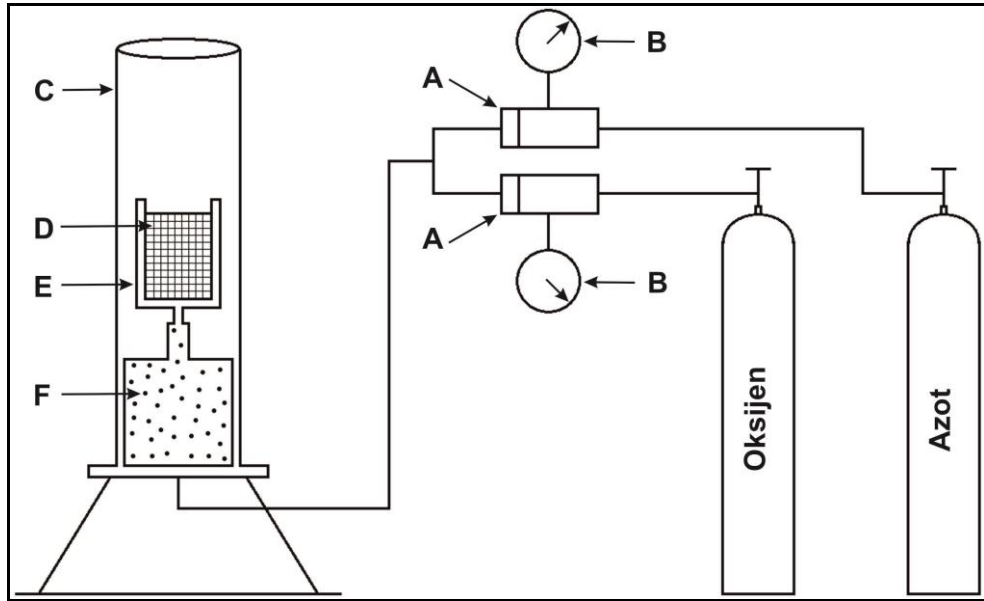
Standart test yöntemleri her ülkenin kendine özgü sosyal ve teknik faktörleri ile ilişkili olarak belirlenmektedir. Ek olarak, bu test yöntemleri hava, kara ve deniz taşımacılığı otoriteleri, sanayi, savunma ve sağlık ile ilgili sigorta kuruluşları ve devlet daireleri gibi ulusal ve uluslararası kuruluşlar tarafından tanımlanmaktadır (Horrocks ve Price, 2001). Tekstil ürünlerinin yanabilirliği lif tipi, kumaş gramajı ve yapısı, tutuşturma yöntemi, ısı miktarı, güç tutuşurluk özelliğinin varlığı veya yokluğu gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Schindler ve Hauser, 2004). Tekstil ürünleri için yakma testlerinin uygulanabilirliği, tutuşma ve/veya yanma hızı, alev yayılma hızı, için için yanma süresi vb. yanma parametrelerinin kolay, çoğaltılabilir ve tekrarlanabilir bir şekilde ölçülebilmesine bağlıdır (Horrocks ve Price, 2001; Hu, 2008). Tekstil materyallerinin güç tutuşurluk özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan test yöntemleri literatürde oldukça çeşitlidir (Horrocks ve Price, 2001; Hu, 2008; Lewin, Atlas ve Pearce, 1975; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015; Weil ve Levchik, 2009).

1.1.6.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi

Yaygın olarak kullanılan ve ASTM D2863 veya ISO 4589 olarak standartlaştırılmış limit oksijen indeksi (LOI) testi, bir polimerik malzemenin tutuşma direncini ölçmek için uygulanır. Numunenin 5 cm'sinin yanarak harcanması veya en az 3 dk. süresince yakılması sonucu gerçekleştirilen işlemle azot içinde minimum oksijen konsantrasyonu elde edilir. [O₂] oksijenin hacimsel akışı (lt/dk) ve [N₂] azotun hacimsel akışı (lt/dk) olmak üzere limit oksijen indeksi;

$$LOI = ([O_2]/([O_2] + [N_2])) \times 100 \quad (1.1)$$

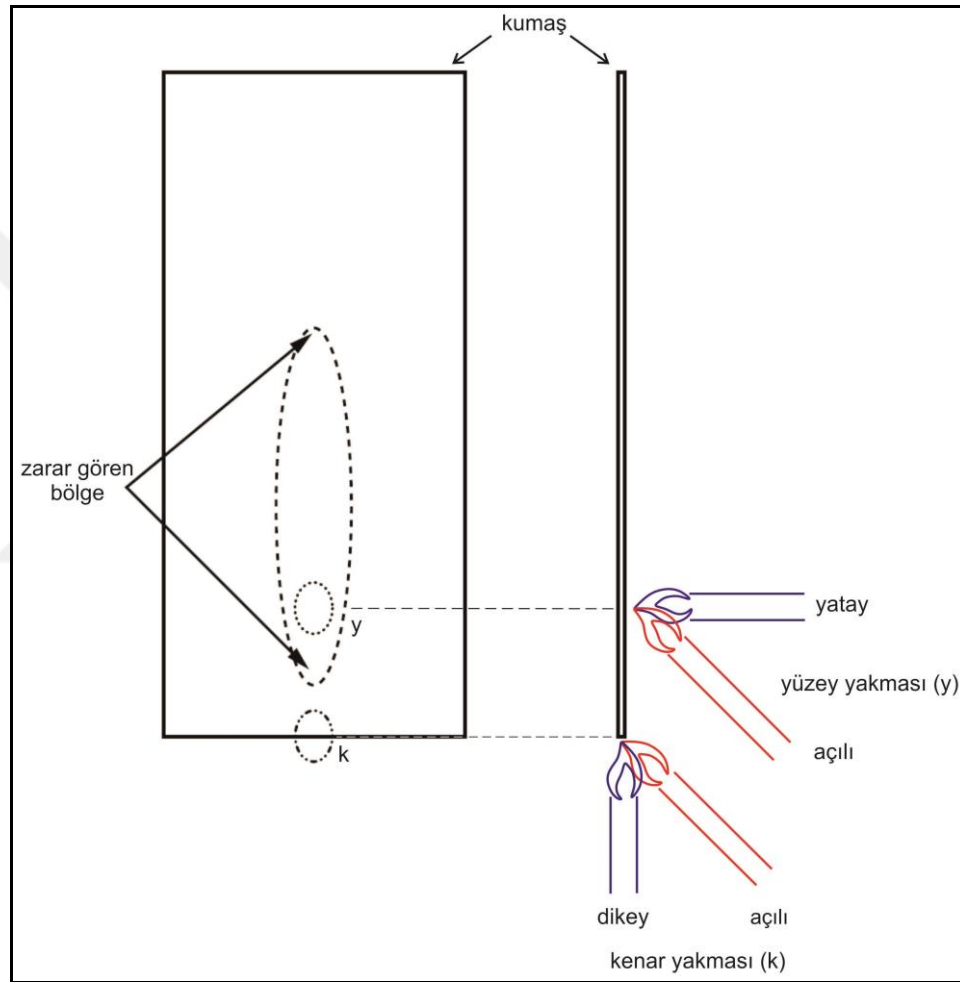
olarak ifade edilir. Bu yüzden, gerekli oksijen miktarının daha fazla olması (daha yüksek LOI değeri), daha fazla güç tutuşur malzeme olarak kabul edilir. Havanın %21'inin oksijen içerdiği düşünülürse, 21'den düşük LOI değerine sahip malzemeler yanıcı olarak, 21'den yüksek LOI değerine sahip malzemeler kendi kendine sönebilen malzemeler olarak sınıflandırılır. Kullanılan test düzeneği, Şekil 1.6'da görülmektedir (Lewin, Atlas ve Pearce, 1975; Papaspyrides ve Kiliaris, 2014; Visakh ve Arao, 2015; Weil ve Levchik, 2009).



Şekil 1.6 Limit oksijen indeksi testi için kullanılan test düzeneğinin şematik görünümü (A: Ölçüm deliği, B: Bourdon basınçölçeri, C: Pyrex cam silindir, D: Test kumaşı, E: Numune tutucu, F: Cam boncuklar) (Lewin, Atlas ve Pearce, 1975'ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.1.6.2 Alev Yayılma Testleri

Alev yayılma testleri, bir alevin malzeme üzerindeki yayılma eğilimini ölçmeyi amaçlar (Papaspayrides ve Kiliaris, 2014). Genel olarak, numuneye belirli mesafede tutuşturma kaynağından uygulanan alevin numune üzerinde ilerlediği mesafenin ve sürenin hesaplanmasına dayalı testlerdir (Horrocks ve Price, 2001; Hu, 2008).



Şekil 1.7 Alev yayılma testlerinin şematik görünümü (Horrocks ve Price, 2001'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Alev yayılma testlerinde, tutuşturma kaynağı istenilen konumda (yatay, dikey veya açılı) değiştirilerek numunenin farklı yerlerinden (yüzey veya kenar) yakma yapılabilmektedir (Şekil 1.7). Tekstil numuneleri kompozisyonlarına ve yapılarına bağlı olarak, farklı konumlarda yapılan testlerde farklı şekilde yanma davranışı gösterirler (Tablo 1.2) (Hu, 2008).

Tekstil numuneleri için yaygın olarak dik yönde test edilen numunede oluşan deliğin, kömürleşmenin veya zararın boyutunun hesaplandığı testler (ASTM D1230, BS 5722, EN 1103, EN ISO 6941, ISO 15025) kullanılmaktadır (Hu, 2008).

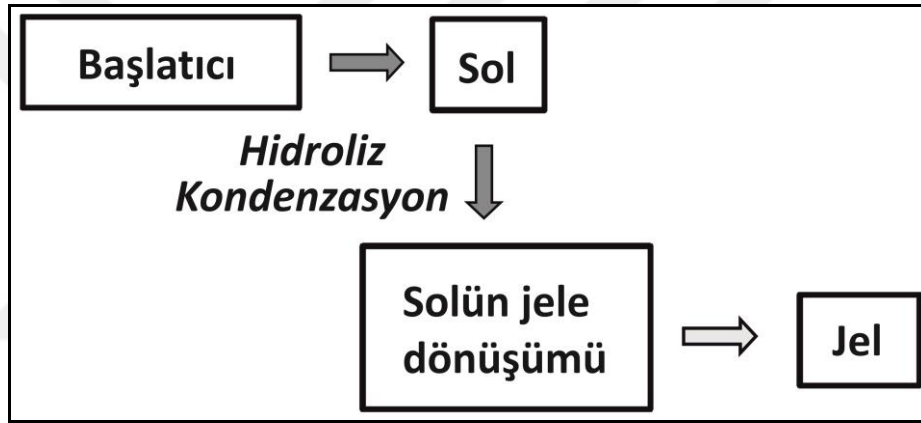
Tablo 1.2 Farklı açılardaki kumaşlar için ortalama alev yayılma hızı (m/s) değerleri (Hu, 2008'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Kumaş örneği	90°	60°	45°	30°	15°	0°
Hafif gramajlı pamuk	57	40	37	30	18	6
Ağır gramajlı pamuk	27	19	18	14	10	3
Poliester:pamuk (55:45)	39	30	27	22	19	8
Poliester:pamuk (65:35)	37	27	24	21	13	9
Poliester ¹	-	-	-	-	-	-
Akrilik	23	15	13	11	8	6
Hafif gramajlı ipek ²	-	-	-	-	-	-
Ağır gramajlı ipek	-	-	-	-	-	-
Yün ³	23	14	12	10	8	-
¹ Tutuşma olmamıştır. ² Tutuşturma kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra, alevler sönmüştür. ³ Tutuşturma kaynağı yatay konumdaki numunelerden uzaklaştırıldıktan sonra, alev sönmüştür.						

1.2 Güç Tutuşurluk Bitim İşleminde Sol-Jel Yöntemi

Genel tanımıyla sol-jel işlemi, sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişidir. Bir sol, bir sıvı içindeki koloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur. Solün oluşabilmesi için, çevresindeki sıvıdan daha yoğun olan katı parçacıkların dispersiyonunu sağlayan kuvvetler, yerçekimi kuvvetinden daha küçük olmalıdır. Bir jel, sıvı bir ortam içinde kararlı bir şekilde genişleyen gözenekli ve 3-boyutlu birbirine bağlanmış katı bir ağıdır. Jelin oluşabilmesi için, başlangıçta oluşacak bir sol katılaşmasının engellenmesi ve homojen bir dağılımın elde edilmesi gereklidir. Jel noktası, ağ oluşumunun başlangıç noktasıdır. Bu noktada bir solün bir jele değişimi veya solün sıvı fazdan katı faza geçişi, sol-jel geçişi veya jelleşme olarak adlandırılır. Sol-jel işleminin birinci aşamasında inorganik yapıdaki bir başlatıcının bir sole dönüşümü ve ikinci aşamasında bir solün bir jele dönüşümü gerçekleşir. Bu

dönüşümler, birbirini takip eden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleriyle sağlanır (Şekil 1.8) (Brinker ve Scherer, 1990; Innocenzi, 2016; Levy ve Zayat, 2015; Pierre, 1998). Jelleşme sonucu elde edilen yüksek viskoziteye sahip ve oldukça esnek sıvı fazdaki jel, lyojel olarak adlandırılır. Lyojelden sıvının uzaklaştırılması ısının arttırılması sayesinde kurutma işlemiyle sağlanır. Önceden sıvıyla çevrilmiş olan jel, sıvının uzaklaşmasıyla hacimce küçülür. Esnekliğini kaybeder ve giderek daha sert hale gelir (Levy ve Zayat, 2015). Kurutma sonucunda elde edilen yapı kserojel olarak adlandırılır ve bir miktar sıvı (su ve çözücü) içermektedir. Süperkritik kurutmayla sıvının tamamı uzaklaştırılarak elde edilen yapı arojel olarak adlandırılır ve son derece yüksek (%99,8 kadar) gözenekliliğe sahiptir (Innocenzi, 2016).

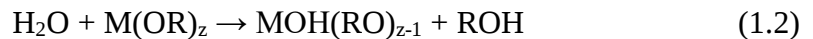


Şekil 1.8 Sol-jel işlemi dönüşümleri (Innocenzi, 2016'dan yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

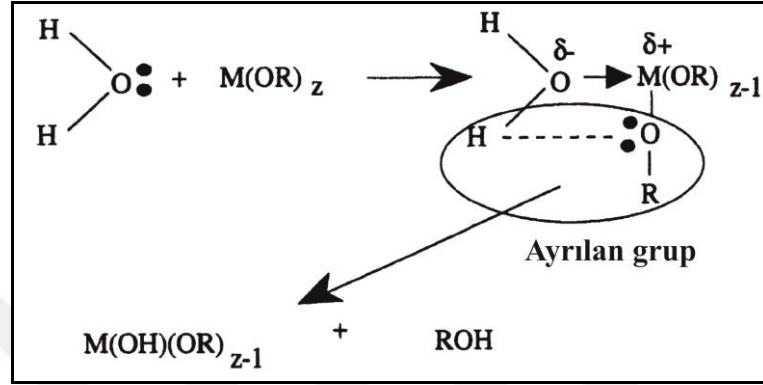
1.2.1 Hidroliz Tepkimesi

Tipik bir organik polimerizasyon tepkimesinden farklı olarak, hidroliz tepkimesi sayesinde ileride kondenzasyon tepkimesi için gerekli olan reaktif grupların oluşturulması gerçekleştirilir (Innocenzi, 2016). Alkoksitlerin hidroliz tepkimesinde alkoksi ligand (OR) grupları, suyun hidrokso ligand (OH⁻) grupları veya okso ligand (O⁻²) grupları ile yer değiştirir (Pierre, 1998).

Hidroliz tepkimesinde, hidrokso ligand grubu alkoksi ligand grubu ile yer değiştirir ve bir alkol molekülü (ROH) ve bir metal hidroksit (MOH) oluşur (Innocenzi, 2016):



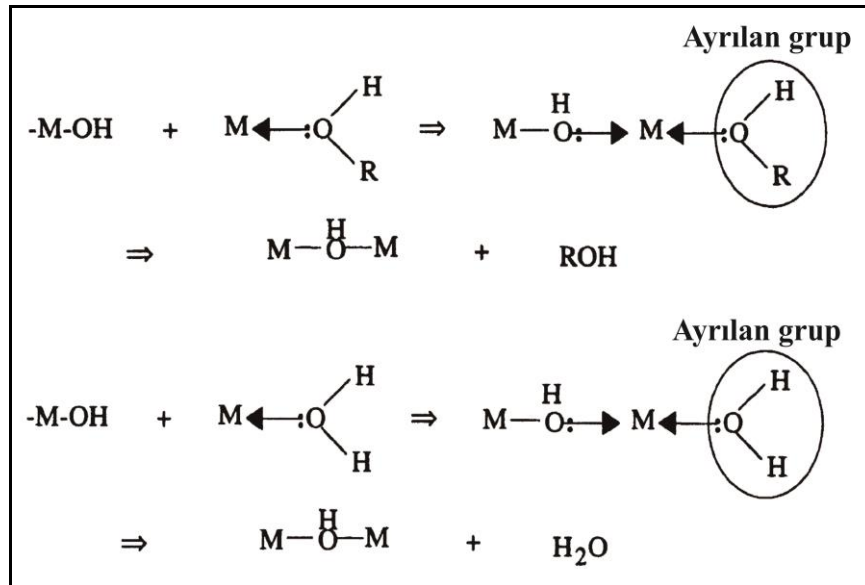
Diğer bir deyişle, su molekülünün oksijen atomu alkoksi grubunun metal (silisyum) atomuna nükleofilik atak yoluyla eklenir. Bunun sonucunda, metale bağlanan su molekülünden bir proton ayrılırsa bir hidrokso liganda (OH^-) veya iki proton ayrılırsa bir okso liganda (O^{2-}) dönüşür (Şekil 1.9) (Innocenzi, 2016; Pierre, 1998).



Şekil 1.9 Hidroliz tepkimesi (Pierre, 1998'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.2.2 Kondenzasyon Tepkimesi

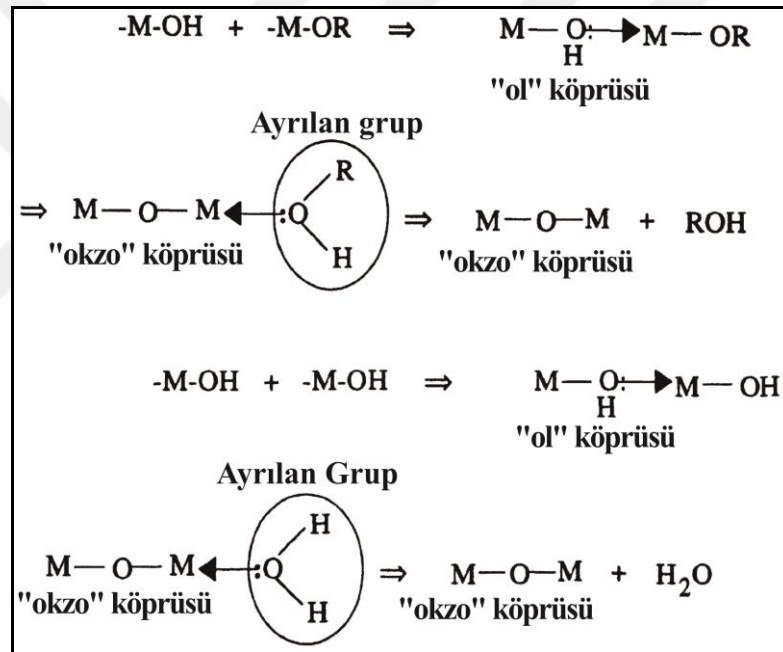
Hidroliz sonucunda oluşan reaktif gruplar kondenzasyon tepkimesini başlatırlar. Kondenzasyon tepkimeleri olasyon veya oksolasyon yoluyla ilerleyebilir ve sonuçta su veya alkol molekülü oluşur (Innocenzi, 2016; Pierre, 1998).



Şekil 1.10 Olasyon yoluyla kondenzasyon tepkimeleri (Pierre, 1998'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Olasyon yoluyla kondenzasyon iki adımdan oluşan S_N2 yer değiştirme mekanizması ile gerçekleşir. İlk adımda nükleofilik ekleme ile alkoksit oluşur ve ikinci adımda ayrılan grup olan su (H_2O) veya alkol molekülü (ROH) yapıdan uzaklaşır (Şekil 1.10) (Pierre, 1998).

Oksolasyon yoluyla kondenzasyon önce “ol” köprüsünün, sonra “okso” köprüsünün kurulması adımlarından oluşur. “ol” köprüsü oluşur oluşmaz, “okso” köprüsünü oluşturmak için “ol” köprüsünün ilgili hidrojenleri alkoksi ligandına (OR) veya hidrokso ligandına (OH) geçer. Ayrılan grup olan su (H_2O) veya alkol molekülü (ROH) yapıdan uzaklaşır (Şekil 1.11) (Pierre, 1998).

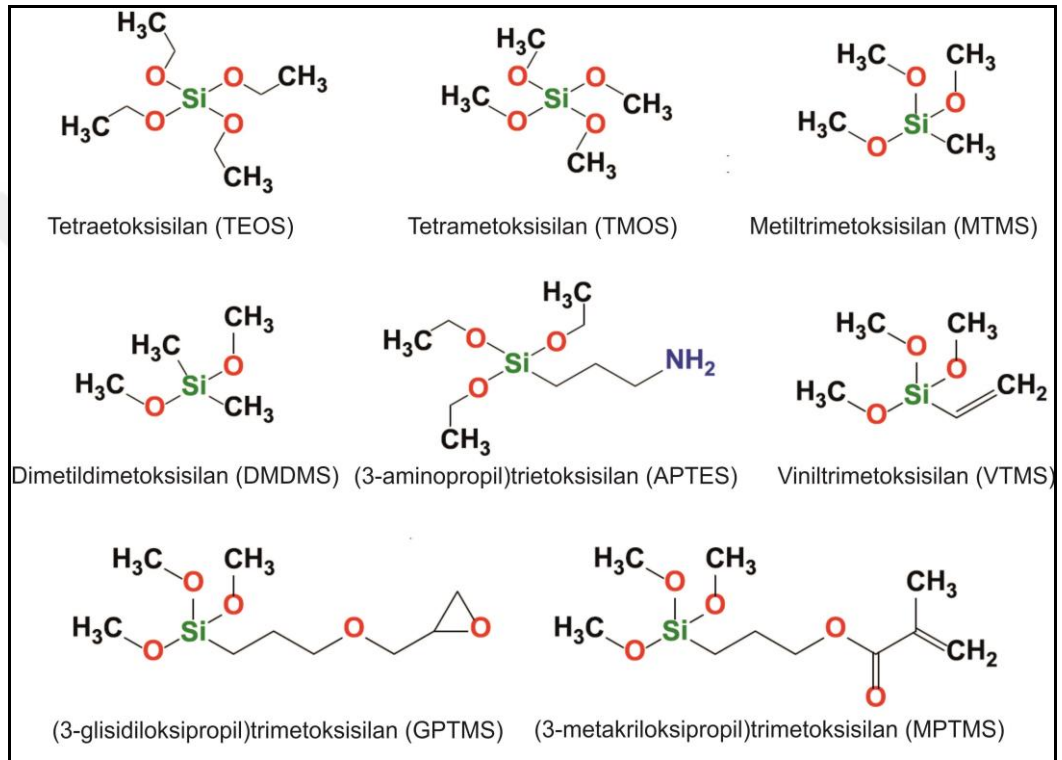


Şekil 1.11 Oksolasyon yoluyla kondenzasyon tepkimeleri (Pierre, 1998'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.2.3 Hidroliz ve Kondenzasyon Tepkimelerini Etkileyen Faktörler

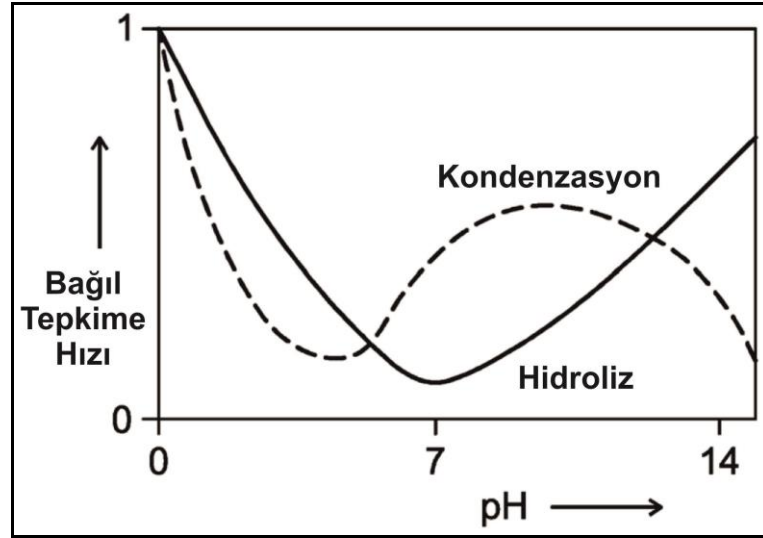
Başlatıcı: En çok kullanılan başlatıcılar alkoksisilan (silisyum alkoksit) bileşikleridir (Şekil 1.12). Bu bileşiklerden en fazla tetraetoksisilan (TEOS) ve tetrametoksisilan (TMOS) tercih edilmektedir (Guglielmi, Kickelbick ve Martucci, 2014; Innocenzi, 2016; Brinker ve Scherer, 1990). Güçlü Si-O kovalent bağı oluştururlar, suyla karışmazlar ve hidrofobik yapıdadırlar (Innocenzi, 2016). Başlatıcılar hidroliz

tepkimesinin hızını etkilemektedir. Alkoksisi grubundaki herhangi bir dallanma veya zincir uzunluğunun artması alkoksisiyanların hidroliz hızını düşürür. Farklı alkoksisi gruplarına göre alkoksisiyanların tepkime hızları şu şekildedir (Innocenzi, 2016; Levy ve Zayat, 2015):

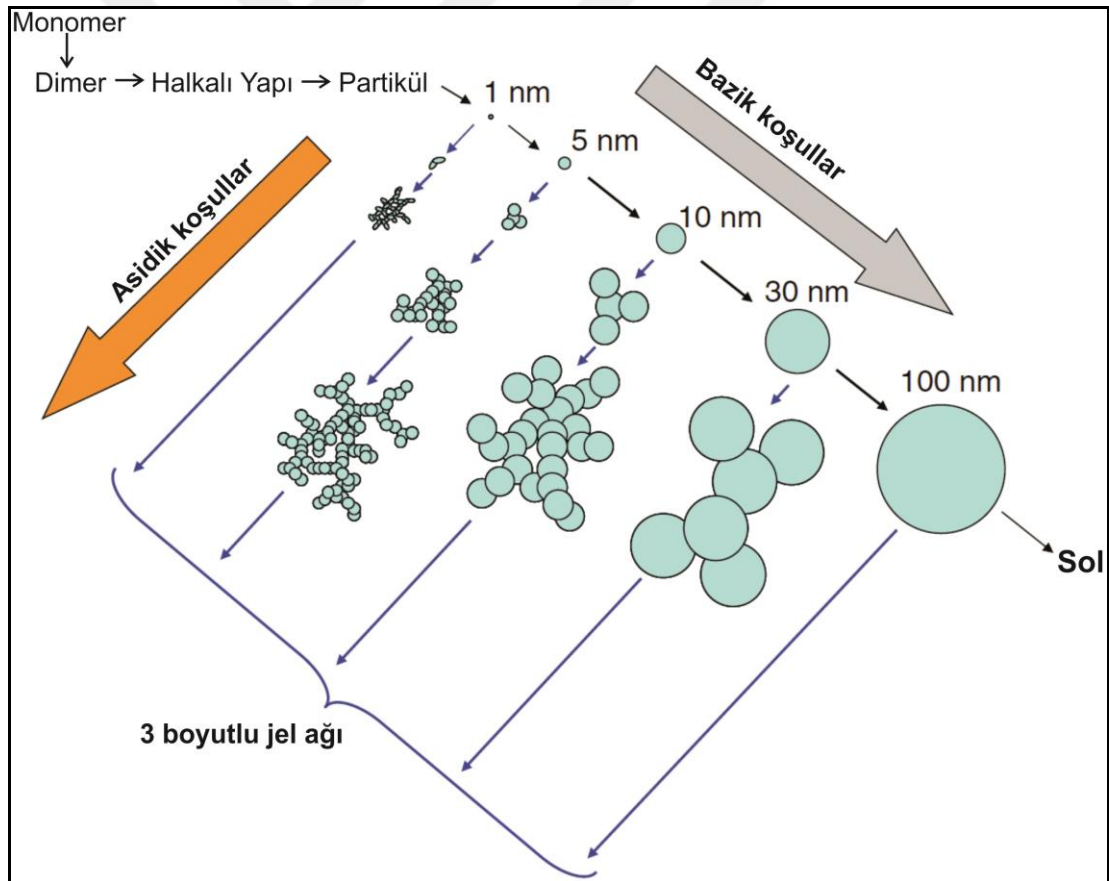


Şekil 1.12 Başlatıcı olarak kullanılan alkoksisiyan bileşikleri (Guglielmi, Kickelbick ve Martucci, 2014 ve Innocenzi, 2016'dan yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Katalizör: Tepkime mekanizmaları asit veya baz katalizörü kullanımına göre değişmektedir. Alkoksisiyanların pH değişimine göre değişen hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin hızları Şekil 1.13'te görülmektedir (Brinker ve Scherer, 1990; Innocenzi, 2016; Levy ve Zayat, 2015). Katalizör çeşidi, jelin ve dolayısıyla kuruyan malzemenin yapısını doğrudan etkilemektedir. Asidik koşullar altında doğrusal veya az dallanmış yapılar oluşurken, bazik koşullar altında küçük nanopartiküller oluşmaktadır (Şekil 1.14). Buna bağlı olarak asidik koşullar malzemenin daha yoğun olmasını ve bazik koşullar malzemenin daha gözenekli olmasını sağlar (Innocenzi, 2016).



Şekil 1.13 Alkoksisisilanlar için pH fonksiyonu olarak hidroliz ve kondansasyon hızları (Levy ve Zayat, 2015'ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

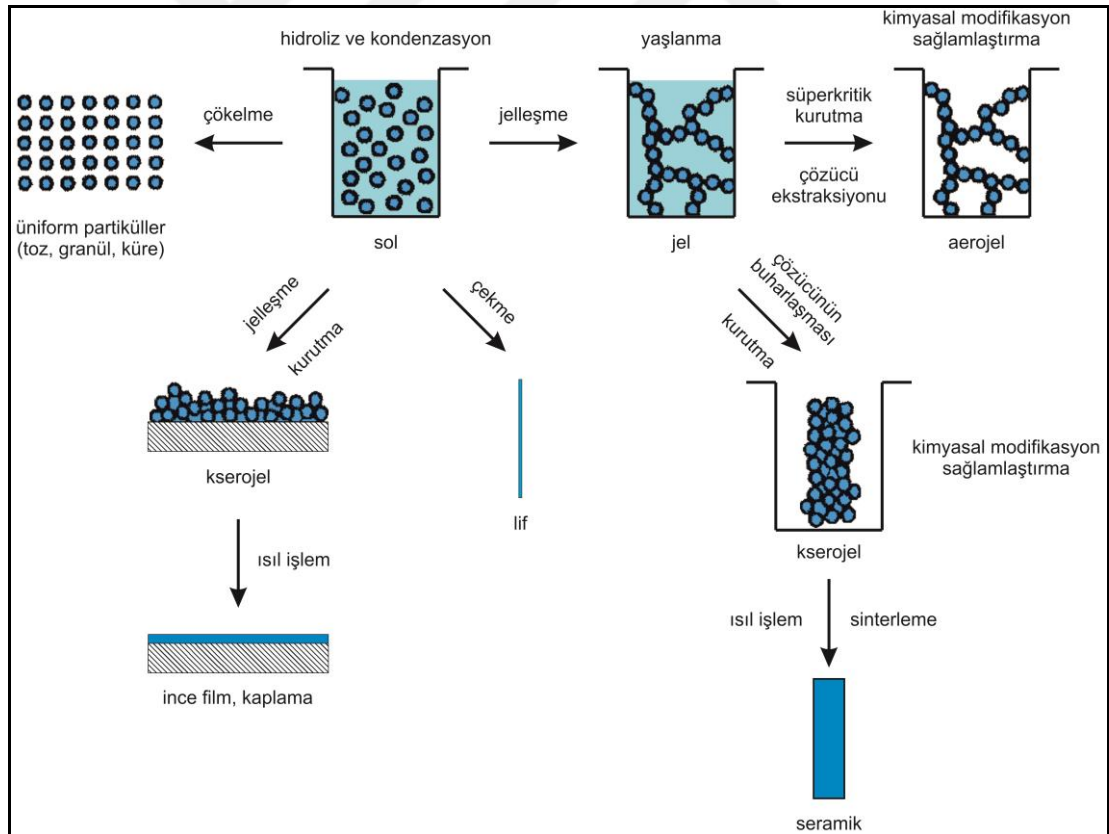


Şekil 1.14 Asidik ve bazik koşullar altında oluşan jelin yapısı (Innocenzi, 2016'dan yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Çözücü: Tepkimenin başlangıcında alkoksitleri seyreltmek ve homojen hale getirmek için bir çözücü gereklidir (Innocenzi, 2016; Levy ve Zayat, 2015). Polarite, dipol moment, viskozite ve protik/aprotik davranış gibi çözücü özellikleri tepkime hızını ve dolayısıyla nihai sol-jel malzemenin yapısını etkilemektedir (Levy ve Zayat, 2015). Çözücü olarak genellikle alkoksi grubunun alkolü kullanılmaktadır. Örneğin tetraetoksisilan (TEOS) için en iyi çözücü etanoldür (Innocenzi, 2016).

1.2.4 Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Malzemeler

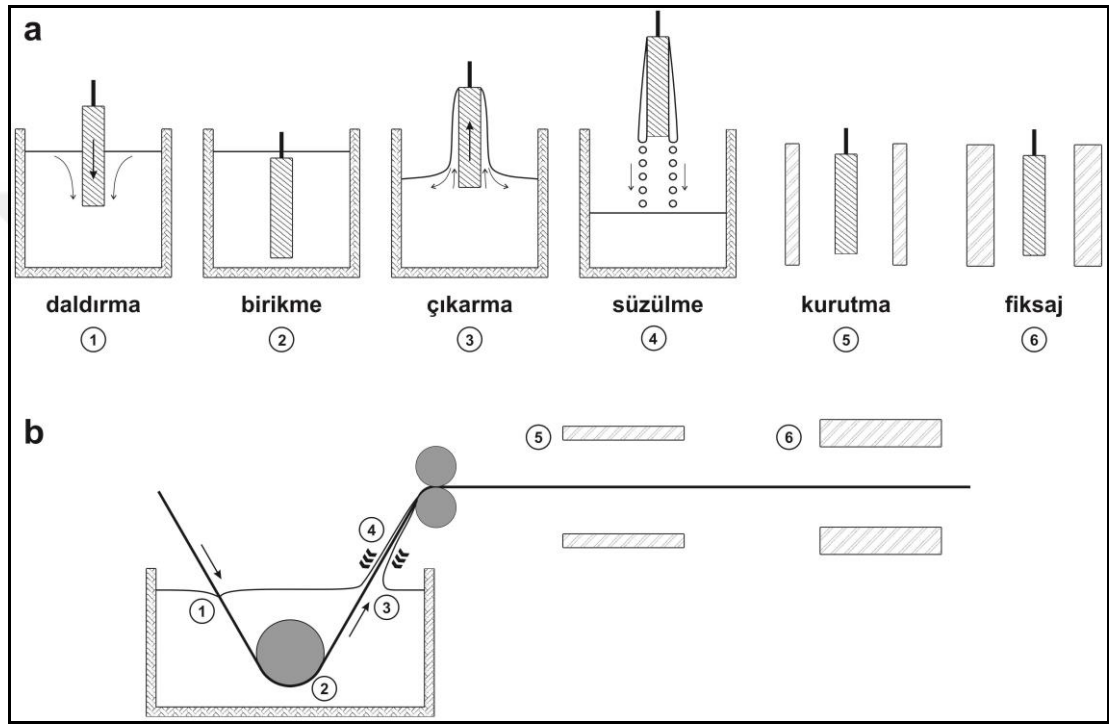
Sol-jel yöntemiyle Şekil 1.15'te görülen üniform partiküller (toz, granül, küre), seramik malzemeler, lifler, malzeme yüzeyi üzerinde ince filmler ve kaplamalar gibi çeşitli ürün elde etme imkânı bulunmaktadır (Brinker ve Scherer, 1990; Cao, 2004). Bu tez kapsamında tekstil yüzeyi üzerinde kaplama elde edilmiştir.



Şekil 1.15 Sol-jel işlemiyle elde edilen malzemeler (Brinker ve Scherer, 1990'dan yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.2.4.1 Kaplama İşlemi

Sol-jel kaplamaları için çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Cao, 2004; Brinker ve Scherer, 1990; Innocenzi, 2016; Levy ve Zayat, 2015; Mahltig ve Textor, 2008; Pierre, 1998; Gómez-Romero ve Sanchez, 2004). Bu tez kapsamında daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemi kullanılmıştır.

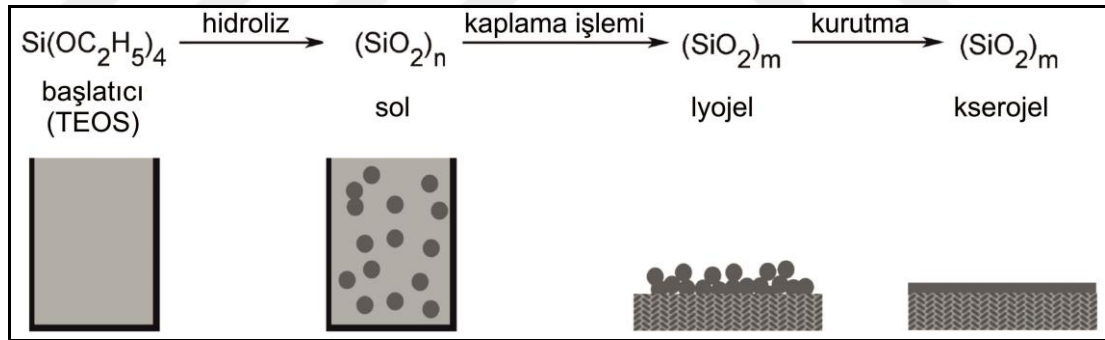


Şekil 1.16 Daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemi (a. kesikli, b. sürekli) (Brinker ve Scherer, 1990'dan yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Şekil 1.16'da verilen daldırma ile kaplama (dip-coating) yönteminde, kaplanacak malzeme sol çözeltilisine daldırılır, sol çözeltilisi (kaplama sıvısı) malzemeye yapışır ve malzeme sol çözeltilisinden çıkarılır. Çıkarılma sırasında ve sonrasında fazla sol çözeltilisi, kendiliğinden süzülerek malzemedan uzaklaşır. Ardından çözücünün buharlaşarak uzaklaştırılması için kurutma işlemi yapılır (Aegerter ve Mennig, 2004; Cao, 2004; Mahltig ve Textor, 2008; Pierre, 1998). Bu sayede partikül konsantrasyonu artar, kimyasal tepkimelerle solün jelleşmesi gerçekleşir ve kaplamanın sağlamlaşması sağlanır (Aegerter ve Mennig, 2004; Mahltig ve Textor, 2008). Nihai kaplama malzemesi için genellikle fiksaj işleminin (ard işlem) yapılması gerekli olmaktadır

(Aegerter ve Mennig, 2004). Sonuç olarak malzeme üzerinde kserojel yapıda kaplama elde edilmiş olur (Şekil 1.17) (Mahltig ve Textor, 2008). Bu yöntemle elde edilen kaplamanın kalınlığı yaklaşık 50-500 nm aralığında olmaktadır (Cao, 2004).

Tekstil materyalleri için sol-jel kaplamalarının temel kısıtlaması, genellikle 200°C'nin altındaki düşük termal stabiliteye sahip olmalarıdır. Bu nedenle 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan uygulamalarla sadece kserojel elde edilmekte, aerogel elde edilememektedir. Ancak çoğu sol-jel işlemi, tekstil materyalleri için kabul edilebilir sıcaklık olan 120°C civarında uygulanmaktadır. Bu sıcaklıkta yapılan uygulama kaplamanın jelleşme ve kurutma işlemini hızlandırmakta, aynı zamanda kaplama ve tekstil materyali arasındaki adezyonu arttırmaktadır. Tekstil materyallerinin sol-jel kaplamaları için önemli bir faktör olan adezyon, kullanım veya yıkama sırasında lif yüzeyinden kaplamanın uzaklaşmasını önlemektedir. Pamuk gibi selülozik malzemelerde, sol-jel kaplamasının adezyonu tekstil yüzeyindeki hidroksil grupları ile silanol gruplarının kimyasal kondenzasyonu sayesinde artırılmaktadır (Mahltig ve Textor, 2008).

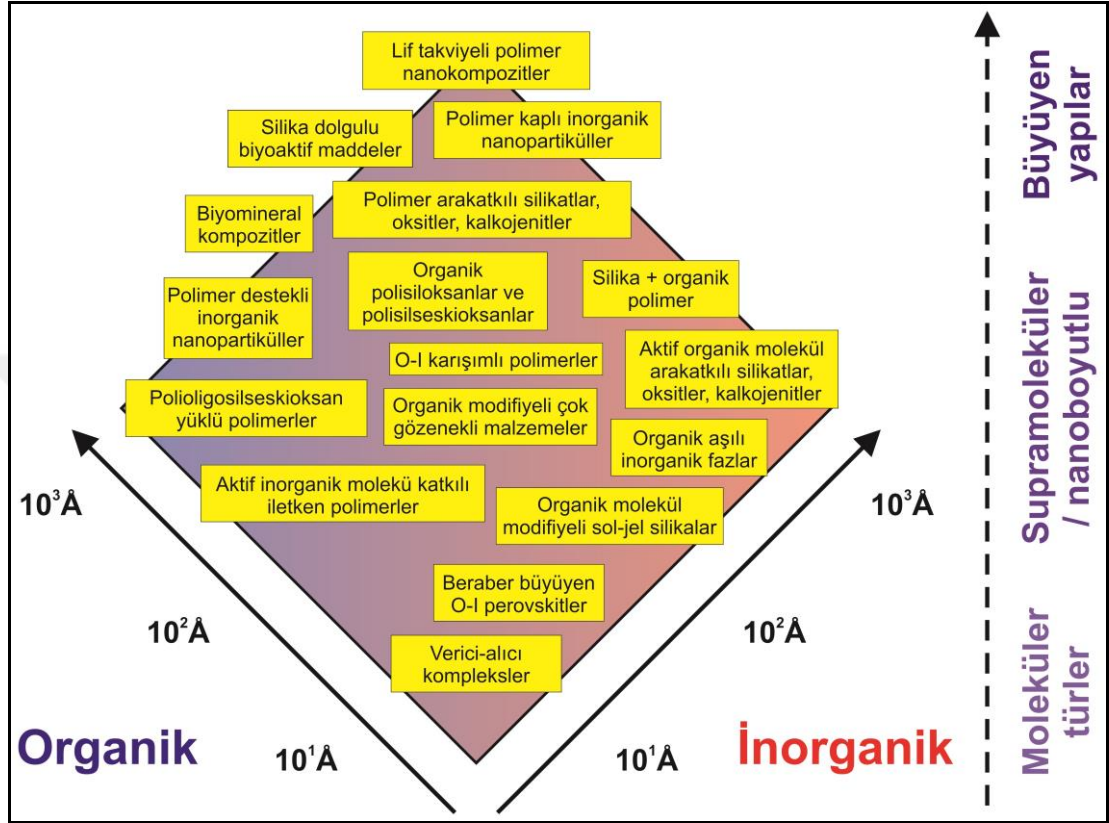


Şekil 1.17 Sol-jel işlemiyle elde edilen kaplamanın adımları (Mahltig ve Textor, 2008'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.3 Hibrid Malzeme

En geniş kapsamlı tanımıyla hibrid malzeme, molekül düzeyde karıştırılmış iki kısımdan oluşan malzemedir. Doğada bulunan hibrid malzemeler genellikle bir organik ve bir inorganik kısımdan meydana gelmektedir (Kickelbick, 2007; 2014). Genel olarak organik-inorganik hibrid malzemeler şeklinde kullanılmaktadır. Hibrid

malzemelerin çeşitliliği oldukça fazladır ve bu çeşitlilik, organik ve inorganik boyuttaki bir alana yayılan hibrid malzemelerin genel tiplerine verilen örnekler ile Şekil 1.18’de görülmektedir (Gómez-Romero ve Sanchez, 2004).



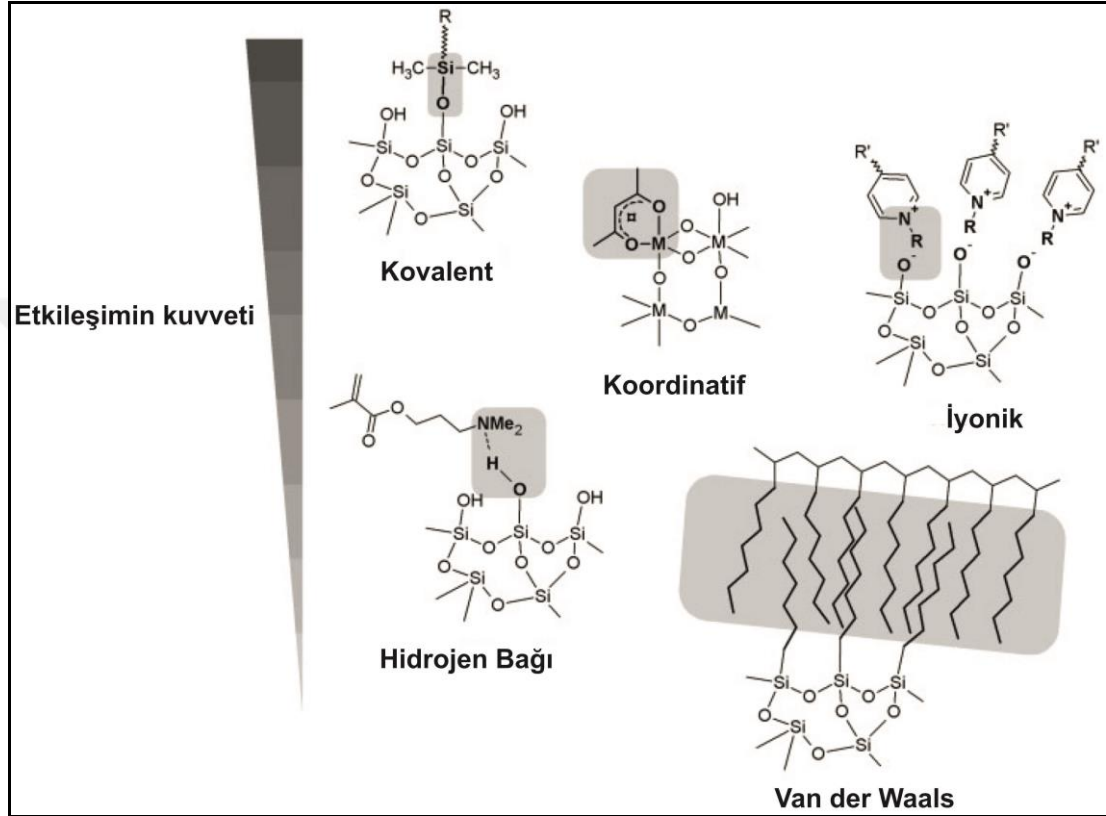
Şekil 1.18 Hibrid malzemelerin çeşitliliği (Gómez-Romero ve Sanchez, 2004’ten yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.3.1 Hibrid Malzemelerin Sınıflandırılması

Organik ve inorganik bileşenler arasındaki Şekil 1.19’da görülen bağlar ve etkileşimlerin yapısına göre hibrid malzemeler iki sınıfa ayrılmaktadır.

Sınıf I hibrid malzemeler organik bileşenin inorganik bileşen içinde gömülü olarak bulunan, organik ve inorganik bileşenler arasında Van der Waals etkileşimi, π - π etkileşimi veya elektrostatik kuvvetler gibi zayıf etkileşimler içeren hibrid malzemelerdir.

Sınıf II hibrid malzemeler organik ve inorganik bileşenler arasında kovalent, iyonik-kovalent veya Lewis asit-baz bağları gibi güçlü kimyasal bağlar içeren hibrid malzemelerdir (Cao, 2004; Gómez-Romero ve Sanchez, 2004; Kickelbick, 2007; Levy ve Zayat, 2015; Pierre, 1998; Turova ve ark., 2002).



Şekil 1.19 Hibrid malzemelerde oluşan tipik etkileşimler ve kuvvetleri (Kickelbick, 2007'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

1.3.2 Hibrid Malzemelerin Sentezlenme Teknikleri

Organik-inorganik hibrid malzemelerin en belirgin avantajı, organik ve inorganik bileşenlerin benzer olmayan özelliklerinin tek bir malzemede birleştirilmesine olanak sağlamasıdır (Tablo 1.3). Organik ve inorganik bileşenlerin olası birçok kombinasyonu ile çeşitli özelliklerde yeni hibrid malzemelerin sentezlenmesi mümkün olmaktadır (Kickelbick, 2007). Hibrid malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan birçok yöntem mevcuttur (Cao, 2004; Gómez-Romero ve Sanchez, 2004; Kickelbick, 2007). Bu tez kapsamında sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

Tablo 1.3 Organik ve inorganik malzemelerin genel özelliklerinin karşılaştırılması (Kickelbick, 2007'den yararlanılarak yeniden hazırlanmıştır).

Özellikler	Organik Malzemeler	İnorganik Malzemeler
Bağ yapısı	Kovalent, van der Waals, H-bağı	İyonik veya iyonik-kovalent
T_g	düşük ($-120^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$)	yüksek ($>>200^{\circ}\text{C}$)
Termal dayanım	düşük ($<350^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$)	yüksek ($>>100^{\circ}\text{C}$)
Yoğunluk	0,9 – 1,6	2,0 – 4,0
Kırılma indisi T_g	1,2 – 1,6	1,15 – 2,7
Mekanik özellikler	elastik plastik esnek (T_g 'ye bağlı)	sert, sağlam, kırılgan
Hidrofobisite	hidrofilik veya hidrofobik	hidrofilik
Geçirgenlik	$\pm$ gaz geçirgenliği	düşük gaz geçirgenliği
Elektronik özellikler	İletkenlere karşı yalıtkan	Yarı iletkenlere karşı yalıtkan
İşlenebilirlik	yüksek (döküm, kalıp, film oluşumu, viskozite kontrolü)	düşük (tozlar) yüksek (sol-jel kaplamaları)

1.3.2.1 Sol-Jel Yöntemiyle Hibrid Malzeme Sentezlenmesi

Sol-jel yöntemi, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında ılımlı tepkime koşulları ve geniş bir çözücü uyumluluğu göstermektedir (Kickelbick, 2007; 2014). Sol-jel yöntemi a) önceden oluşturulmuş organik polimer içerisinde sol-jel işlemiyle inorganik ağ oluşumuna, b) organik polimerizasyonun ve inorganik ağ oluşumunun sol-jel işlemiyle birlikte eşzamanlı gerçekleştirilmesine veya c) sol-jel işlemiyle inorganik ağ oluşuktan sonra organik polimerizasyonun yapılmasına olanak sunar. Hibrid malzeme sentezlenmesinde sıklıkla kullanılan organik ve inorganik bileşikler Tablo 1.4'te verilmiştir (Cao, 2004; Kickelbick, 2007; Pierre, 1998; Turova ve ark., 2002). Oluşan hibrid malzemenin özellikleri, inorganik ve organik bileşen özelliklerinin yanında iki bileşen arasındaki faz morfolojisine ve ara yüzey bölgesine

göre belirlenmektedir. Sol-jel işlemi ve serbest radikal polimerizasyonu gibi tipik bir organik polimerizasyon işleminin farklı tepkime mekanizmaları, tepkimelerin farklı zamanlarda gerçekleşmesine izin vererek malzeme oluşumu için birçok avantaj sağlamaktadır (Kickelbick, 2007). Ancak kinetik kararlılığı bulunan sol-jel işleminde, farklı tepkime kinetikleri nedeniyle faz ayrılması veya bir bileşenin çökmesi gibi sorunlar yaşanabilmektedir. Bu nedenle homojen bir malzeme elde edilmesi için kimyasal parametrelerin iyi şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ayrıca metal alkoksitlerin organik bileşenlerle birleşme zorluğu bulunmaktadır. Bu sorunu gidermek için yaygın olarak asetilaseton, asetilaseton türevleri ve organofosforlu bileşikler gibi düzenleyici multidentat ligandlar kullanılmaktadır (Kickelbick, 2014).

Tablo 1.4 Hibrid malzeme sentezlenmesinde kullanılan organik ve inorganik bileşikler (Cao, 2004, Kickelbick, 2007, Pierre, 1998 ve Turova ve ark., 2002'den yararlanılarak hazırlanmıştır).

Çeşit	İnorganik Bileşik	Organik Bileşik
Sınıf I	Silika (SiO ₂), alüminosilikat	Organik boyarmaddeler (spiropiran, rodamin)
	Silika (SiO ₂), silisyum alkoksitler	Poli(metil metakrilat) (PMMA) Poli(N,N-dimetilakrilamid) (PDMA) Poliokzazolin (POZO) Poli(2-metil-2-oksazolin) (PMOx) Polidimetilsiloksan (PDSM)
Sınıf II	Silika (SiO ₂), silisyum alkoksitler	Poli(metil metakrilat) (PMMA) Hidroksietil metakrilat (HEMA) Polivinil asetat (PVA) Vinilpiridin (VP) Dimetilasetamid (DMA) Polietilen oksit (PEO)

1.4 Önceki Çalışmalar

Tekstil materyallerine sol-jel yöntemiyle güç tutuşurluk etkisinin kazandırılması amacıyla yapılan çalışmalarda yaygın olarak pamuklu kumaşlar (Aksit ve ark., 2016; Alongi ve ark., 2011a; 2011b; 2012b; 2012c; 2012d; 2012e; 2013; 2014; 2015; Alongi ve Malucelli, 2013; Brancatelli ve ark., 2011; Chaple ve Ferg, 2006; Cireli ve ark., 2007; Colleoni ve ark., 2013; Dong ve ark., 2015; El-Shafei ve ark., 2015; Hu ve ark., 2011; Liu ve ark., 2016; Onar ve Mete, 2016; Przybylak ve ark., 2016; Vasiljević ve ark., 2013; 2014; 2015) tercih edilmektedir. Poliester (Alongi ve ark., 2011b), pamuk/poliester karışımı (Alongi ve ark., 2011b; 2012a), pamuk/keten karışımı (Alongi ve Malucelli, 2013), yün (Zhang ve ark., 2015) ve ipek (Zhang ve ark., 2016) kumaşlarla da çalışılmaktadır. Sol-jel işlemiyle tekstil materyallerine güç tutuşurluk özelliğiyle beraber su itici (Przybylak ve ark., 2016), su-yağ itici (Onar ve Mete, 2016; Vasiljević ve ark., 2014), antibakteriyellik (Vasiljević ve ark., 2014; El-Shafei ve ark., 2015) özelliklerinin kazandırıldığı çok fonksiyonlu çalışmalar mümkün olmaktadır. Sol-jel yöntemiyle hibrid yapı elde etmek için yapılan çalışmalar (Alongi ve ark., 2012d; 2012e; Brancatelli ve ark., 2011; Hu ve ark., 2011; Liu ve ark., 2016; Onar ve Mete, 2016; Vasiljević ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2016) giderek artmaktadır. Tekstil materyallerine sol-jel yöntemiyle güç tutuşurluk etkisinin kazandırılması amacıyla yapılan çalışmalar 2006 – 2016 yıllarını kapsayacak şekilde aşağıda anlatılmıştır.

Chapple ve Ferg (2006) sol-jel yöntemiyle pamuklu kumaşlara kazandırılan güç tutuşurluk özelliğine başlatıcı oranlarının etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla (3-glisidoksipropil)metildietoksisilan (GPTS), tetraetilortosilikat (TEOS), diamonyum fosfat, üre, etanol ile su ve ortofosforik asit kullanarak (toplam GPTS ve TEOS miktarı eşit, GPTS/TEOS oranı farklı olacak şekilde) hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları dikey yakma, eğilme ve kopma mukavemeti testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak farklı oranlarda (1/2, 2/1 veya 1/1) GPTS ve TEOS kullanımı pamuklu kumaşların kazandığı güç tutuşurluk özelliğine etki göstermediğini (ağırlıkça %8-10 yanma), ısı işlem süresi arttıkça güç tutuşurluk özelliği azaldığını ve GPTS kullanım miktarı TEOS kullanım miktarına göre arttıkça kumaş sertliğinin arttığını, kopma mukavemetinin düştüğünü bulmuşlardır.

Cireli ve ark. (2007) sol-jel işlemiyle halojen içermeyen fosfor katkılı silisyum esaslı ince filmlerle pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk özelliği kazandırmışlardır. Bu amaçla etanol, hidroklorik asit, tetraetilortosilikat ve güç tutuşurluk etkisi sağlamak için katkı maddesi olarak fosforik asit veya etil diklorfosfat kullanarak hazırladıkları çözeltileri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları DTA-TGA analiziyle ve dikey yakma testiyle değerlendirmişlerdir. Yıkama dayanımını değerlendirmek için işlem görmüş kumaşları 10 kez yıkamışlardır. Sonuç olarak P-katkılı Si esaslı çözeltiler ile sol-jel yöntemine göre işlem gören pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özellik kazandığını ve yıkama sonrası güç tutuşurluk etkisinin kısmen kaybolursa da işlem görmemiş kumaştan daha iyi olduğunu bulmuşlardır.

Hu ve ark. (2011) sol-jel yöntemiyle sentezledikleri fosfor ile modifiye edilmiş siloksan monomerinden pamuklu kumaşlar için organik–inorganik hibrid kaplaması elde etmişlerdir. Bu amaçla DOPO-IPDI-AMEO (DIA) ismini verdikleri monomeri, 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO), tetrahidrofuran, (3-aminopropil)trietoksisilan (AMEO), diklorometan, trietilamin ve izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanarak sentezlemişlerdir. DIA, etanol, su ve hidroklorik asit kullanarak hazırladıkları çözeltileri %18’lik sodyum hidroksit ile muamele ettikleri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve mikro kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak başarılı bir şekilde sentezledikleri modifiye edilmiş organik–inorganik hibrid kaplamasının pamuklu kumaşların termal dayanımını artırdığını bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2011a) sol jel işlemiyle pamuklu kumaşların termal dayanımlarını ve güç tutuşurluk özelliklerini arttırabilmek için başlatıcı/su molar oranı, kurutma şartları gibi işlem parametrelerinin optimizasyonunu amaçlamışlardır. Bu amaçla etanol, su (H_2O), hidroklorik asit (HCl), dibutiltindiasetat, tetrametoksisilan (TMOS) kullanarak TMOS: H_2O oranları farklı olacak şekilde hazırladıkları çözeltileri pamuklu kumaşlara aktarmışlar ve kumaşları farklı sıcaklık ve farklı sürelerde kurutmuşlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve konik kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak en iyi sonucu HCl kullanmadan ve TMOS: H_2O molar oranı 1:1 olacak şekilde $80^{\circ}C$ ’de 15 saat yapılan kurutma işlemi ile elde etmişlerdir.

Alongi ve ark. (2011b) sol jel işlemiyle pamuklu (COT), poliester (PET) ve pamuk-poliester (COT/PET) karışım kumaşların termal dayanımlarını arttırarak kumaşlara güç tutuşurluk özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla etanol, su, hidroklorik asit, dibutylindiasetat ve tetraetilortosilikat kullanarak hazırladıkları çözeltileri kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, konik kalorimetre ve limit oksijen indeksi (LOI) testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak termal dayanımın pamuklu kumaşlar için arttığını, poliester kumaşlar için artmadığını, pamuk-poliester karışım kumaşlar için ise kısmen arttığını ve LOI değerinin yeterince etkili olmadığını (LOI = COT: %22, COT/PET: %23, PET: 22) bulmuşlardır.

Brancatelli ve ark. (2011) pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliğini geliştirmek için Si-P veya Si-P-C bağlarını içeren hibrid yapı oluşturmuşlardır. Bu amaçla (3-aminopropil)trioksilasilan (Si), dietilfosfit (P), melamin reçinesi (C), dimetilbenzen sülfonik asit kullanarak Si-P veya Si-P-C yapısı içeren sol çözeltisini hazırlamışlar ve kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA, DSC analizleriyle ve dikey yakma testiyle değerlendirmişlerdir. Yıkama dayanımını değerlendirmek için kumaşları 10 kez yıkamışlardır. Sonuç olarak yapısında Si-P ve Si-P-C bulunan kumaşların yanmadığı ve C miktarını belirleyen melamin reçinesi kullanım miktarı arttıkça kumaşın termal dayanımının arttığını ve yıkamaya karşı dayanıklı olmadığını bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2012a) tabaka tabaka kaplama kompleks yapısıyla güç tutuşurluk özellik kazandırdıkları poliester/pamuk karışımı kumaşların tutuşma ve yanma davranışlarını incelemişlerdir. Bu amaçla amonyum polifosfat (APP), kitosan, pozitif ve negatif silika nanopartiküllerin sulu süspansiyonu, su ve asetik asit kullanarak poliester/pamuk karışımı kumaşlarda kitosan/APP + silika/silika (iki tabaka, BL) veya silika/silika/kitosan/APP (dört tabaka, QL) kompleks yapılarını 5 veya 10 kat olacak şekilde elde etmişlerdir. Kumaşları TGA analiziyle, dikey yakma ve konik kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak iki tabakanın, dört tabakadan daha iyi güç tutuşurluk etkisi sağladığını ve kat sayısının artmasıyla güç tutuşurluk etkisinin arttığını bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2012b) sol-jel işlemiyle pamuklu kumaşların termal dayanımlarını ve güç tutuşurluk özelliklerini arttırmak amacıyla kullandıkları alkoksisilan başlatıcıların yapısal etkilerini (hidrolize edilebilir grupların sayısı ve tipi, aromatik halkaların varlığı vb.) incelemişlerdir. Bu amaçla başlatıcı olarak tetrametilortosilikat (TMOS), tetraetilortosilikat (TEOS), tetrabutilortosilikat (TBOS), dietoksi(metil)fenilsilan (DEMPHS), trietoksi(etil)silan (TEES), (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES), 1,4-bis(trietoksisilil)benzen (BTESB) ve 1,2-bis(trietoksisilil)etan (bTESE) ile su, etanol, dibütildiasetat (DBTA) kullanarak hazırladıkları sol çözeltileri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve konik kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak başlatıcıların termal dayanıma etkisini $TMOS > bTESB > bTESE > TEOS > TBOS \approx TEES \approx DEMPHS > APTES$ olarak, güç tutuşurluk özelliğine etkisini $bTESB \gg TMOS > TEOS \approx TBOS \approx TEES \approx DEMPHS > bTESE > APTES$ olarak tespit bulmuşlar ve en iyi performansı TMOS, TEOS ve TBOS ile elde etmişlerdir.

Alongi ve ark. (2012c) sol-jel işlemiyle farklı metal alkoksit başlatıcıları kullanarak pamuklu kumaşlar için sentezledikleri inorganik kaplamaların termal, güç tutuşurluk ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla başlatıcı olarak tetraetilortosilikat (SiO_2), tetraetilortotitanat (TiO_2), tetraetilortozirkonat (ZrO_2) ve alüminyum isopropilat (Al_2O_3) ile su, etanol, propanol ve dibütildiasetat kullanarak hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, konik kalorimetre, alev yayılma, LOI, kopma mukavemeti (şerit yöntemi) ve sürtünme mukavemeti (Martindale yöntemi) testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak başlatıcıların termal dayanıma etkisini $TiO_2 > ZrO_2 > SiO_2 > Al_2O_3$, güç tutuşurluğa etkisini konik kalorimetre testiyle $SiO_2 > TiO_2 > ZrO_2 > Al_2O_3$, alev yayılma testiyle $TiO_2 > SiO_2 > ZrO_2 > Al_2O_3$, LOI testiyle $TiO_2 = SiO_2 = Al_2O_3 > ZrO_2$ ve mekanik özelliğe etkisini $SiO_2 > TiO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2$ olarak bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2012d) pamuklu kumaşların termal dayanımını ve güç tutuşurluk özelliğini arttırmak için çok adımlı sol-jel işlemiyle fosfor katkılı silisyum hibrid yapısı sentezlemişlerdir. Bu amaçla dietilfosfatoetiltrioksisilan (DPTS), hidroklorik asit, etanol ve su ile birlikte kondenzasyon katalizörü olarak dibütildiasetat (DBTA)

ekleyerek veya eklemeyerek hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara tek veya çok tabakalı olacak şekilde aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, dikey yakma ve konik kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak tabaka sayısı arttıkça güç tutuşurluk etkisinin arttığını ve aynı tabaka sayısında DBTA kullanımının güç tutuşurluk etkisini azalttığını bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2012e) pamuklu kumaşların termal dayanımını ve güç tutuşurluk özelliğini arttırmak için sol-jel işlemiyle fosfor katkılı silisyum hibrid filmleri sentezlemişlerdir. Bu amaçla, (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES), dietilfosfatoetiltrietoksisilan (DEPTES) ve N,N,N',N',N'',N''-heksakis(metoksimetil)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (MF) kullanarak hazırladıkları çözeltileri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve dikey yakma testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak silisyum içeren APTES, P içeren DEPTES ve N içeren MF ile elde edilen hibrid filmin kömür oluşumunu arttırdığını, uçucu ürünlerin miktarını azalttığını ve bu sayede pamuklu kumaşın termal dayanımını arttırdığını bulmuşlardır.

Alongi ve Malucelli (2013) sol-jel işlemiyle mikro veya nano alümina partikül içeren silisyum kaplamalar ile pamuklu ve pamuk/keten karışımı kumaşların termal dayanımını, güç tutuşurluk özelliğini ve sürtünme mukavemetini arttırmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla tetrametilortosilikat, su, etanol, dibütildiasetat ile birlikte mikro ve nano alümina partikülleri (AM ve AN) ekleyerek (SAM ve SAN) veya eklemeyerek (S) hazırladıkları sol çözeltilerini kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları GA analiziyle, dikey yakma, konik kalorimetre ve sürtünme mukavemeti (Martindale yöntemi) testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak alümina partiküllerin (boyutlarına bakılmaksızın) toplam yanma hızını azalttığını, kömürleşme oluşumunu arttırdığını, sürtünme mukavemetini arttırdığını ve pamuk/keten karışımı kumaşlarda pamuklu kumaşlardan daha fazla etki gösterdiğini bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2013) pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliğini arttırmak için sol-jel işlemiyle elde edilen fosfor ve azot katkılı silisyum kaplamaların sinerji ve aditif etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla dietilfosfatoetiltrietoksisilan (D), hidroklorik asit,

etanol, 1-hidroksietan 1,1-difosfonik asit (P), melamin (M), üre (U) kullanarak hazırladıkları sadece D, P, M veya U içeren ve D ile birlikte P, M veya U içeren sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, dikey yakma ve konik kalorimetre testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak güç tutuşurluk etkisini $DP \gg DM \approx DU \approx D > P \gg M \approx U$ olarak ve güç tutuşurluk etkisinin fosfor katkılı silisyum ile azot katkılı silisyumdan daha yüksek elde edildiğini bulmuşlardır.

Colleoni ve ark. (2013) pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk özellik kazandırmak için sol-jel yöntemine göre hazırladıkları çözeltileri pamuklu kumaşlara çok katmanlı olacak şekilde aktarmışlardır. Bu amaçla TEOS, DBTA, hidroklorik asit ve etanol kullanılarak hazırlanan sol çözeltileri pamuklu kumaşlara çok katmanlı kaplama oluşturacak şekilde aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve dikey yakma testiyle değerlendirmişlerdir. Kumaşların yıkama dayanımlarını incelemişlerdir. Katman sayısının ve TEOS miktarının artmasının termal dayanımı arttırdığını, DBTA'nın etkisinin olmadığını, yıkama dayanımının pamuklu kumaşlardaki katman tabakalarının sayısına değil lif yüzeyine bağlı olduğunu, DBTA varlığında arttığını, DBTA'nın bir önceki kaplamanın uzaklaşmasını önlediğini ve etkili güç tutuşurluk etkisi gözlenmese de, TEOS miktarının artmasının ve DBTA varlığının yıkama sonrasındaki etkiyi önemli ölçüde koruduğunu bulmuşlardır.

Vasiljević ve ark. (2013) selülozik liflere güç tutuşuruk kazandırmak için kullanılan formaldehit içermeyen organik-inorganik hibrid sol-jel başlatıcısı ile konvansiyonel formaldehit içeren organofosfonatı incelemişlerdir. Bu amaçla fosfor ve azot içeren organik bileşiklerle organofonksiyonel hale getirilen trialkoksisilan sol-jel başlatıcısı (SiOP) ve organofosfonat (OP) kullanılmıştır. SiOP, etanol, hidroklorik asit kullanılarak farklı konsantrasyonlarda veya OP, etanol ve fosforik asit kullanılarak hazırladıkları çözeltileri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, dikey yakma, eğilme direnci ve hava geçirgenliği testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak SiOP'nin OP'ye göre daha iyi termal dayanım, güç tutuşurluk sağladığını, her ikisinin de hava geçirgenliğini düşürdüğünü, OP'nin aksine SiOP'nin eğilme direncini arttırarak lif yumuşaklığını azalttığını bulmuşlardır.

Alongi ve ark. (2014) pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliğini arttırmak için kullanılan sol-jel türevli yapılarına saf ve fosfor katkılı silika fazlarının etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla dietilfosfatoetiltrioksisilan (DPTES) veya tetraetilortosilikat (TEOS), hidroklorik asit, etanol ve su ile birlikte sodyum hidroksit ekleyerek veya eklemeyerek hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, dikey yakma ve konik kalorimetre testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak fosfor katkılı silikanın (DPTES) saf silikaya (TEOS) göre daha iyi termal dayanım ve güç tutuşurluk etkisi sağladığını, sodyum hidroksit varlığının bu etkiyi arttırdığını bulmuşlardır.

Vasiljević ve ark. (2014) sol-jel işlemiyle selülozik liflere çok fonksiyonlu su-yağ iticilik, antibakteriyellik ve güç tutuşurluk özelliği kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla başlatıcı/su-yağ itici madde olarak 1H,1H,2H,2H-florooktiltrioksisilan (SiF), başlatıcı/antibakteriyel madde olarak 3-(trimetoksisilil)-propildimetiloktadesil amonyum klorür (SiQ), başlatıcı/güç tutuşur madde olarak P,P-difenil-N-(3-(trimetoksisilil)propil) fosfinik amid (SiP) ve çözücü olarak etanol kullanarak SiF, SiQ ve SiP tek başlarına veya üçlü karışım halinde (SiFQP) hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, temas açısı ölçümüyle, yağ iticilik, antibakteriyellik, dikey yakma, eğilme direnci ve hava geçirgenliği testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak temas açısını tüm çözeltilerle, yağ iticiliği SiF ve SiFQP ile, termal dayanım ve güç tutuşurluğu SiP ve SiFQP ile, antibakteriyelliği SiQ ve SiFQP ile aynı oranda elde etmişler ve eğilme direncini SiF'nin azalttığını, diğerlerinin yükselttiğini ve tüm çözeltilerin hava geçirgenliğini değiştirmediklerini bulmuşlardır.

Dong ve ark. (2015) sol-jel yöntemiyle guanidil ve fosfor içeren polisiloksan güç tutuşur maddesi uyguladıkları pamuklu kumaşların yanma davranışlarını incelemişlerdir. Bu amaçla (3-aminopropil)trioksisilan, disiyandiamit, 2-fosfonobütan-1,2,4-trikarboksilik asit, kalsiyum karbonat, asetik asit, fosfor pentaoksit, üre ve su kullanarak hazırladıkları guanidil ve fosfor içeren polisiloksan çözeltisini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle ve konik

kalorimetre testiyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak termal dayanımı arttırdığını, uçucu ürünlerin oluşumunu azalttığını ve kömür oluşumunu arttırdığını bulmuşlardır.

El-Shafei ve ark. (2015) çevre dostu maddeler kullanarak sol-jel yöntemiyle pamuklu kumaşların güç tutuşurluk ve antibakteriyel özelliklerini arttırmayı amaçlamışlardır. Bu amaçla 1,2,3,4 bütan tetrakarboksilik asit (BTCA), sodyum hipofosfit (SHP), titanyum tetra-izopropoksit (TTIP), kitosan, asetik asit, sodyum hidroksit, aseton, üre, fosforik asit, dimetilformamid (DMF), izopropil alkol ve su kullanarak hazırladıkları BTCA+SHP, BTCA+SHP+kitosan fosfat ve BTCA+SHP+kitosan fosfat+titanyum dioksit çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, limit oksijen indeksi (LOI) ve antibakteriyellik testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak çözeltilerin termal dayanım, güç tutuşurluk ve antibakteriyel özelliklerine etkisini BTCA+SHP > BTCA+SHP+kitosan fosfat > BTCA+SHP+kitosan fosfat+titanyum dioksit olarak bulmuşlardır.

Vasiljević ve ark. (2015) sol-jel yöntemiyle selüloz liflerine güç tutuşur özellikte DOPO-polisilseksioksan kaplaması uygulamışlardır. Bu amaçla güç tutuşur maddesi olarak 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO), başlatıcı olarak viniltrioksisisilan (VTS) ve tetraetoksisisilan (TEOS), radikal başlatıcısı olarak azobisisobutironitril (AIBN) kullanarak 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit-viniltrimetoksisisilan (DOPO-VTS) bileşimini sentezlemişlerdir. DOPO-VTS, etanol ve hidroklorik asit kullanarak hazırladıkları sol çözeltilerini pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, limit oksijen indeksi (LOI), dikey yakma ve konik kalorimetre testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak DOPO-VTS ile LOI değerinin (%23,5), kömür oluşumunun arttığını ve duman salınımının, karbonmonoksit oluşumunun, toplam ısı salınımının azalttığını bulmuşlardır.

Zhang ve ark. (2015) sol-jel işlemiyle yünlü kumaşların güç tutuşurluk ve termal dayanım özelliklerini arttırmak için bor içeren silisyum sollarını uygulamışlardır. Bu amaçla tetraetoksisisilan, borik asit (H_3BO_3), çinko borat ($Zn_3B_2O_6$) ve amonyum borat ($NH_4HB_4O_7$), etanol ve hidroklorik asit kullanarak hazırladıkları sol çözeltileri

pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, limit oksijen indeksi (LOI), dikey yakma, mikro kalorimetre ve duman yoğunluğu testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak bor içeren silika sol çözeltilerin yüksek termal dayanım, iyi güç tutuşurluk etkisi sağladığını, duman oluşumunu önlediğini ve bor içeren güç tutuşur maddelerinin LOI testiyle güç tutuşurluğa etkisini $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ (%29,9) > H_3BO_3 (%29,4) > $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (%29,0) olarak bulmuşlardır.

Onar ve Mete (2016) sol-jel yöntemiyle pamuklu kumaşlara su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özellikleri kazandırmak için organik-inorganik hibrid malzemeler geliştirmişlerdir. Bu amaçla tetraetilortosilikat (TEOS), hekzadesiltrimetoksisilan (HDMS), su, etanol, hidroklorik asit (HCl), guanidin dihidrojen fosfat (GP), Guard AFB, FX8000, üre ve formaldehit kullanarak nanosol çözeltilerini, AC 105, VA 7110, PU 1110 ve FC 9005 ve FX8000 kullanarak kaplama polimerlerini ve Guard NET, Flam PCE-T, Guard AFB, Rucon DPO, Perrustol HEY, FC 9005 ve fosforik asit kullanarak konvansiyonel kaplama polimerlerini hazırlamışlardır. Hazırladıkları nanosol çözeltilerini (F) emdirme, kaplama polimerlerini, nanosol+kaplama polimerlerini (P) ve konvansiyonel kaplama polimerlerini (C) pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları DTA-TGA analiziyle, temas açısı ölçümüyle, yağ iticilik, limit oksijen indeksi (LOI) ve dikey yakma testleriyle değerlendirmişlerdir. Kumaşların yıkama dayanımlarını değerlendirmek için 5 kez yıkamışlardır. Sonuç olarak F ile güç tutuşurluk etkisinin, P ile su-yağ iticilik etkisinin, C ile yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk/su-yağ iticilik etkisinin daha iyi olduğunu ve kaplama polimerleriyle herhangi bir etki sağlanmadığını, ancak kaplama polimerleri (özellikle VA) F ile birlikte kullanıldığında (P) yıkama dayanımı sağladığını bulmuşlardır. Ek olarak üre/formaldehit kullanmanın ve üre/formaldehit kullanmadan GP miktarını arttırmanın yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk/su-yağ iticilik etkisi sağladığını bulmuşlardır.

Liu ve ark. (2016) sol-jel işlemiyle pamuklu kumaşlara uyguladıkları fosfor içeren inorganik-organik hibrid kaplamaların yanıcılığa etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla (3-aminopropil)trietoksisilan, fenilfosfonik diklorür, etanol ve dietil eter kullanarak hazırladıkları di-(trietoksisililpropil)fenilfosfamid hibrid çözeltisini pamuklu

kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, güç dikey yakma ve mikro kalorimetre testleriyle değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak pamuklu kumaşlara uyguladıkları fosfor, azot ve silisyum içeren inorganik-organik hibrid kaplamasının güç tutuşurluk özelliği sağladığını, kömürleşme oluşturarak tutuşma ve yanmayı önlediğini, yanıcı gaz salınımını azalttığını bulmuşlardır.

Przybylak ve ark. (2016) güç tutuşur maddeler ve silisyum bileşikleriyle modifiye ettikleri pamuklu kumaşlara sol-jel işlemiyle su iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerini kazandırmışlardır. Bu amaçla birinci adımda (3-aminopropil)triethoksisilan, guanidin karbonat (G) ve/veya amonyum dihidrojen fosfat (P), melamin (M), ortofosforik asit kullanarak ve ikinci adımda florofonksiyonel polisiloksan (FSx) veya oktafloropentiloksipropiltriethoksisilan (FS), su, asetik asit kullanarak hazırladıkları çözeltileri sırasıyla pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Birinci adımdan sonra ve ikinci adımdan sonra kumaşları temas açısı ölçümüyle, TGA analiziyle, limit oksijen indeksi (LOI), dikey yakma ve mikro kalorimetre testleriyle değerlendirmişlerdir. Kumaşların dayanımlarını değerlendirmek için 5 kez kuru temizleme yapmışlardır. Sonuç olarak P'nin G'den daha fazla güç tutuşurluk etkisi (LOI = P: %71,2; G: %58,1; G/P: %64,6; G/P/M: %71,2) sağladığını, FSx'in FS'den biraz fazla su iticilik etkisi (1° fazla) sağladığını, M'nin güç tutuşurluk etkisini arttırdığını, FSx'in düşürdüğünü, FS'nin etkilemediğini, P'nin su iticilik etkisini biraz arttırdığını, G ve M'nin etkilemediğini, en iyi etkiyi P/FS ve P/FSx ile elde ettiklerini ve işlemin kuru temizlemeye karşı dayanıklı olduğunu bulmuşlardır.

Zhang ve ark. (2016) sol-jel yöntemiyle hazırladıkları bor silika hibrid sol çözeltileriyle ipek kumaşlara yıkamaya karşı dayanıklı güç tutuşur özellik kazandırmışlardır. Bu amaçla tetraethoksisilan, borik asit, etanol, su, hidroklorik asit kullanarak sol çözeltilerini ve 1,2,3,4 bütan tetrakarboksilik asit (BTCA), sodyum hipofosfit, su kullanarak BTCA çözeltilerini hazırlamışlardır. İpek kumaşlara sadece sol çözeltilerini, sadece BTCA çözeltilerini veya her iki çözeltiyi aktarmışlardır. Kumaşları TGA analiziyle, limit oksijen indeksi (LOI), mikro kalorimetre ve duman testleriyle değerlendirmişlerdir. Kumaşları yıkama dayanımlarını değerlendirmek için 30 kez yıkamışlardır. Sonuç olarak ipek kumaşların sol ve/veya BTCA çözeltileriyle

güç tutuşurluk kazandığını, en yüksek güç tutuşurluk etkisinin sol ve BTCA birlikte kullanıldığında sağlandığını (LOI: %32,3), ısı salınımını, ağırlık kaybını ve duman oluşumunu önemli ölçüde azalttığını ve güç tutuşurluk etkisinin yıkamaya karşı dayanıklı olduğunu (LOI: %29,7) bulmuşlardır.

Aksit ve ark. (2016) sol-jel işlemiyle hazırladıkları fosfor (P), azot (N) ve silisyum (Si) içeren sinerjistik etkili nanosoller ile pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk özelliği kazandırmışlardır. Bu amaçla etanol, su, tetraetoksisilan (TEOS) veya (3-aminopropil)trioksisilan (APTES), (3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GPTMS) fosforik asit, guanidin fosfat (GP), üre ve sodyum klorür kullanarak başlatıcı:GPTMS mol oranı 1:1 veya 1:2 olacak şekilde hazırladıkları nanosolleri pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kumaşları limit oksijen indeksi (LOI) ve alev yayılma testleriyle değerlendirmişlerdir. Kumaşların yıkamaya karşı dayanımlarını değerlendirmek için 1 kez yıkama işlemi yapmışlardır. Sonuç olarak P (GP), N (üre, APTES) ve Si (TEOS, APTES, GPTMS) sinerjisiyle pamuklu kumaşlara oldukça yüksek güç tutuşurluk etkisi (LOI: %35,3-40,7) sağlandığını, N miktarının artmasıyla (APTES kullanılmasıyla) ve Si miktarının artmasıyla (GPTMS'nin mol oranının artmasıyla) etkinin arttığını ve güç tutuşurluk etkisinin yıkamaya karşı dayanıklı olmadığını bulmuşlardır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan kumaşların özellikleri Tablo 2.1’de, kimyasal maddelerin özellikleri Tablo 2.2’de ve cihazların özellikleri Tablo 2.3’te verilmiştir.

Tablo 2.1 Kumaş özellikleri.

Lif Türü	Kumaş Tipi	Örgü Tipi	Gördüğü Terbiye İşlemi
Pamuk	Dokuma	Bezayağı	Ağartma
Atkı Sıklığı (tel/cm)	Çözü Sıklığı (tel/cm)	İplik No (Ne)	Kumaş Gramajı (g/m ²)
26	36	30/1	120

Tablo 2.2 Cihaz özellikleri.

Cihaz	Marka	Model
Dikey fular makinesi	Rapid	P-A1
Dikey fular makinesi	Ataç	ATC-F350
Kaplama cihazı	Ataç	ATC-RKL40
Ramöz	Rapid	H-TS-3
Etüv	Nüve	EN 500

Tablo 2.3 Kimyasal maddeler.

İsim	Kısaltma	Molekül Formülü
Etanol	EtOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Su	H_2O	H_2O
Tetraetoksisilan	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
(3-Aminopropil) trietoksisilan	APTES	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
(3-Glisidiloksipropil) trimetoksisilan	GPTMS	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$
3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat	TMSPMA	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Amonyum fosfat	AP	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Diamonyum fosfat	DAP	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Guanidin fosfat	GP	$\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
Üre	-	NH_2CONH_2
Hidroklorik asit	HCl	HCl
Fosfosrik asit	H_3PO_4	H_3PO_4
Sodyum klorür	NaCl	NaCl
Asetilaseton	AA	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
Trietilamin	TEA	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
Tween® 20	-	$\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$
Vinil asetat	VAM	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
Metil metakrilat	MMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
Potasyum persülfat	KPS	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Benzoil peroksit	BPO	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$

Tablo 2.3 Kimyasal maddeler (devamı).

İsim	Görevi	Marka	K ¹ (%)	MA (g/mol)
Etanol	Çözücü	Sigma-Aldrich	≥99,8	46,07
Su		-		18,02
Tetraetoksisilan	Başlatıcı (Precursor)	Sigma-Aldrich	98	208,33
(3-Aminopropil) trietoksisilan		Sigma-Aldrich	≥98	221,37
(3-Glisidiloksipropil) trimetoksisilan	Çapraz Bağlayıcı Madde	Sigma-Aldrich	≥98	248,39
3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat	Bağlayıcı Madde	Sigma-Aldrich	98	248,35
Amonyum fosfat	Güç Tutuşur Madde	Sigma-Aldrich	≥98,5	115,03
Diamonyum fosfat		Sigma-Aldrich	≥98	132,06
Guanidin fosfat		²	98	157,07
Üre	Azot Bileşiği	Sigma-Aldrich	≥98,5	60,06
Hidroklorik asit	Asit Katalizörü	Merck	37	36,46
Fosfosrik asit		Merck	85	98,00
Sodyum klorür	Çözücü Yardımcı Maddesi	Emir Kimya		58,44
Asetilaseton	Şelatlama Maddesi	Merck	≥99	100,12
Trietilamin	Asit Tutucu	Sigma-Aldrich	≥99	101,19
Tween® 20	Dispergator	Merck		1227,72
Vinil asetat	Monomer	Sigma-Aldrich	≥99	86,09
Metil metakrilat		Sigma-Aldrich	99	100,12
Potasyum persülfat	Başlatıcı (Initiator)	Carlo Erba Reagents	≥99	270,33
Benzoil peroksit		Sigma-Aldrich	75	242,23

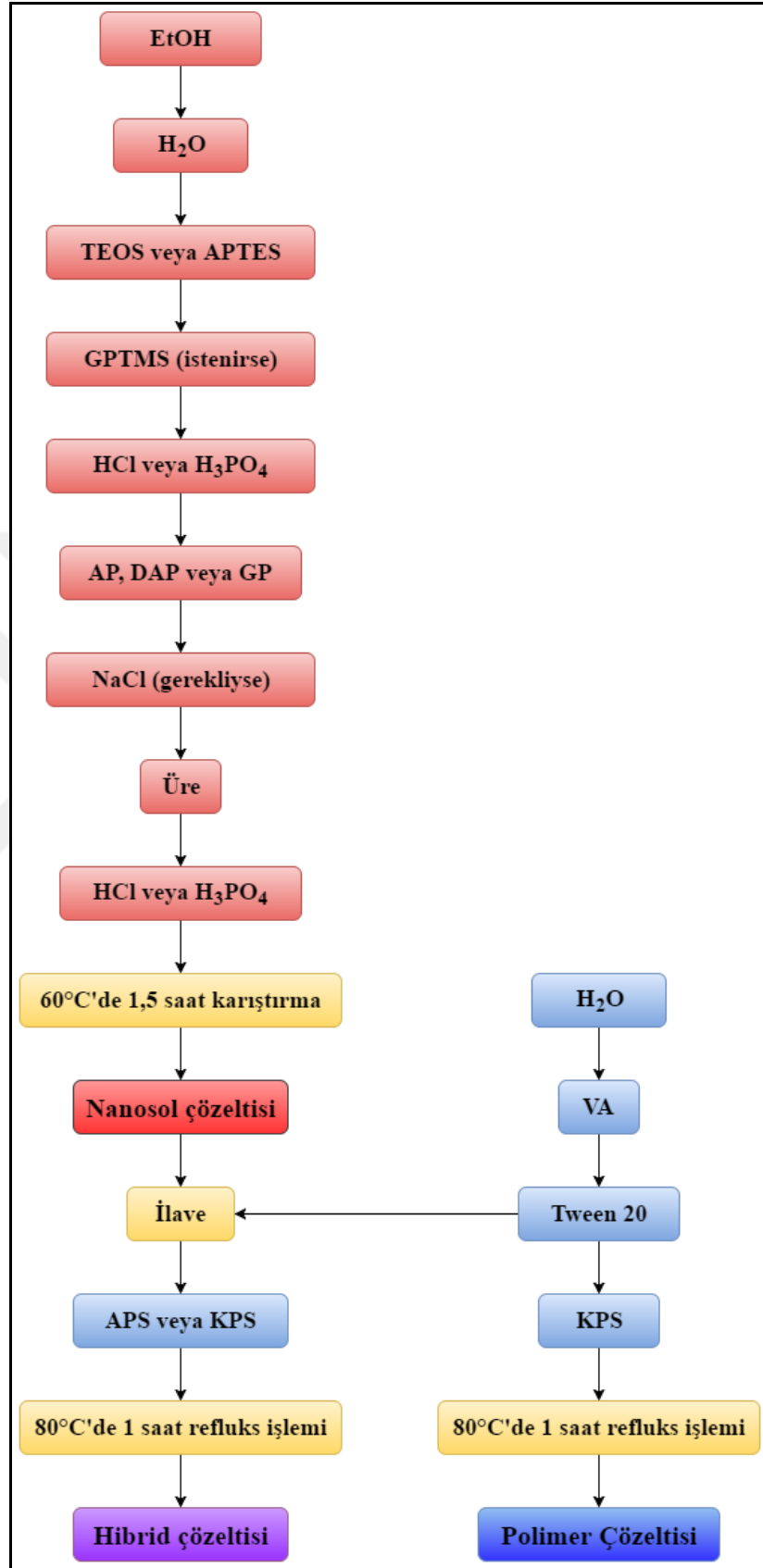
¹ K: Konsantrasyon² GP Setaş Kimya Sanayi A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

2.2 Yöntem

2.2.1 Nanosol ve Hibrid Çözeltilerinin Eldesi

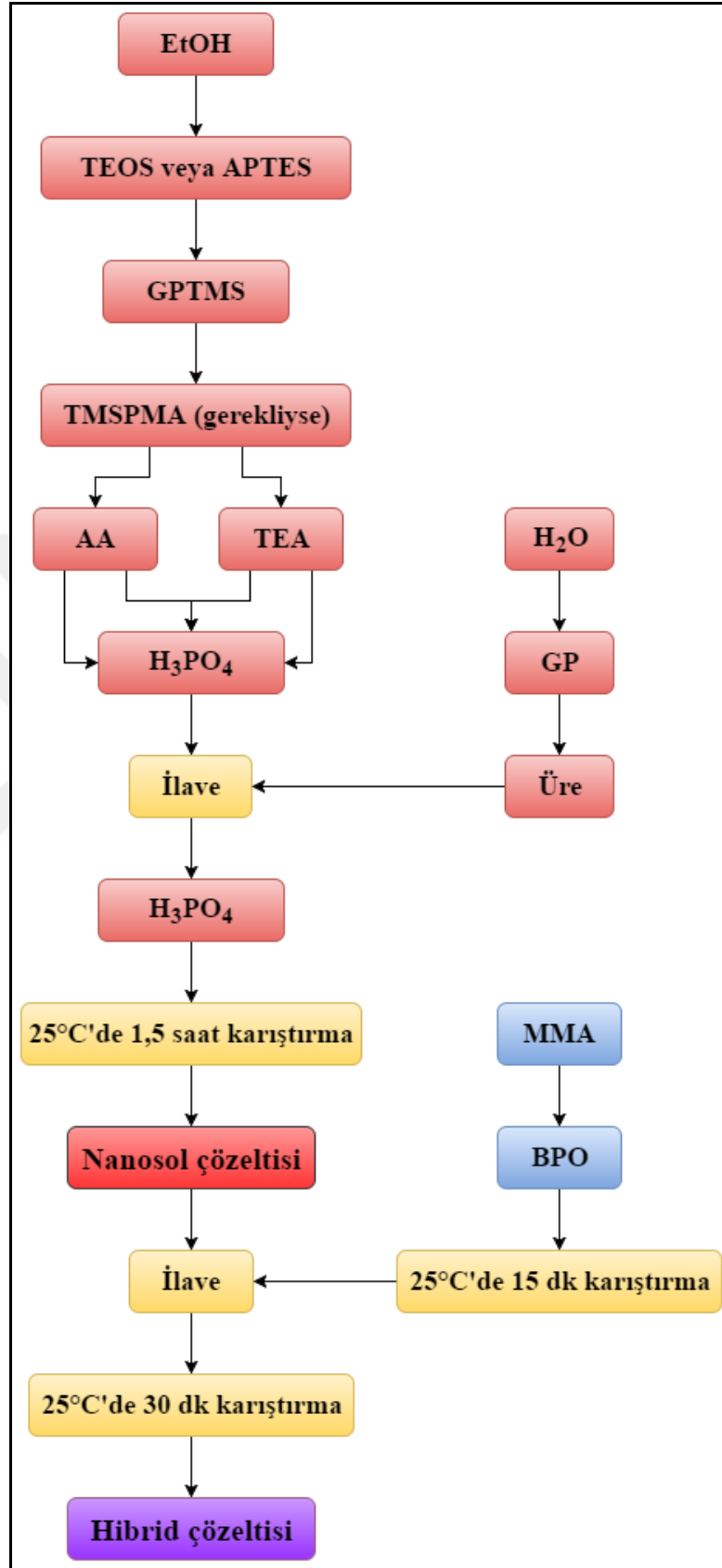
İnorganik bileşen (nanosol çözeltisi) sol-jel yöntemiyle, organik bileşen (polimer çözeltisi) radikal zincir (katılma) polimerizasyonu yöntemiyle ve organik/inorganik hibrid yapı (hibrid çözeltisi) sol-jel işlemiyle inorganik ağ oluştuktan sonra organik polimerizasyonun yapılmasıyla elde edilmiştir. Hibrid çözeltisi monomer olarak VA veya MMA kullanılarak iki farklı şekilde elde edilmiştir. Çözeltilerin elde edilmesi iki tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

Güç tutuşur maddenin doğrudan eklendiği nanosol çözeltilerinin ve VA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesi: EtOH üzerine sırasıyla H₂O, TEOS veya APTES ve GPTMS eklenerek karıştırılmıştır. GPTMS, GP ile çalışıldığında eklenmiştir. HCl veya H₃PO₄ ile pH kontrolü yapılarak asidik hidroliz sağlanmıştır. AP, DAP veya GP eklenmiştir. NaCl ve üre eklenerek karıştırılmıştır. NaCl, AP ve DAP ile çalışıldığında eklenmiştir. HCl veya H₃PO₄ ile pH kontrolü yapılmıştır. Karışım 60°C'de 1,5 saat karıştırılarak nanosol çözeltisi hazırlanmıştır. H₂O üzerine sırasıyla VA, Tween 20 ve KPS eklenmiştir. 80°C'de 1 saat reflüks işlemiyle karıştırılarak polimer çözeltisi hazırlanmıştır. H₂O üzerine sırasıyla VA ve Tween 20 eklenerek karıştırılmıştır. Karışım ve APS sırasıyla nanosol çözeltisine eklenmiştir. 80°C'de 1 saat reflüks işlemiyle karıştırılarak hibrid çözeltisi hazırlanmıştır. Tablo 2.3'te kullanılan kimyasalların görevleri (kullanım amaçları), Tablo 2.4'te hazırlanan nanosol çözeltilerinin reçeteleri (kimyasal maddelerin miktarları), Tablo 2.5'te hazırlanan polimer ve hibrid çözeltilerinin reçeteleri (kimyasal maddelerin miktarları) ve Şekil 2.1'de işlem akışı verilmiştir.



Şekil 2.1 Güç tutuşur maddenin doğrudan eklendiği nanosol çözeltilerinin ve VA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesinin işlem akışı.

Güç tutuşur maddenin dolaylı (çözülerek) eklendiği nanosol çözeltilerinin ve MMA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesi: EtOH üzerine TEOS veya APTES, GPTMS, TMSPMA ve AA ve/veya TEA eklenerek karıştırılmıştır. TMSPMA hibrid çözeltisi hazırlanacaksa eklenmiştir. H_3PO_4 ile pH kontrolü yapılarak asidik hidroliz sağlanmıştır. GP ve üre, H_2O ile çözülerek eklenmiş ve karıştırılmıştır. GP ve ürenin eklenmesi sırasında ve sonrasında H_3PO_4 ile pH kontrolü yapılmıştır. Oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırılarak nanosol çözeltisi hazırlanmıştır. MMA üzerine BPO eklenerek oda sıcaklığında 15 dk karıştırılmıştır. Karışım nanosol çözeltisine eklenmiştir ve oda sıcaklığında 30 dk karıştırılarak hibrid çözeltisi hazırlanmıştır. Tablo 2.3'te kullanılan kimyasalların görevleri (kullanım amaçları), Tablo 2.4'te hazırlanan nanosol çözeltilerinin reçeteleri (kimyasal maddelerin miktarları), Tablo 2.5'te hazırlanan hibrid çözeltilerinin reçeteleri (kimyasal maddelerin miktarları) ve Şekil 2.2'de işlem akışı verilmiştir.



Şekil 2.2 Güç tutuşur maddenin dolaylı (çözülerek) eklendiği nanosol çözeltilerinin ve MMA'nın monomer olarak kullanıldığı hibrid çözeltilerinin eldesinin işlem akışı.

Tablo 2.4 Nanosol çözeltilerinin reçeteleri.

Kimyasal	Birim	Reçete No ^{1,2}														
		A1	A2	D1	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12
EtOH	ml	25	50	50	35	35	35	35	35	35	73	73	73	73	73	73
H ₂ O	ml	17,5	35	35	50	50	50	50	50	50	157	157	157	157	157	157
TEOS	ml	5,5	11	11	11		11		11		22,4	22,4	22,4			
APTES	ml					11		11		11				23,4	23,4	23,4
GPTMS	ml						11	11	22	22	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
AA	ml										10,3		10,3	10,3		10,3
TEA	ml											13,9	13,9		13,9	13,9
HCl	pH	5-5,5	5-5,5													
H ₃ PO ₄	pH			5-5,5	5-5,5	5-5,5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-3,5	3-3,5	3-3,5	3-3,5	3-3,5	3-3,5
AP	gr	3,1	6,2													
DAP	gr			7,12												
GP	gr				8,46	8,46	8,46	8,46	8,46	8,46	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7
NaCl	gr	1,575	3,15	3,15												
Üre	gr	1,11	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	3	3	3	3	3	3

¹ A: Amonyum fosfat, D: Diamonyum fosfat, G: Guanidin fosfat

² Nanosol çözeltileri, reçetelerle iki tekrarlı olacak şekilde elde edilmiştir.

Tablo 2.5 Polimer ve hibrid çözeltilerinin reçeteleri.

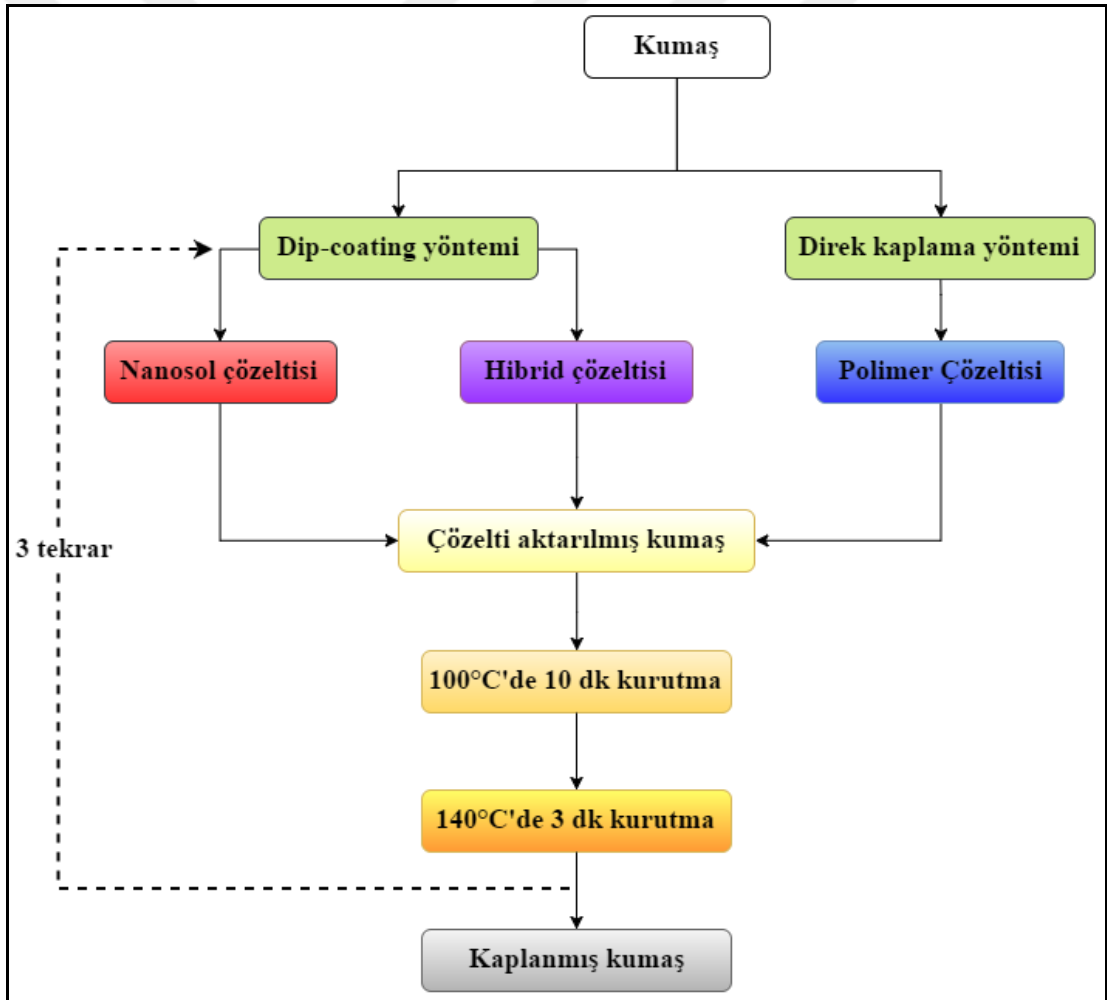
Kimyasal	Birim	Reçete No ^{1,2}								
		P	A3	D2	G13	G14	G15	G16	G17	G18
EtOH	ml		50	50	35	35	35	35	73	73
H ₂ O	ml		35	35	50	50	50	50	157	157
TEOS	ml		11	11	11		11		22,4	
APTES	ml					11		11		23,4
GPTMS	ml						11	11	12,7	12,7
TMSPMA	ml								23,8	23,8
AA	ml								10,3	10,3
HCl	pH		5-5,5							
H ₃ PO ₄	pH			5-5,5	4,5-5	4,5-5	4,5-5	4,5-5	3-3,5	3-3,5
AP	gr		6,2							
DAP	gr			7,12						
GP	gr				8,46	8,46	8,46	8,46	15,7	15,7
NaCl	gr		3,15	3,15						
Üre	gr		2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	3	3
H ₂ O	ml	40	40	40	40	40	40	40		
VA	ml	40	40	40	40	40	40	40		
MMA	ml								32,1	32,1
Tween 20	ml	4	4	4	4	4	4	4		
KPS	gr	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4		
BPO	gr								0,72	0,72

¹ P: Polimer (vinil asetat), A: Amonyum fosfat, D: Diamonyum fosfat, G: Guanidin fosfat

² Polimer ve hibrid çözeltileri, reçetelerle iki tekrarlı olacak şekilde elde edilmiştir.

2.2.2 Nanosol, Polimer ve Hibrid Çözeltilerinin Pamuklu Kumaşlara Aktarılması

Nanosol ve hibrid çözeltileri pamuklu kumaşlara daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemiyle fular makinesinde (Rapid, P-A1 veya Ataç, ATC-F350) %90 AF ve 1,8 kg/cm² veya 1,8 bar basınç ile aktarılmıştır. Polimer çözeltisi direk kaplama yöntemiyle kaplama cihazında aktarılmıştır. Daldırma ile kaplama (dip-coating) ve direk kaplama yapılan kumaşlar 100°C’de etüvde kurutulmuş ve 140°C’de ramözde fikse edilmiştir. Hibrid ve nanosol çözeltileriyle uygulanan kaplama işlemi 3 katmanlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İşlem akışı Şekil 2.3’te verilmiştir. Çözeltilerin pamuklu kumaşlara aktarılması işlemi iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 Kaplama işlem akışı.

2.3 Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemleri

Pamuklu kumaşların karakterizasyonunun değerlendirilmesi amacıyla yapılan analiz ve testlerden önce, numuneler en az 24 saat süreyle standart atmosfer koşullarında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $\%65\pm 2$ bağıl nem) bekletilmiştir.

2.3.1 FTIR-ATR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometresi - Azaltılmış Toplam Reflektans) Analizi

FTIR-ATR analizi, kumaşlarda bulunan fonksiyonel grupların ve bağların durumunu belirlemek amacıyla geçirgenlik (transmittance) modunda $650 - 4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Shimadzu/IR Prestige21 ve MIRacle Diamond ATR cihazlarında işlem görmüş kumaşa ve işlem görmemiş kumaşlara yapılmıştır.

2.3.2 XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) Analizi

XPS analizi, kumaşlarda bulunan elementlerin belirlenmesi amacıyla Thermo Scientific K-Alpha Surface Analysis cihazında işlem görmemiş kumaşa ve işlem görmüş kumaşlara yapılmıştır. XPS analiziyle elementlerin pik değerleri ve atomik oranları elde edilmiştir.

2.3.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizi

SEM analizi, kumaşların yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla 2 kV voltajda 1.000 ve 2.000 X büyütmeyle FEI Quanta 250 FEG cihazında ve 3 kV voltajda 5.000 ve 10.000 X büyütmeyle Philips XL 30S FEG cihazında gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri işlem görmemiş kumaştan, işlem görmüş kumaşlardan, 1 kez yıkanmış kumaşlardan ve 1 kez kuru temizleme işlemi yapılmış kumaşlardan elde edilmiştir.

2.3.4 DTA-TGA (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) Analizi

DTA-TGA analizi, kumaşların termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 10°C/dk. ısınma hızında ve 25-500°C aralığında azot ortamında Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT) cihazında işlem görmüş kumaşa ve işlem görmemiş kumaşlara yapılmıştır.

2.3.5 LOI (Limit Oksijen İndeksi) Testi

ASTM D2863 – 13 standardıyla tanımlanan limit oksijen indeksi (LOI) testi, kumaşların güç tutuşurluk özelliklerini belirlemek amacıyla LOI ölçüm cihazında 50 mm x 140 mm boyutundaki kumaş numunesine yapılmıştır.

2.3.6 Alev Yayılma Testi

TS EN ISO 15025 standardıyla tanımlanan alev yayılma testi, kumaşların güç tutuşurluk özelliklerini belirlemek amacıyla alev yayılma test cihazında dikey yöndeki 160 mm x 200 mm boyutundaki kumaş numunesine, alt kenarının 35 mm yukarisından yüzeyine yatay yönde 10 sn uygulanan alevle gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.7; yüzey yakması, yatay). Test, 3 tekrarlı yapılarak elde edilen verilerin ortalama değerleri sonuç olarak verilmiştir. Alev yayılma testiyle tutuşma durumu, yanma süresi, alevlenme süresi, is boyutu ve alevin yayıldığı alan ile ilgili veriler elde edilmiştir.

2.3.7 Dikey Yakma Testi

ASTM D6413/D6413M – 15 standardıyla tanımlanan dikey yakma testi, kumaşların güç tutuşurluk özelliklerini belirlemek amacıyla dikey yakma cihazında (Govmark, VC-2-X) dikey yöndeki 76 mm x 300 mm boyutundaki kumaş numunesine, alt kenarından dikey yönde 12 sn uygulanan alevle gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.7; kenar yakması, dikey). Test, 3 tekrarlı yapılarak elde edilen verilerin ortalama değerleri sonuç olarak verilmiştir. Dikey yakma testiyle tutuşma durumu, yanma süresi, için için yanma süresi ile ilgili veriler elde edilmiştir.

2.3.8 Yıkama Dayanımının Değerlendirilmesi

İşlem görmüş kumaşlara yıkama dayanımlarını değerlendirmek için TS EN ISO 12138 *Tekstil kumaşlarının alevlenebilirlik deneyinden önce ev ve benzeri yerlerde çamaşır yıkama işlemleri* standardına göre A tipi (yatay tamburlu) çamaşır makinesinde 30°C’de fosfat içermeyen ECE referans deterjanı A (SDC Enterprises Limited) kullanılarak 1 kez yıkama işlemi yapılmıştır. Kumaşlar standart atmosfer koşullarında asılı halde bekletilerek kurutulmuştur. Yıkanmış kumaşlara LOI, alev yayılma, dikey yakma testleri ve SEM analizi yapılmış, yıkama öncesinde ve sonrasında elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2.3.9 Kuru Temizleme Dayanımının Değerlendirilmesi

İşlem görmüş kumaşlara kuru temizleme dayanımlarını değerlendirmek için TS EN ISO 3175-2 *Kumaş ve giyeceklerin ticarî bakım, kuru temizleme ve yağ temizleme işlemleri - Bölüm 2: Tetrakloroetilen kullanılarak temizleme ve bitim işlemleri yapıldığında performansın denenmesi için işlem* standardına göre normal işlem şartlarında 1 kez kuru temizleme işlemi yapılmıştır. Kuru temizleme işlemi yapılmış kumaşlara LOI, alev yayılma, dikey yakma testleri ve SEM analizi yapılmış, yıkama öncesinde ve sonrasında elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

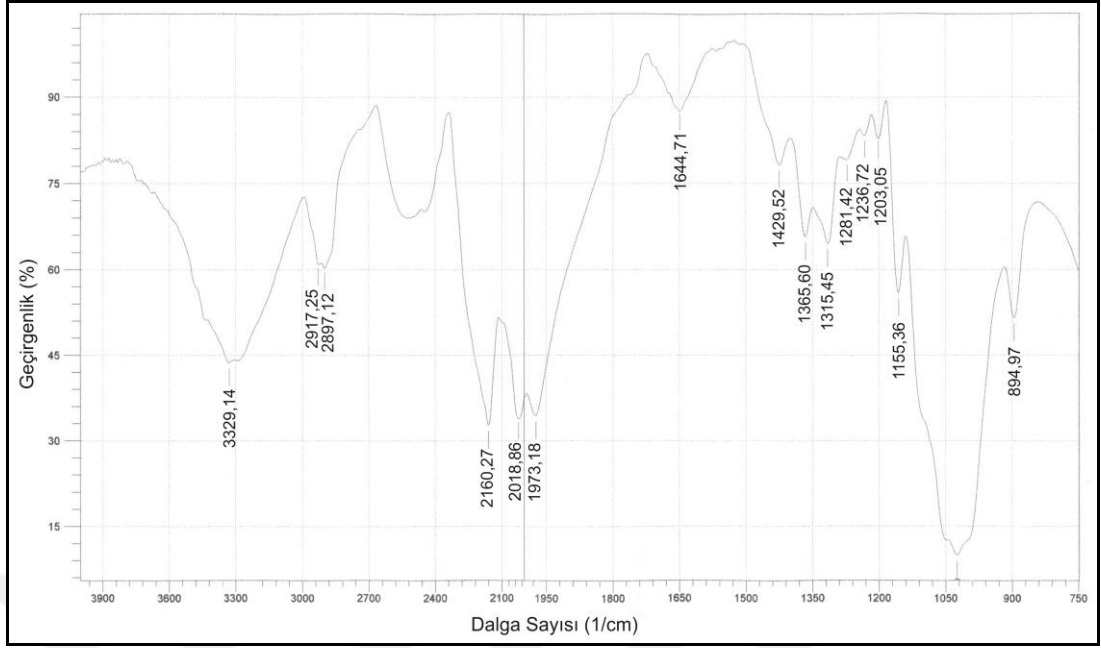
BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

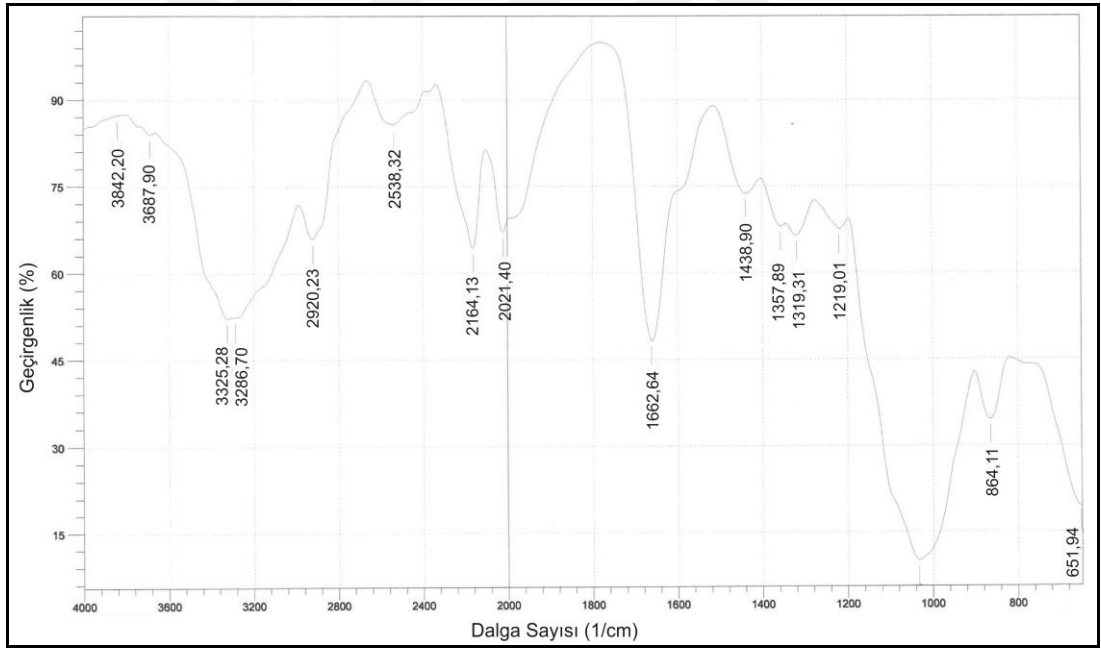
3.1 FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi - Azaltılmış Toplam Reflektans) Analizi

FTIR-ATR analizinin sonuçları Şekil 3.1 – Şekil 3.17’de verilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş kumaşlar için $3339 - 3318 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik selüloz, silisyum bileşikleri (TEOS, APTES ve GPTMS) ve GP için OH gerilimini, $3287 - 3245 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik selüloz ve silisyum bileşikleri için CH_3 (alkil) titreşimini, $2928 - 2897 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik selüloz ve silisyum bileşikleri için CH_2 (alkilen) titreşimini gösteren ve üst üste gelen piklerdir (Alongi ve ark., 2012d; 2012e; Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Bechi ve ark., 2013; Brancatelli ve ark., 2011; Chung ve ark., 2004; Colleoni ve ark., 2013; Gao ve ark., 2005; Lazghab ve ark., 2010; Liu ve ark., 2016; Przybylak ve ark., 2016; Rubio ve ark., 1998; Vasiljević ve ark., 2015; Wang ve ark., 2006; Zuo ve ark., 2010). İşlem görmüş kumaşlarda görülen $3750 - 3740 \text{ cm}^{-1}$ piki silisyum bileşiklerine ait Si-OH gruplarını göstermektedir (Jin ve ark., 2014). $3229 - 3190 \text{ cm}^{-1}$ piki silisyum bileşiklerinin Si-OH grubuna ve azot bileşiklerinin (GP, üre, APTES) N-H (amin, amid) grubuna ait üst üste gelen pikleri ifade etmektedir (Launer, 1987). İşlem görmüş kumaşlarda GP için $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ aralığı NH_2 'nin simetrik ve asimetrik gerilim titreşimini (Suvitha ve Murugakoothan, 2012) ve $3400 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ aralığı P-OH titreşimini (Jin ve ark., 2014) içermektedir. Aynı zamanda bu piklerle üst üste gelen $3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında silisyum bileşikleri için çeşitli CH titreşimleri ve gerilimleri mevcuttur (Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Gao ve ark., 2005; Rubio ve ark., 1998). Fosfor bileşiklerinin (GP) O=P-OH grubu oluşumunu gösteren $1700 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ aralığını içeren karakteristik piki (Hoffmann ve ark., 1979), silisyum bileşiklerinin R_3SiC grubu oluşumunu gösteren $1725 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ aralığını içeren pik (Launer, 1987), azot bileşiklerinin NH_2 gerilim titreşimini gösteren 1669 cm^{-1} piki (Suvitha ve Murugakoothan, 2012) ve C=O (karbonil) grubu oluşumunu gösteren 1664 cm^{-1} piki (Przybylak ve ark., 2016) üst üste gelmektedir ve işlem görmüş kumaşlarda $1670-1656 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Sadece işlem görmemiş kumaştaki 1647 cm^{-1} piki adsorblanmış suyu (Chung ve ark., 2004; Vasiljević ve ark.,

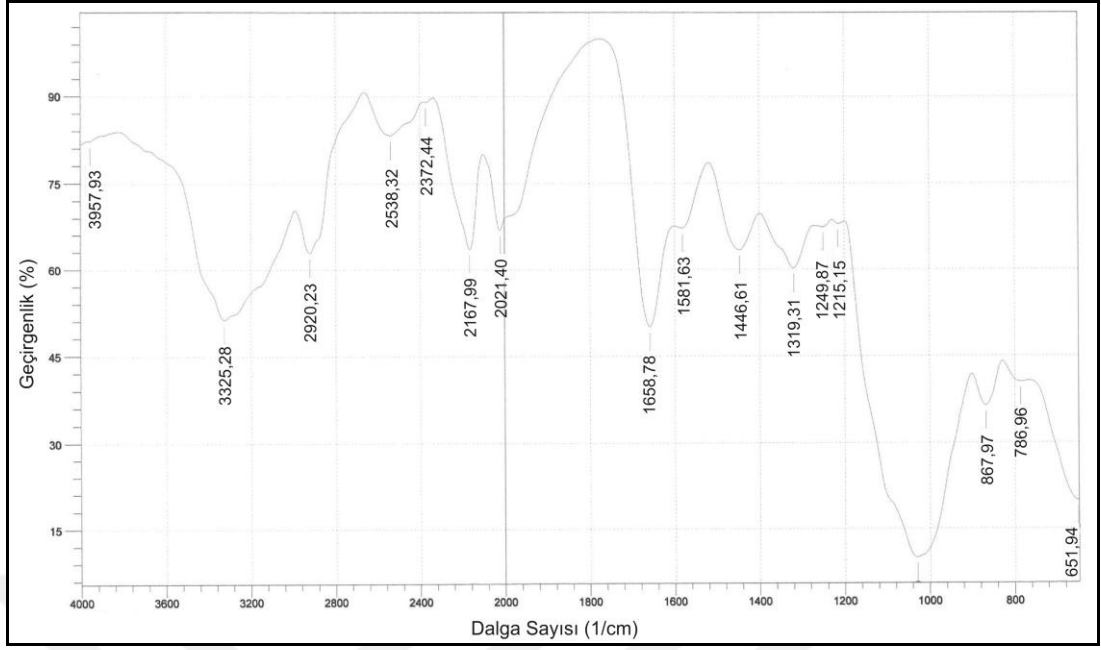
2013; Wang ve ark., 2006) ve 1427 cm^{-1} piki CH dalgalanma titreşimini (Chung ve ark., 2004; Colleoni ve ark., 2013) ifade etmektedir. İşlem görmüş kumaşlarda $1431 - 1452\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pik, silisyum bileşikleri için C=C gerilim titreşimi (Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Vasiljević ve ark., 2015) ve fosfor bileşiklerinin P=O grubu oluşumu (Hoffmann ve ark., 1979) ile ilişkili üst üste gelen piklerdir. Tüm kumaşlarda görülen $1354 - 1368\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik CH simetrik deformasyon titreşimini (Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Chung ve ark., 2004; Rubio ve ark., 1998) göstermektedir. İşlem görmüş kumaşlarda görülen $1313 - 1323\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik C-N gerilim titreşimini (Liu ve ark., 2016; Jin ve ark., 2014) ve $1254 - 1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik fosfor bileşiklerinin karakteristik P=O titreşim gerilimini (Alongi ve ark., 2012d; 2012e; Gao ve ark., 2005; Jin ve ark., 2014; Zuo ve ark., 2010) ifade etmektedir ve üst üste gelen piklerdir. 1215 cm^{-1} noktasında görülen yoğun pik, hem silisyum bileşikleri için Si-O-Si asimetrik gerilimini (Bechi ve ark., 2013; Lazghab ve ark., 2010; Rubio ve ark., 1998) hem de GP için guanidinin C-N titreşimini (Suvitha ve Murugakoothan, 2012) gösteren üst üste gelen piklerdir ve işlem görmüş kumaşlarda $1200 - 1219\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Tüm kumaşlarda görülen yaklaşık 1040 cm^{-1} noktasındaki yoğun pik C-C, C-O ve Si-O-Si titreşimiyle ilişkilidir (Alongi ve ark., 2012e; Bechi ve ark., 2013; Chung ve ark., 2004; Dong ve ark., 2015; Hoffmann ve ark., 1979; Rubio ve ark., 1998). İşlem görmüş kumaşlarda görülen $787 - 752\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik, Si-C gruplarının oluşumunu (Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Alongi ve ark., 2012e; Liu ve ark., 2016; Launer, 1987) ve Si-O-Si asimetrik gerilimini (Al-Oweini ve El-Rassy, 2009; Brancatelli ve ark., 2011; Colleoni ve ark., 2013) ifade etmektedir. İşlem görmüş kumaşlarda görülen 651 cm^{-1} piki, O-P-O titreşimi (Hoffmann ve ark., 1979) ve Si-O titreşimi (Hoffmann ve ark., 1979; Rubio ve ark., 1998) ile ilişkili üst üste gelen piklerdir. P ve Si içeren malzemelerde P ve Si bağı ile ilişkili pikleri tanımlamak, ilgili piklerin üst üste gelmesi nedeniyle oldukça zordur (Hoffmann ve ark., 1979). Bu durumla pamuklu kumaşlara yapılan FTIR-ATR analizlerinin sonuçlarında karşılaşılmıştır.



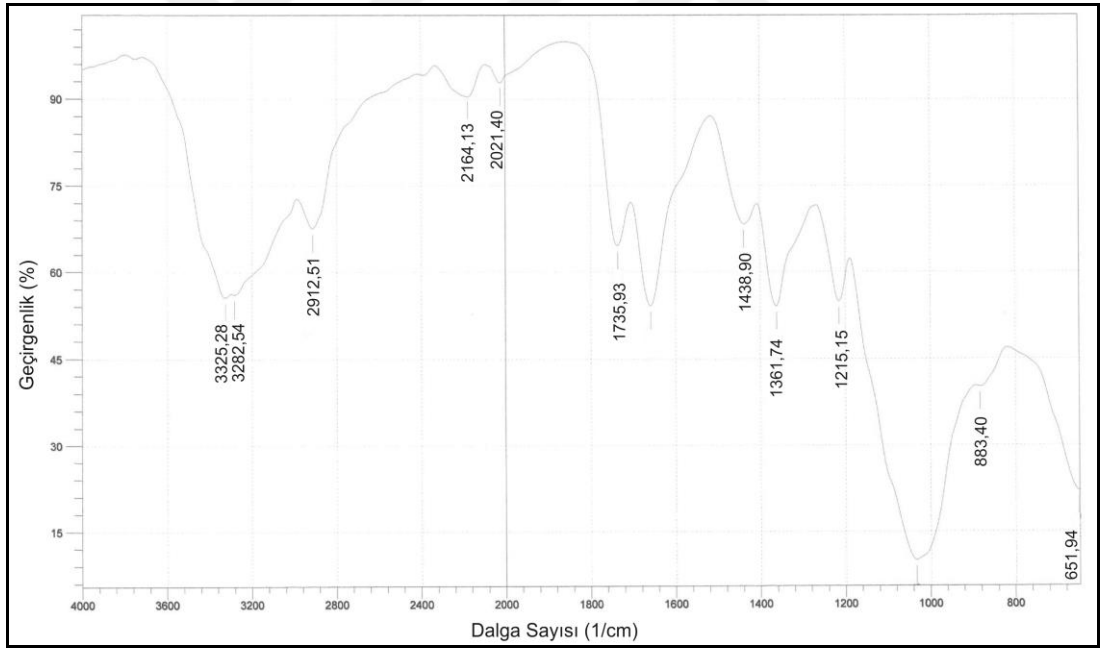
Şekil 3.1 İşlem görmemiş kumaşın FTIR-ATR grafiği.



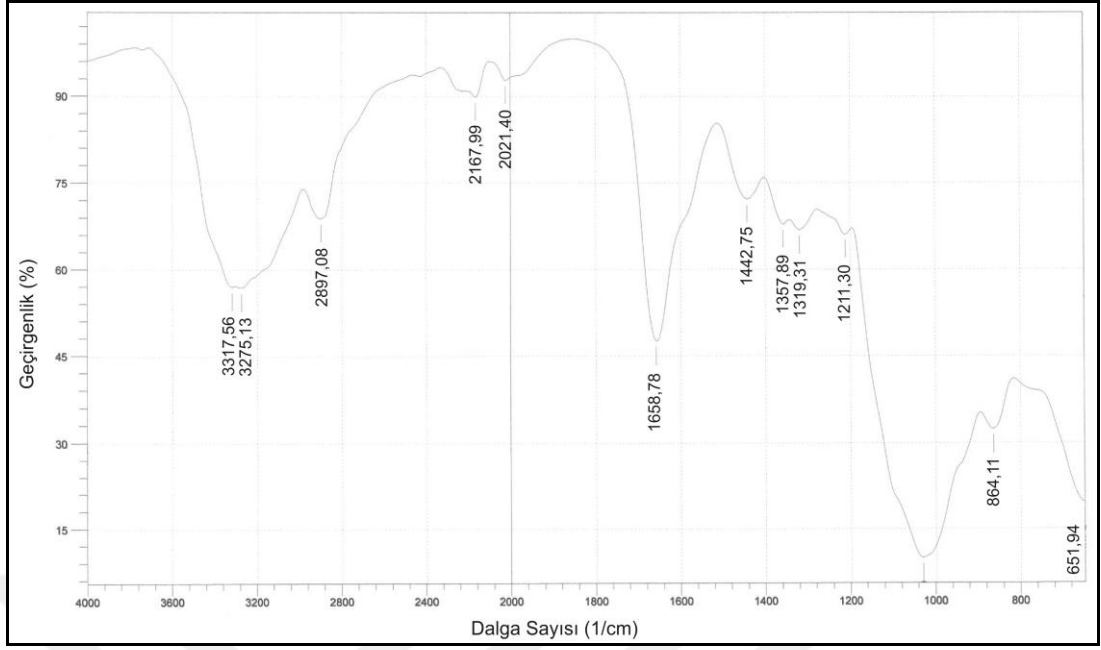
Şekil 3.2 G1'in FTIR-ATR grafiği.



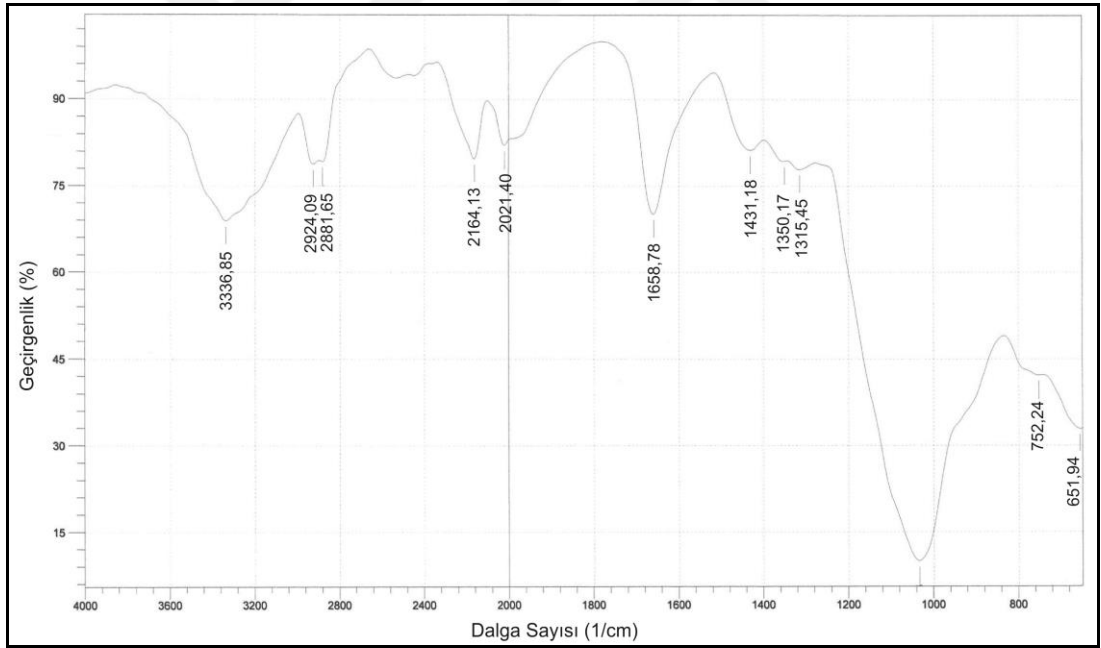
Şekil 3.3 G2'nin FTIR-ATR grafiği.



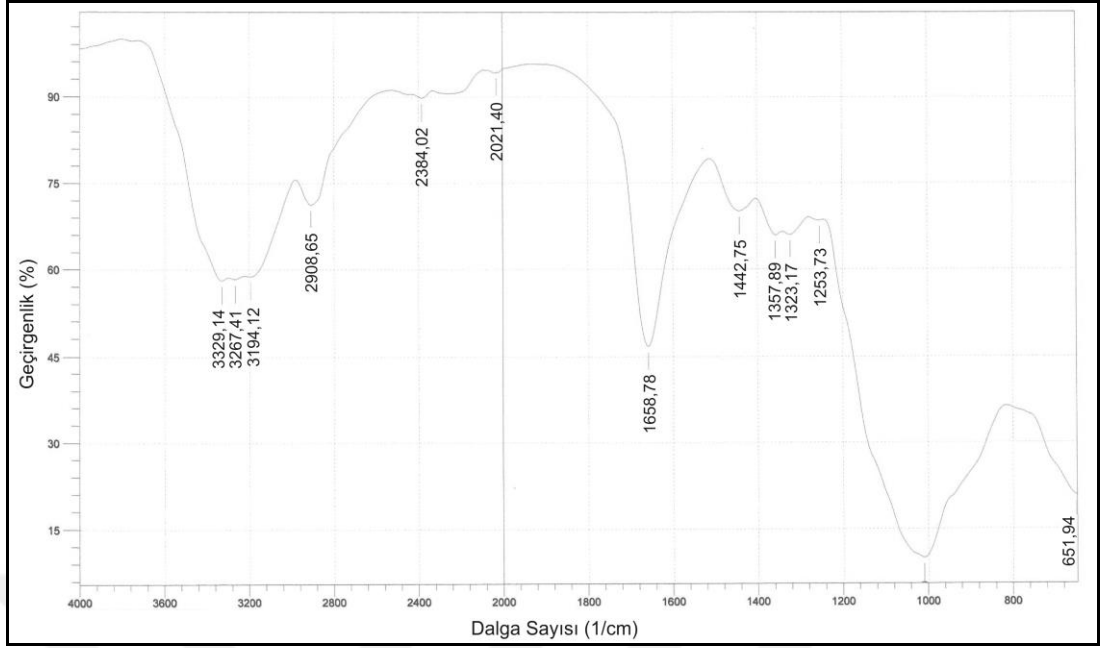
Şekil 3.4 G3'ün FTIR-ATR grafiği.



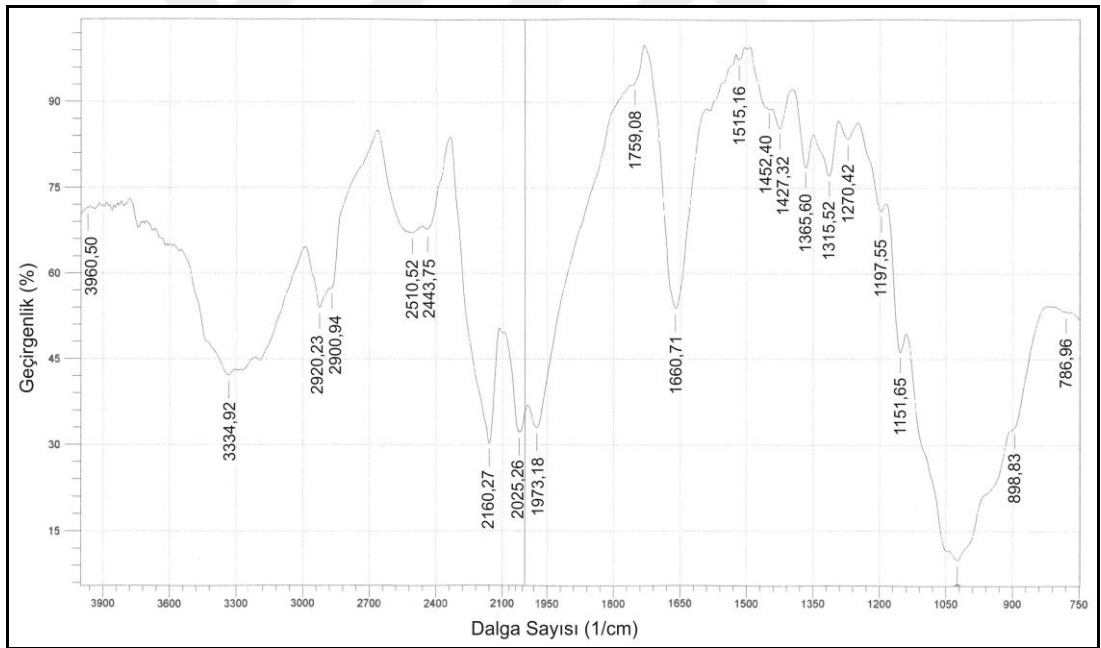
Şekil 3.5 G4'ün FTIR-ATR grafiği.



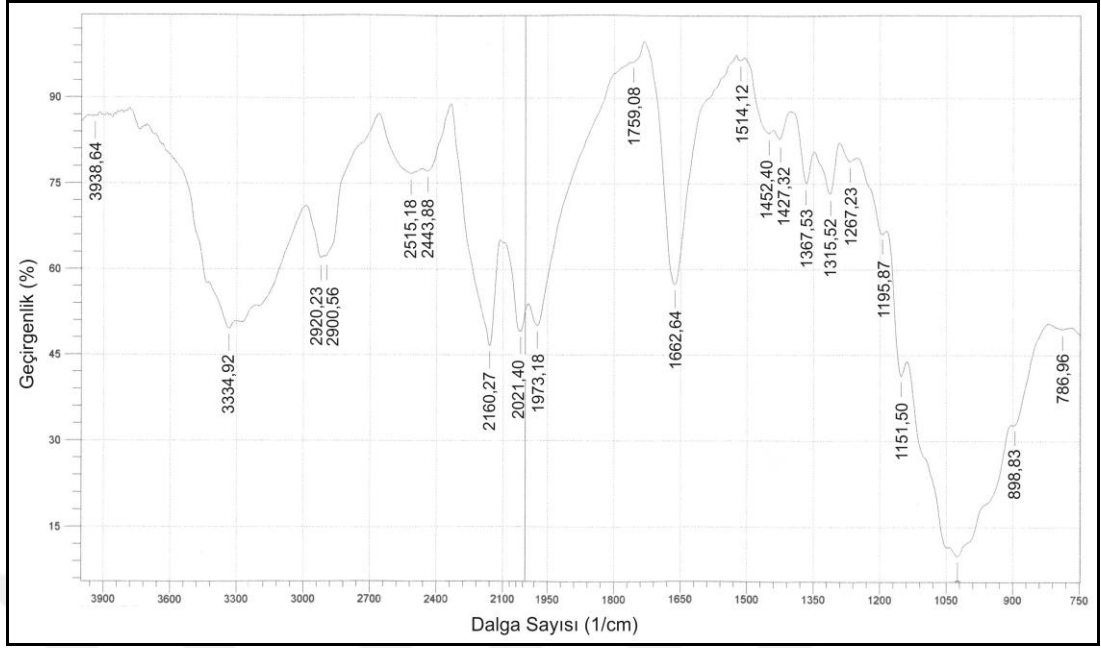
Şekil 3.6 G5'in FTIR-ATR grafiği.



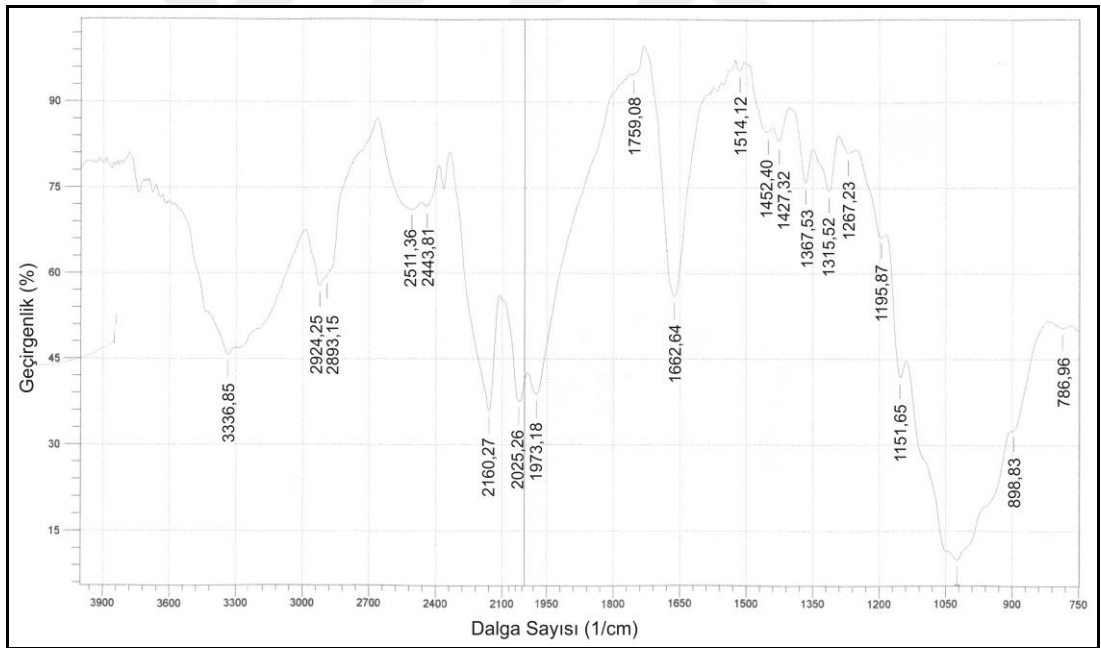
Şekil 3.7 G6'nın FTIR-ATR grafiği.



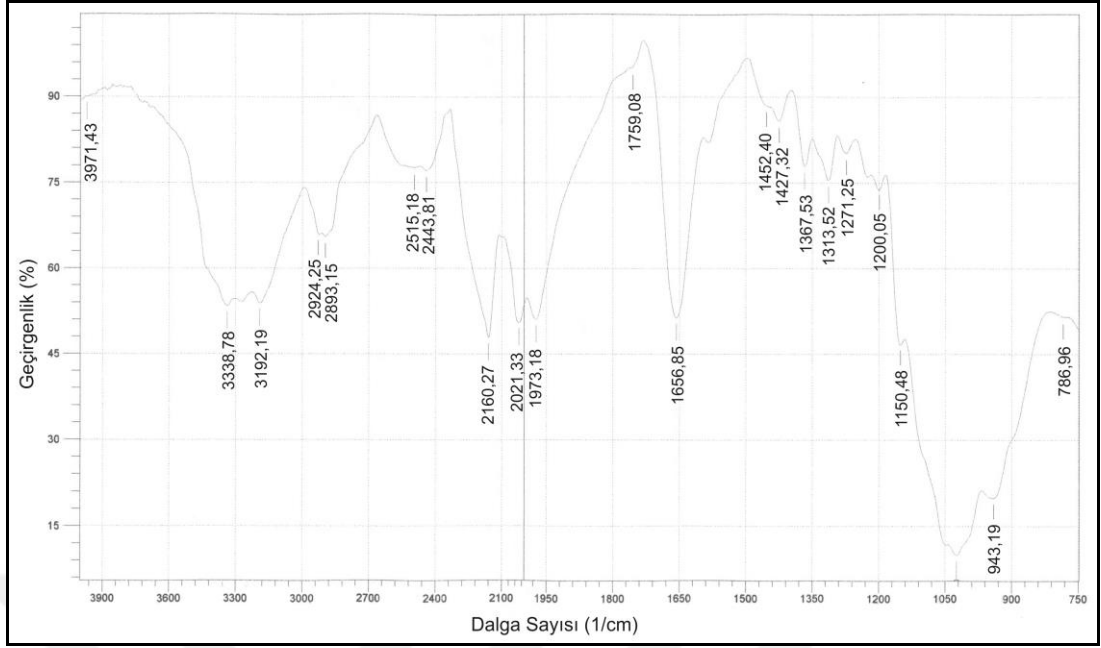
Şekil 3.8 G7'nin FTIR-ATR grafiği.



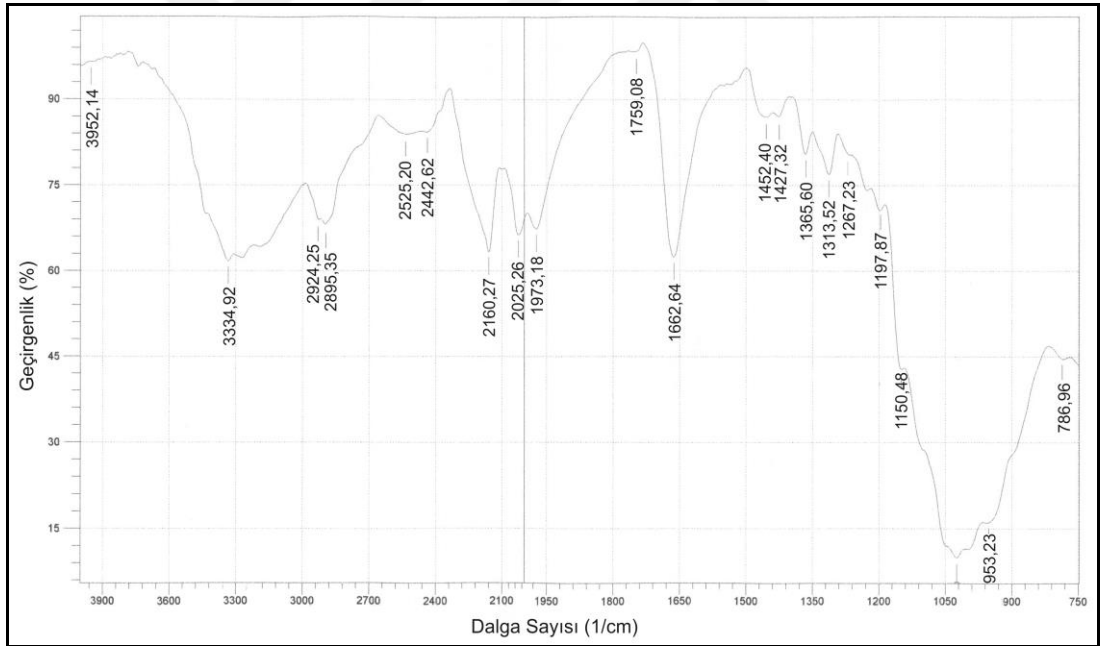
Şekil 3.9 G8'in FTIR-ATR grafiği.



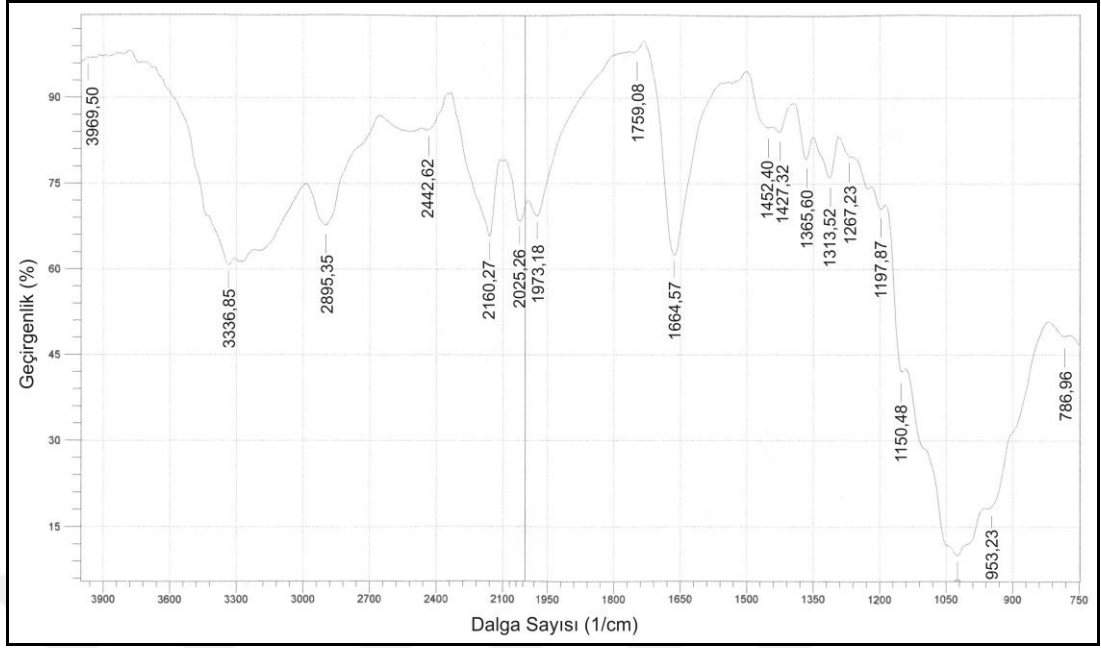
Şekil 3.10 G9'un FTIR-ATR grafiği.



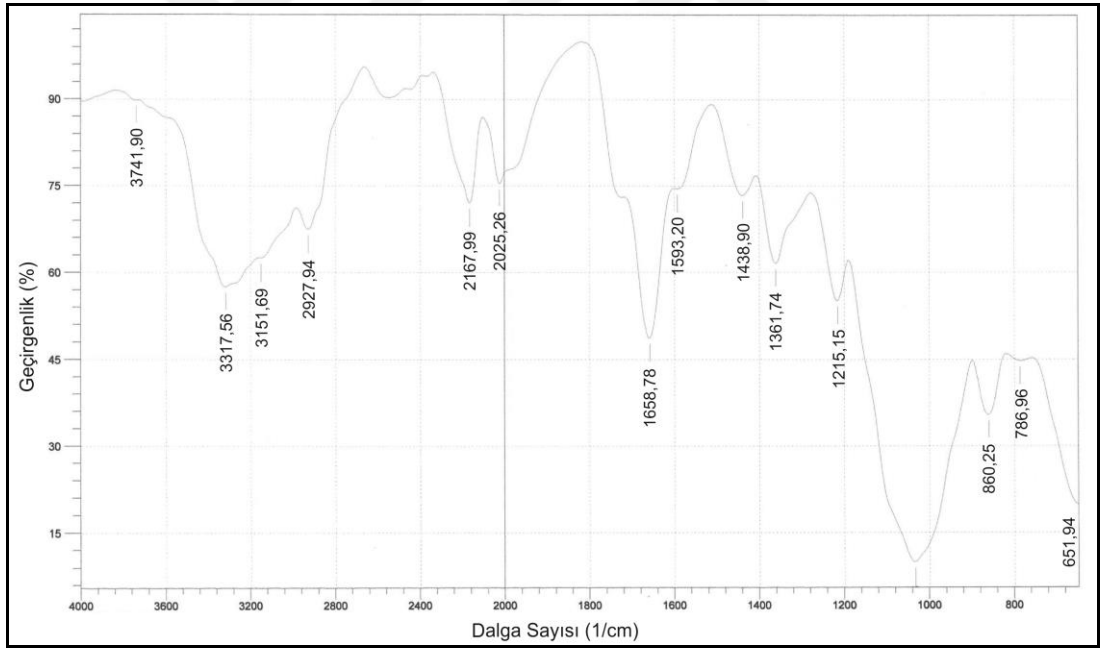
Şekil 3.11 G10'un FTIR-ATR grafiği.



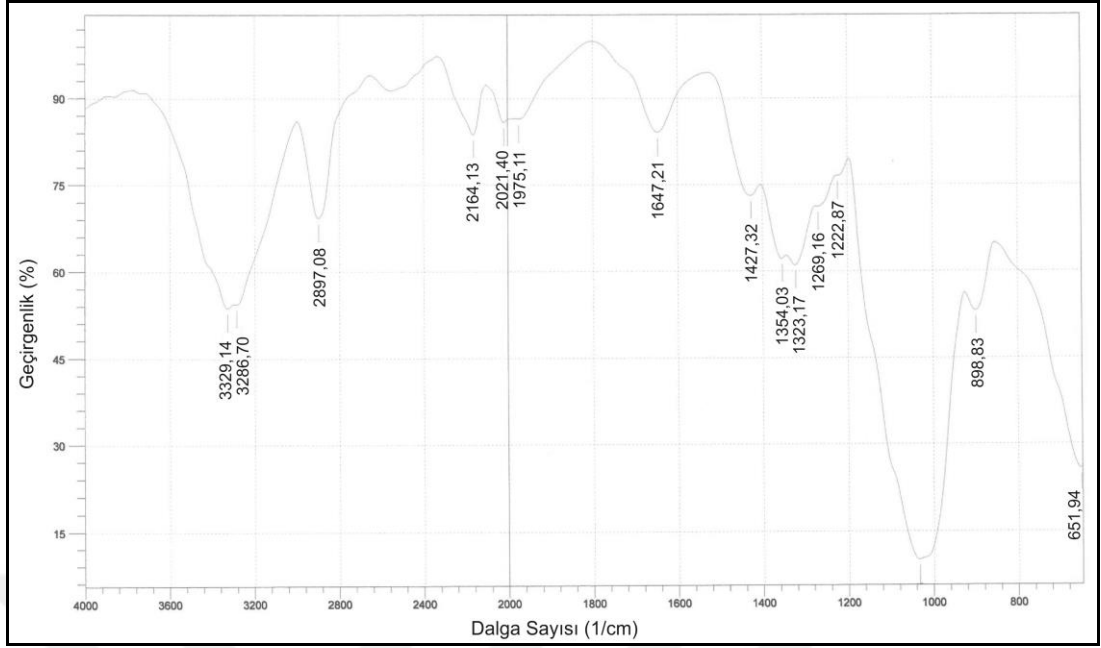
Şekil 3.12 G11'in FTIR-ATR grafiği.



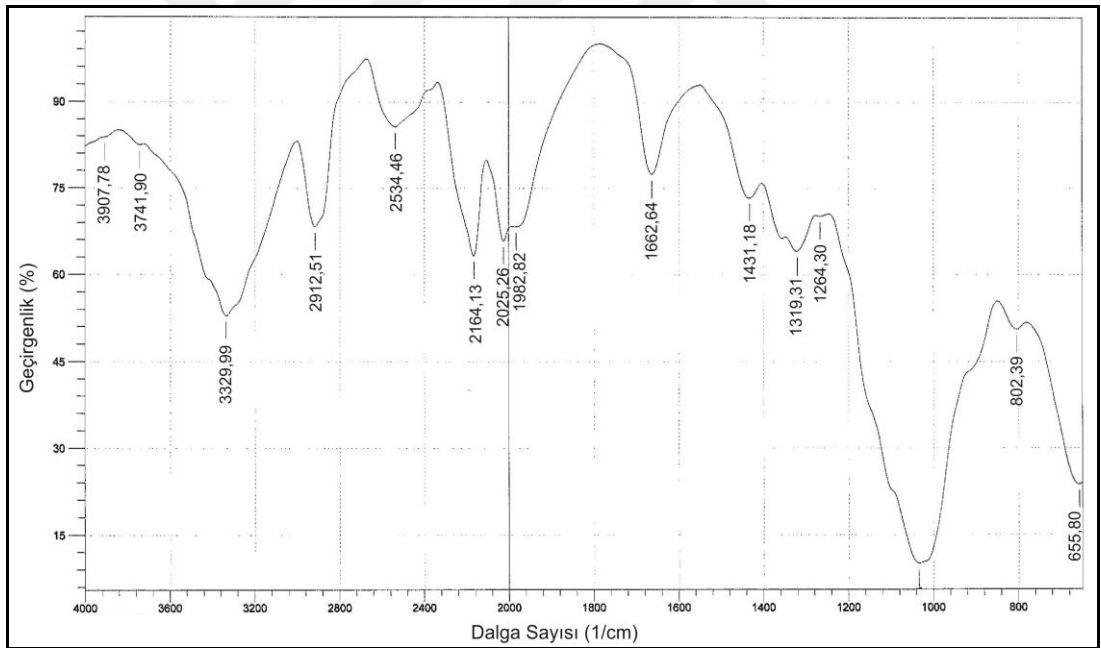
Şekil 3.13 G12'nin FTIR-ATR grafiği.



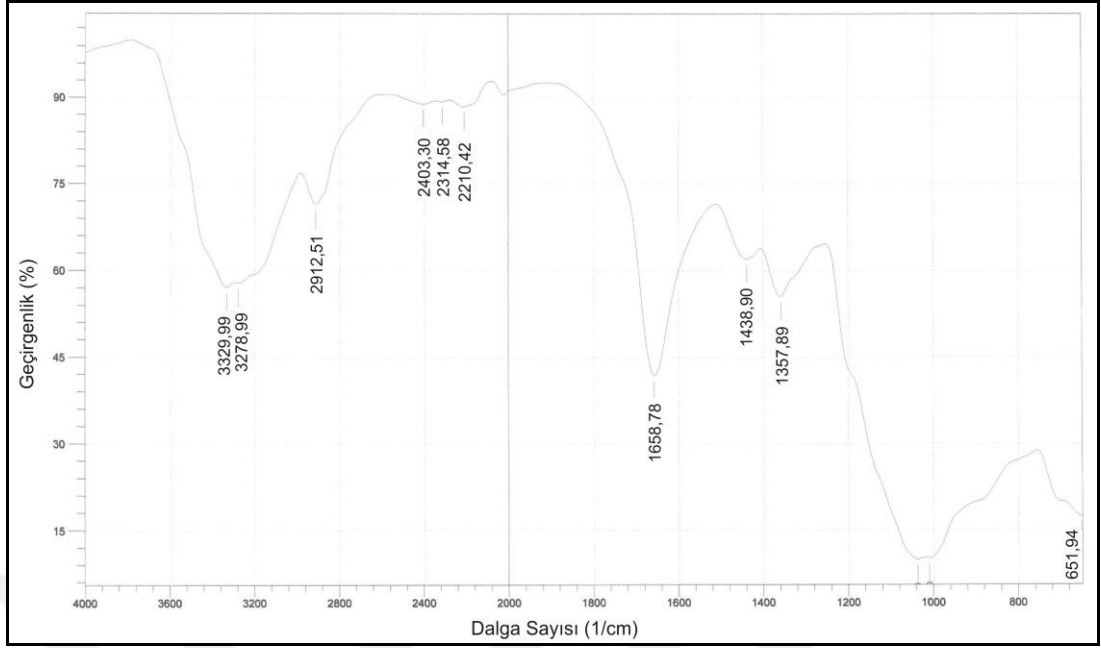
Şekil 3.14 G13'ün FTIR-ATR grafiği.



Şekil 3.15 G14'ün FTIR-ATR grafiği.



Şekil 3.16 G15'in FTIR-ATR grafiği.

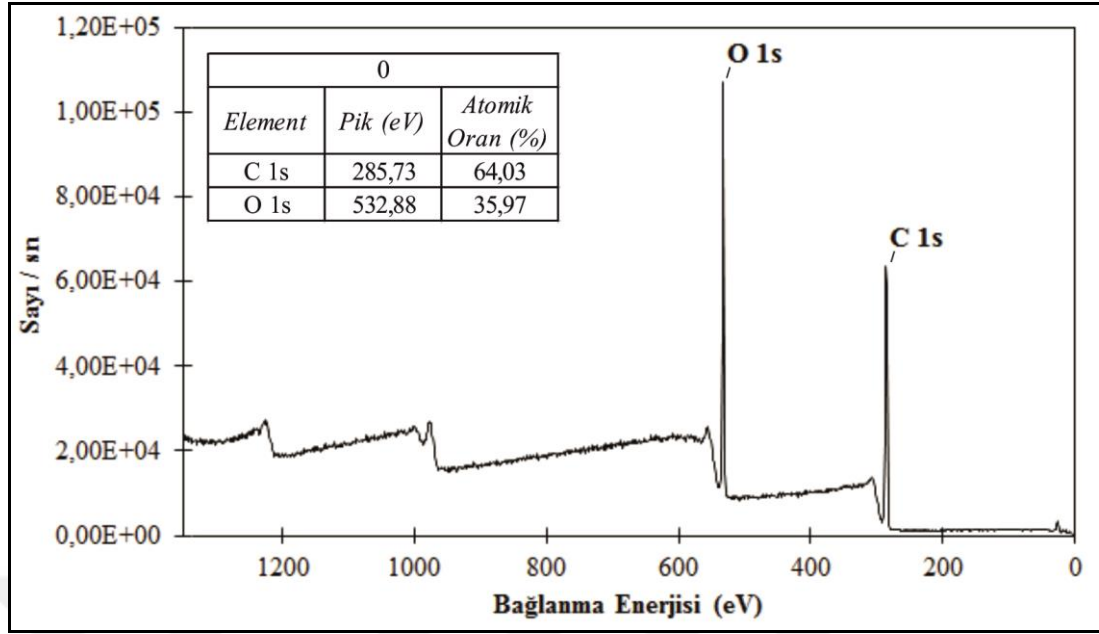


Şekil 3.17 G16'nın FTIR-ATR grafiği.

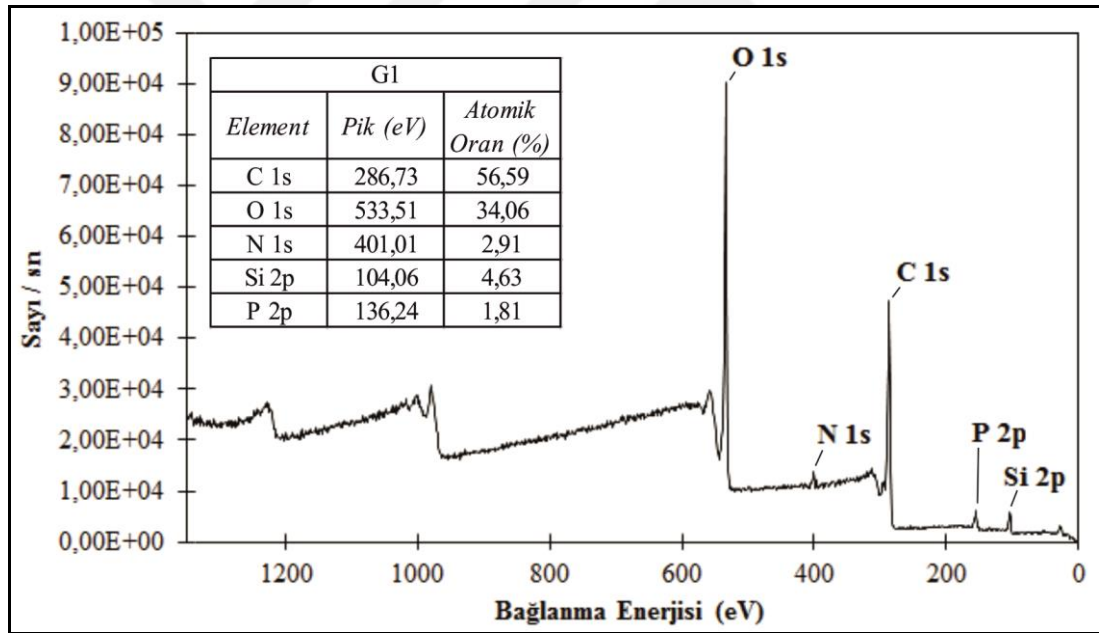
3.2 XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) Analizi

XPS analizinin sonuçları Şekil 3.18 – Şekil 3.28’de verilmiştir. İşlem görmemiş kumaş (0) selüloz yapısı nedeniyle %64 C ve %36 O içermektedir. G1, G2, G5, G6-G13 başta selüloz kaynaklı olmak üzere %35-59 C ve %27-36 O içerirken, 0’dan farklı olarak %2-4 N, %3-20 Si ve %1-6 P içermektedir.

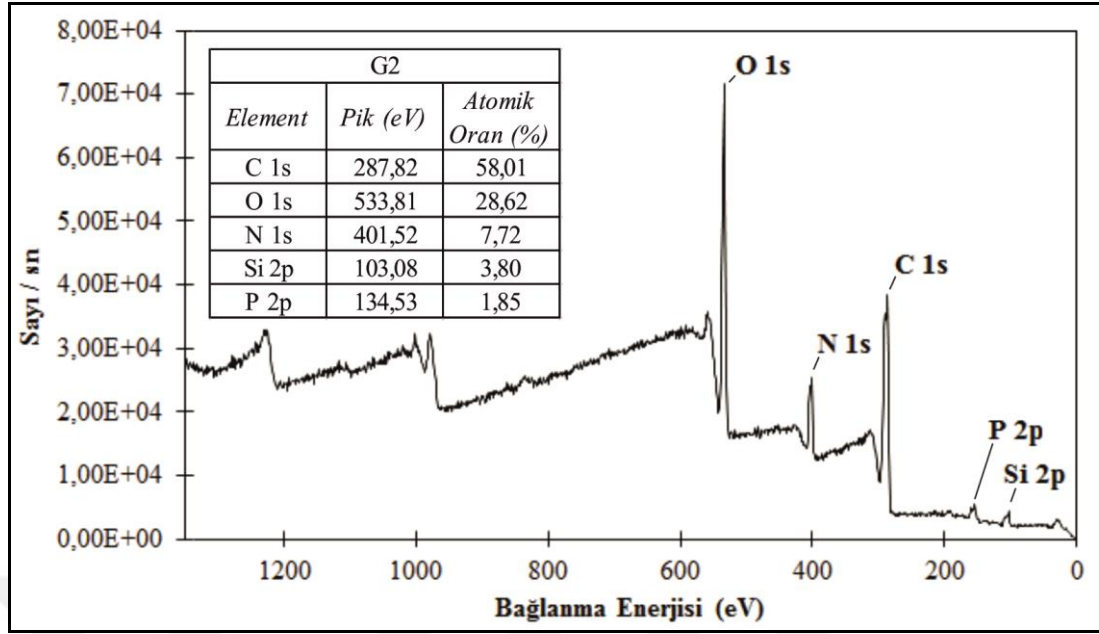
G1 ve G2’de eşit miktarda P, APTES etkisiyle G1’de G2’den 2,6 kat daha fazla N ve TEOS etkisiyle G2’de G1’den 1,2 kat daha fazla Si bulunmuştur. Nanosol çözeltileriyle (G1, G2) hibrid çözeltilerinden (G13) daha fazla P, Si ve N miktarı elde edilirken, GPTMS kullanımıyla (G5) Si miktarı arttırılmıştır. APTES (G10, G11, G12) ile TEOS’a (G7, G8, G9) göre 1,2-1,3 kat daha fazla N, 1,2-2 kat daha fazla P ve 3-5 kat daha az Si miktarı tespit edilmiştir. APTES N, TEOS Si, GP ve H₃PO₄ P miktarında doğrudan etki göstermiştir. G7 ve G10’da N, Si ve P miktarı AA etkisiyle daha düşük olurken, G8 ve G11’de N miktarı TEA etkisiyle daha yüksek olmuştur. G12’de N, Si ve P miktarı G10 ile G11 arasında elde edilmiştir. G9’da N ve P miktarı G7 ve G8 değerlerine yakınken, Si miktarı oldukça yüksek bulunmuştur.



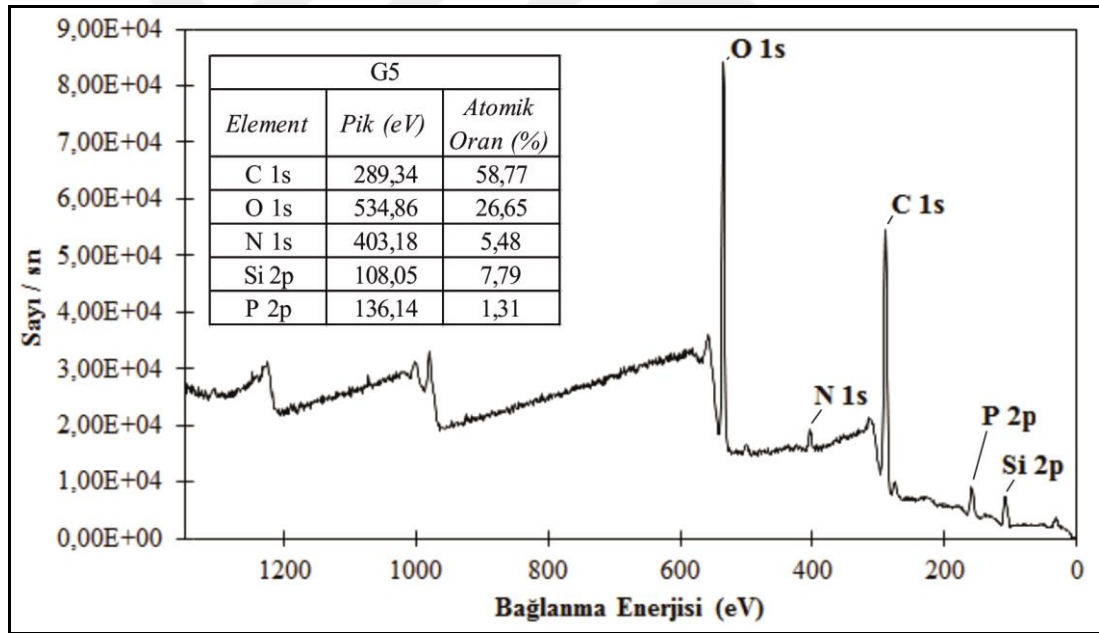
Şekil 3.18 İşlem görmemiş kumaşın (0) XPS grafiği.



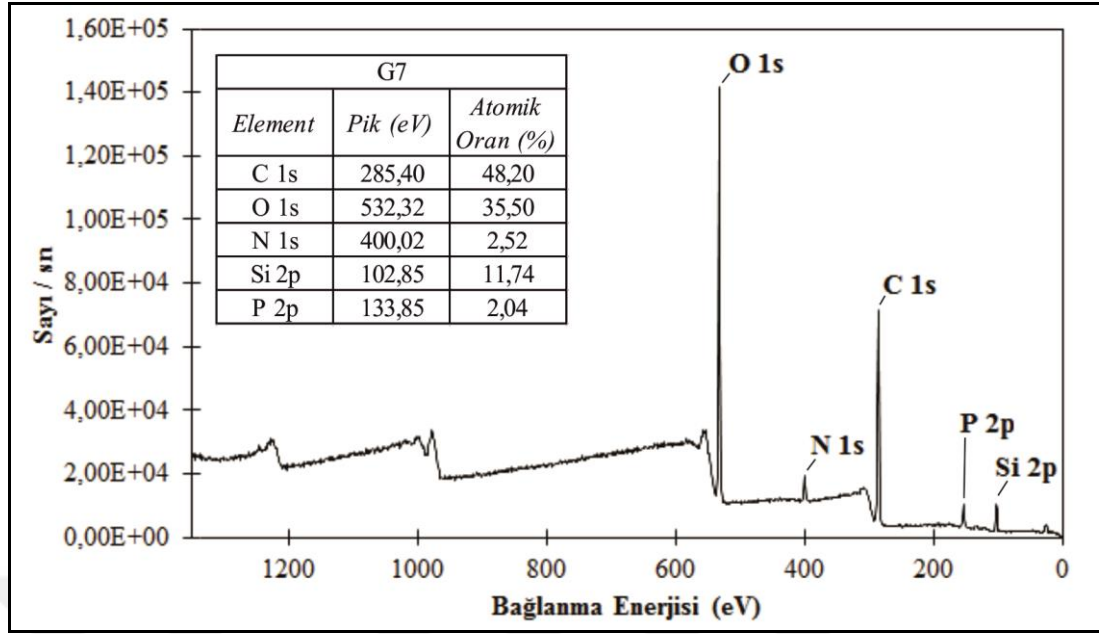
Şekil 3.19 G1'in XPS grafiği.



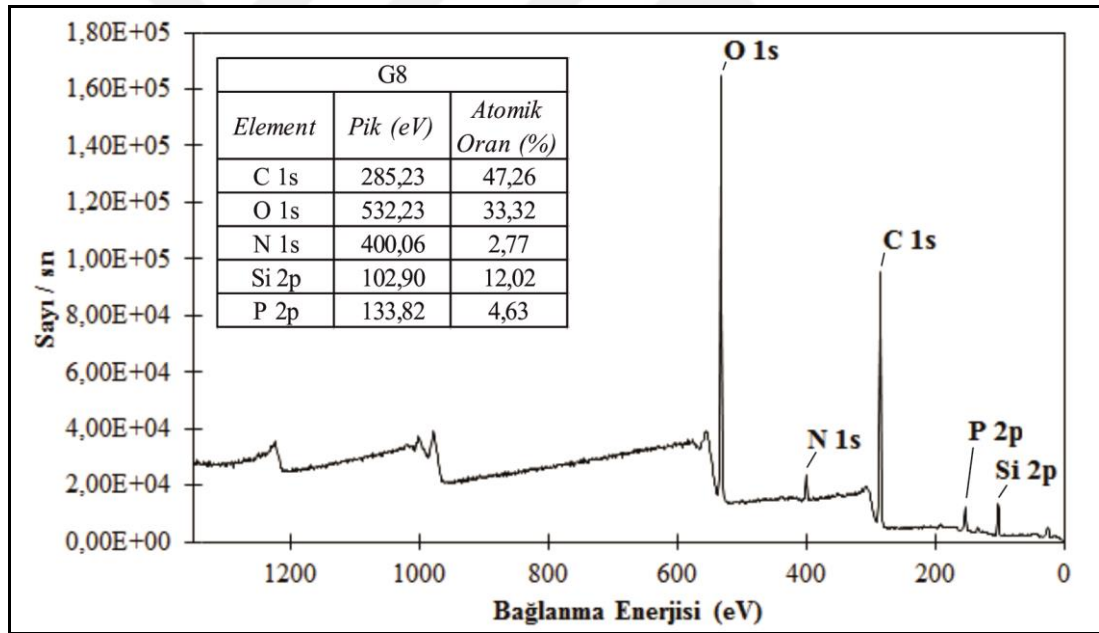
Şekil 3.20 G2'nin XPS grafiği.



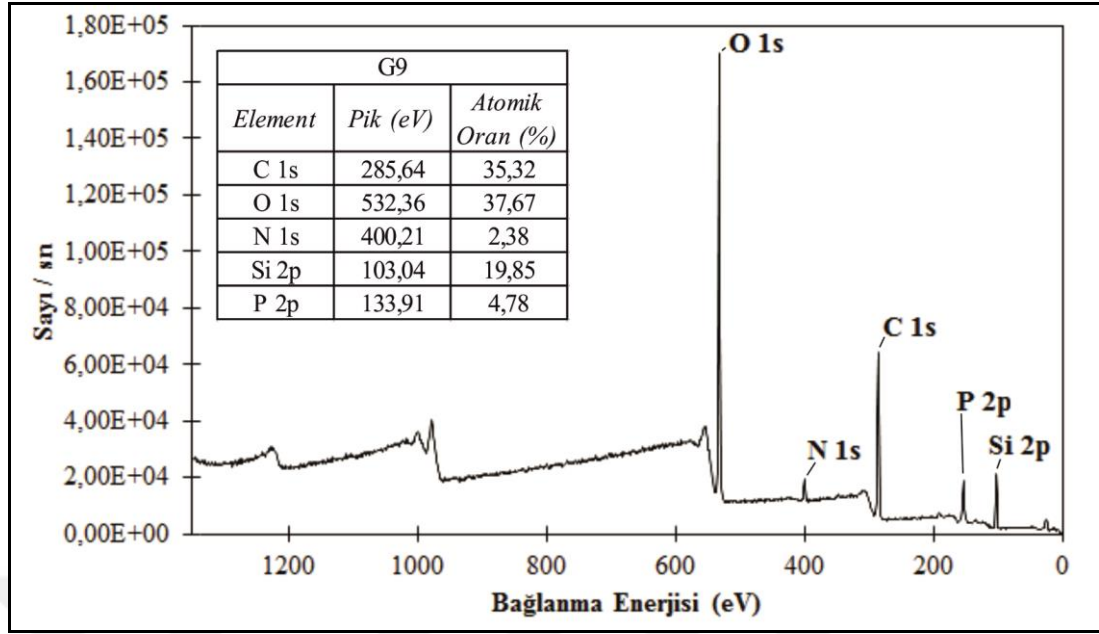
Şekil 3.21 G5'in XPS grafiği.



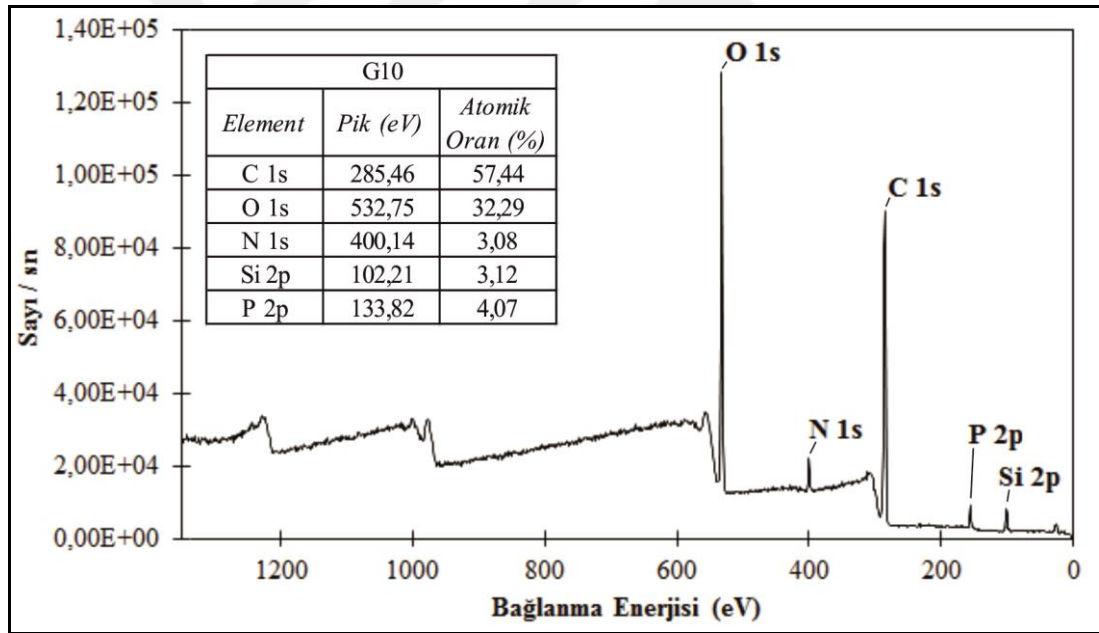
Şekil 3.22 G7'nin XPS grafiği.



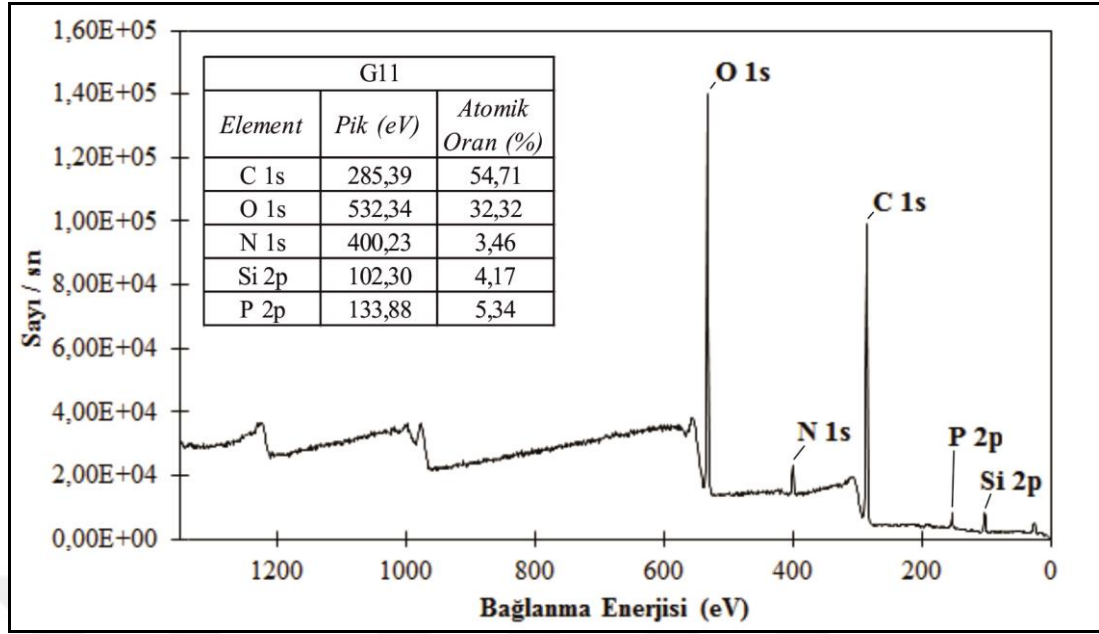
Şekil 3.23 G8'in XPS grafiği.



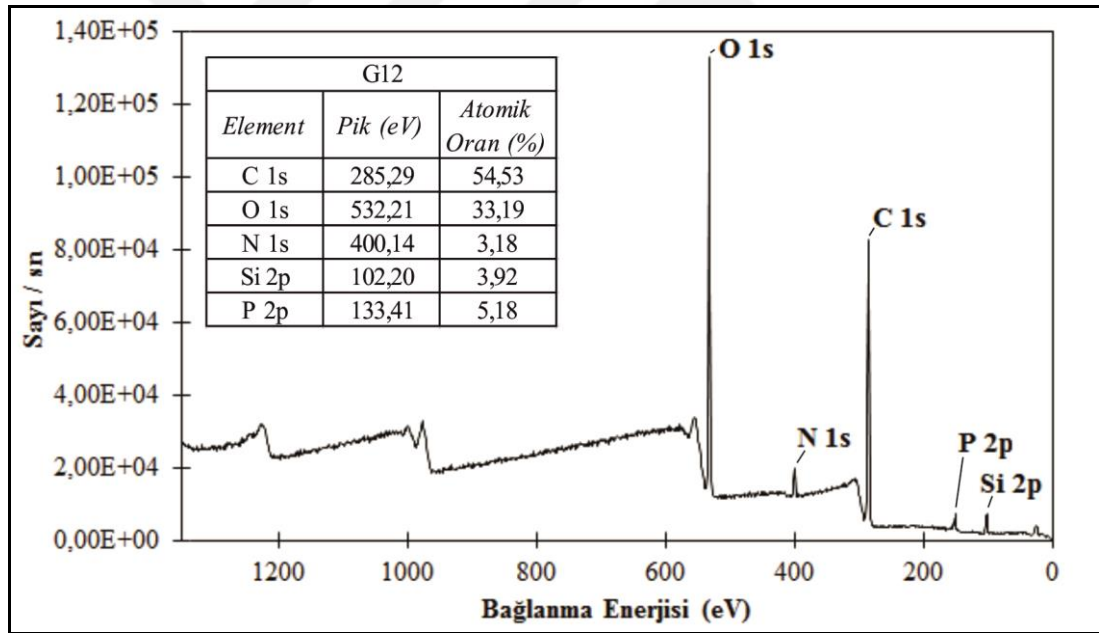
Şekil 3.24 G9'un XPS grafiği.



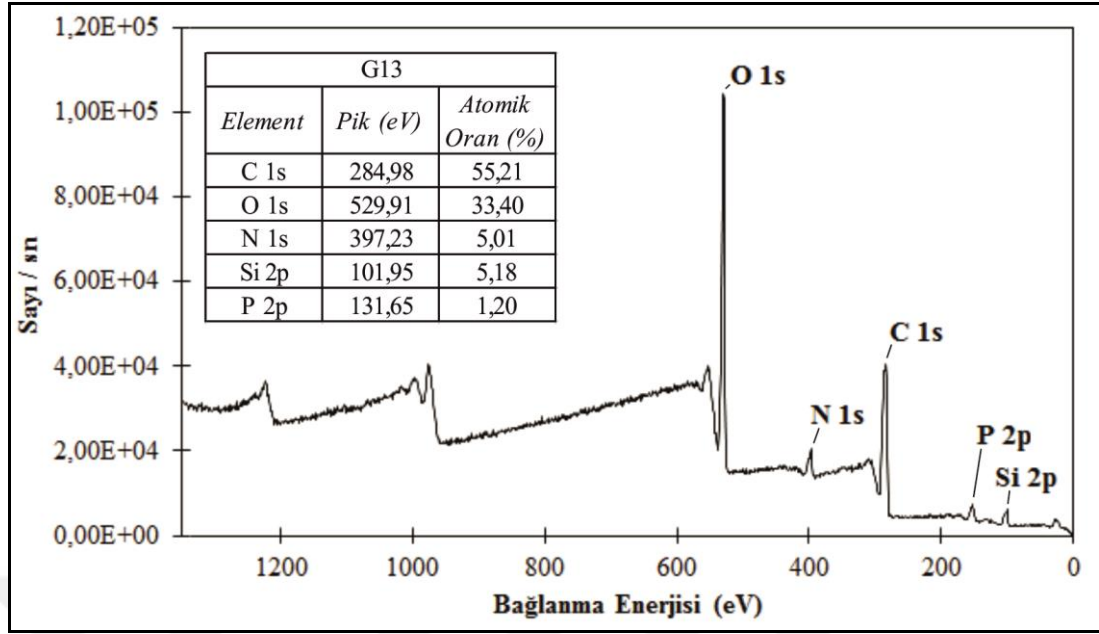
Şekil 3.25 G10'un XPS grafiği.



Şekil 3.26 G11'in XPS grafiği.



Şekil 3.27 G12'nin XPS grafiği.



Şekil 3.28 G13'ün XPS grafiği.

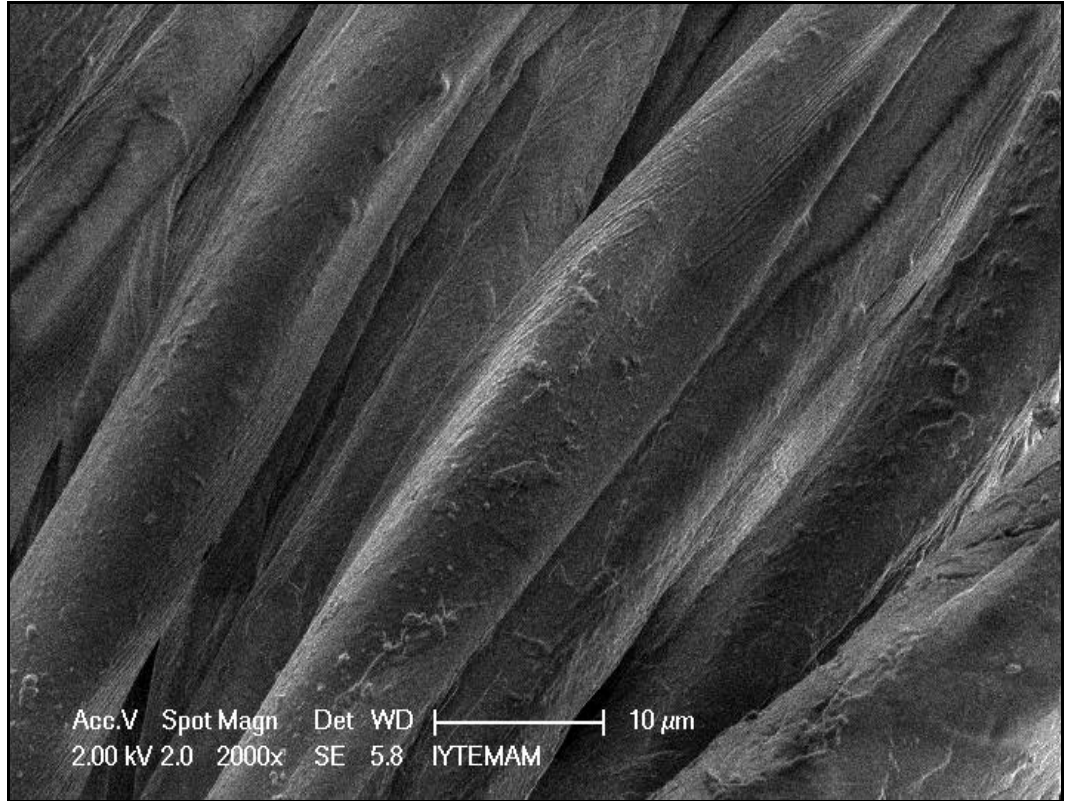
3.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

SEM görüntüleri Şekil 3.29 – Şekil 3.47’te verilmiştir. İşlem görmemiş kumaş ile karşılaştırıldığında, işlem görmüş kumaşların yüzeyinde oluşan kaplama, lifler arasında oluşan çapraz bağlanmalar ve ek olarak, bazı yerlerde küre ve çubuk şeklinde liflerle bağ oluşturmamaya kumaş yüzeyinde serbest halde kalmış partiküller görülmektedir. Nanosol çözeltileriyle elde edilen lif yüzeyindeki kaplamaların APTES ile TEOS’a göre daha yoğun şekilde oluştuğu ve serbest partikül miktarının TEOS ile APTES’e göre daha fazla olduğu bulunmuştur. GPTMS kullanımıyla lifler arasındaki bağların miktarının, kaplamanın yoğunluğunun arttığı, serbest partikül miktarının azaldığı ve GPTMS miktarının artmasıyla bu etkilerin arttığı tespit edilmiştir. AA ve TEA kullanılmasıyla serbest partiküllerin oluşumunun engellendiği bulunmuştur. Hibrid çözeltileriyle elde edilen lif yüzeyindeki kaplamalarda VA ile serbest partiküllerin önemli ölçüde arttığı, GPTMS kullanımıyla engellendiği görülmektedir. MMA ile elde edilen kaplamaların oldukça düzgün olduğu ve serbest partikül içermediği görülmektedir.

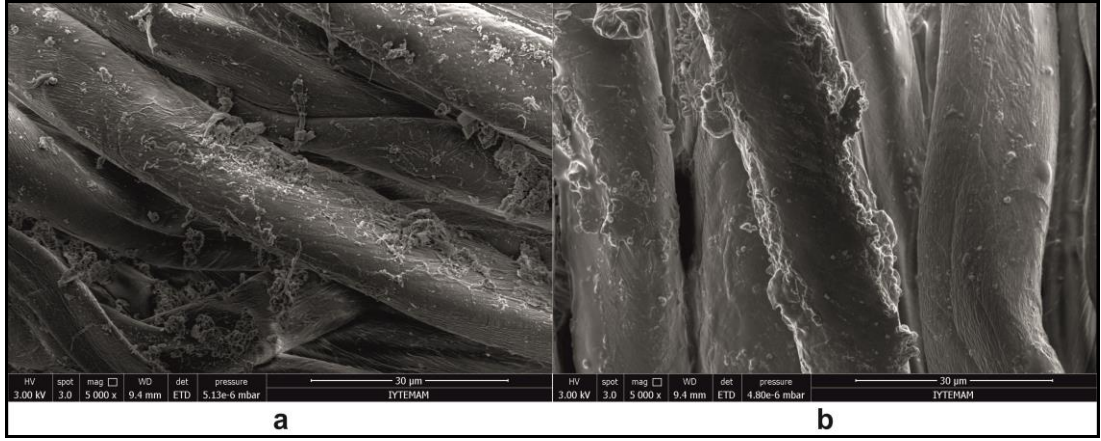
1 kez yıkanmış kumaşların yüzeyindeki partiküllerin tamamına yakınının uzaklaştığı ancak kaplama ile çapraz bağlanmaların kısmen korunduğu

anlaşılmaktadır. Ayrıca yıkama etkisiyle liflerin deformasyona uğradığı ve yassılaştığı görülmektedir. Kumaşların yüzeyindeki kaplamaların parçalanarak dağıldığı, kısmen uzaklaştığı veya toplanarak lif yüzeyinde kürecikler oluşturduğu ve lifler arasındaki çapraz bağlanmaların tamamına yakınının koptuğu görülmektedir. TEOS ve APTES farkı olmaksızın nanosol çözeltileriyle elde edilen kaplamaların tamamına yakınının uzaklaştığı, GPTMS kullanımıyla kaplamaların ve bağların az da olsa korunduğu, GPTMS miktarının artmasıyla bu korunmuş kısımların fazlalaştığı görülmektedir. AA ve TEA kullanımıyla kaplamaların ve bağların kısmen korunduğu, kaplamaların bir kısmının toplanarak life bağlı durumda kaldığı ve lif yüzeyinden uzaklaşmadığı bulunmuştur. VA kullanılan hibrid çözeltileriyle partiküllerin tamamının, kaplamaların ve bağların tamamına yakının uzaklaştığı, GPTMS kullanımının uzaklaşmayı bir miktar engellediği tespit edilmiştir.

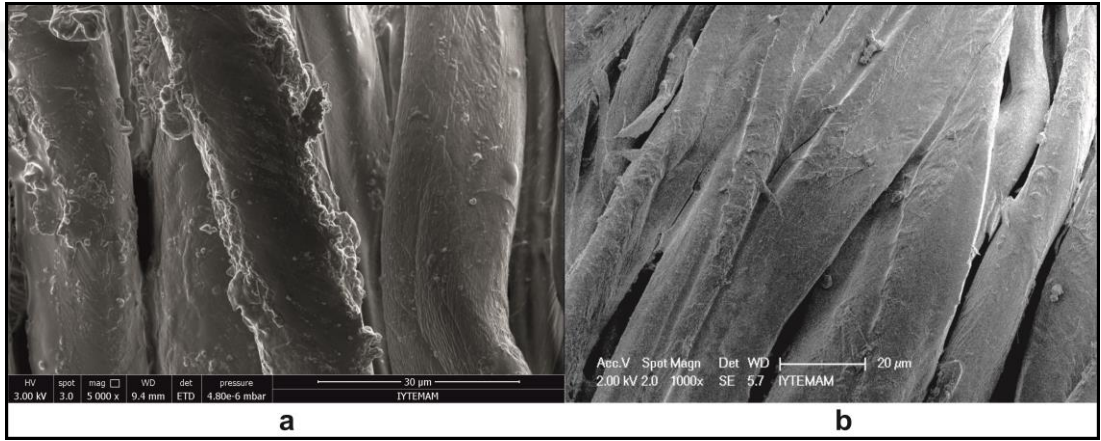
1 kez kuru temizleme yapılmış kumaşların yüzeyindeki kaplamanın ve çapraz bağlanmaların korunduğu, kaplamanın üzerinde az da olsa birikmelerin olduğu, liflerin bir miktar şiştiği görülmektedir.



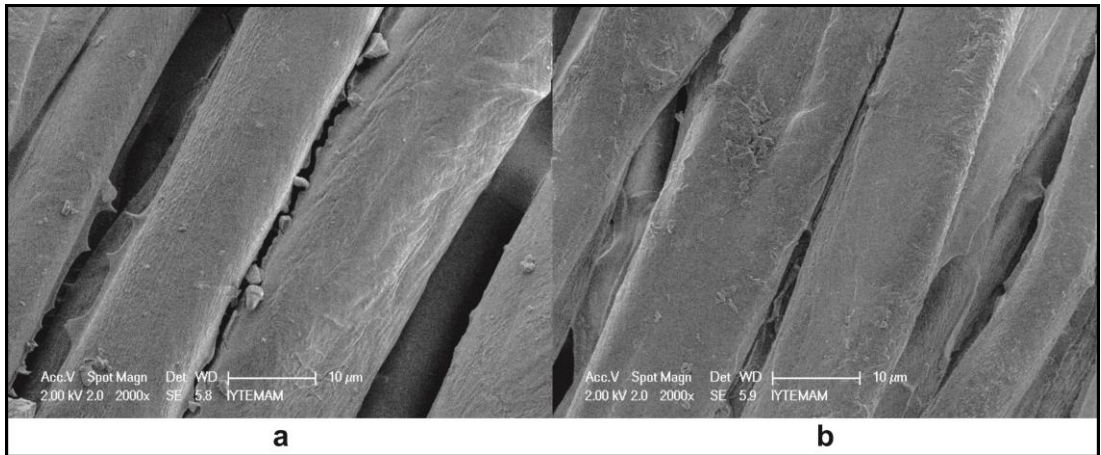
Şekil 3.29 İşlem görmemiş kumaşın SEM görüntüsü.



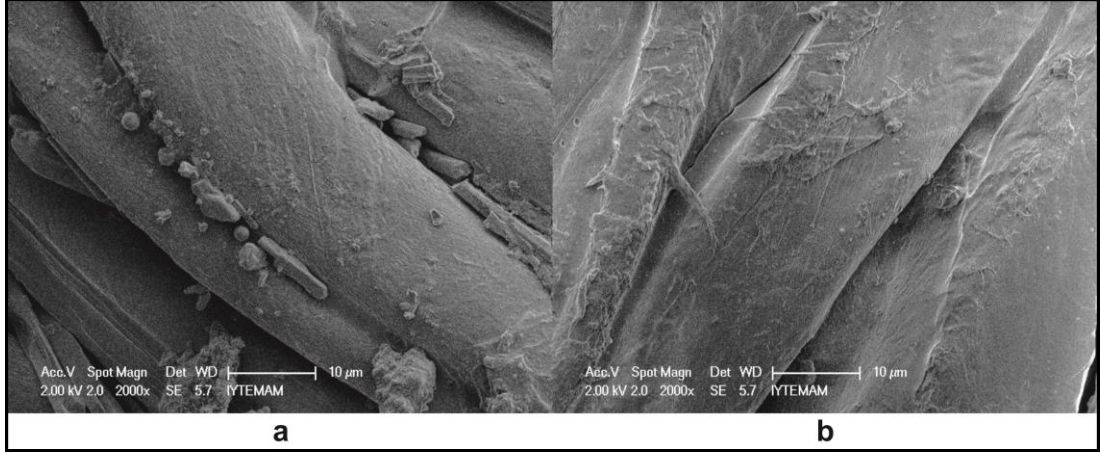
Şekil 3.30 G1'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



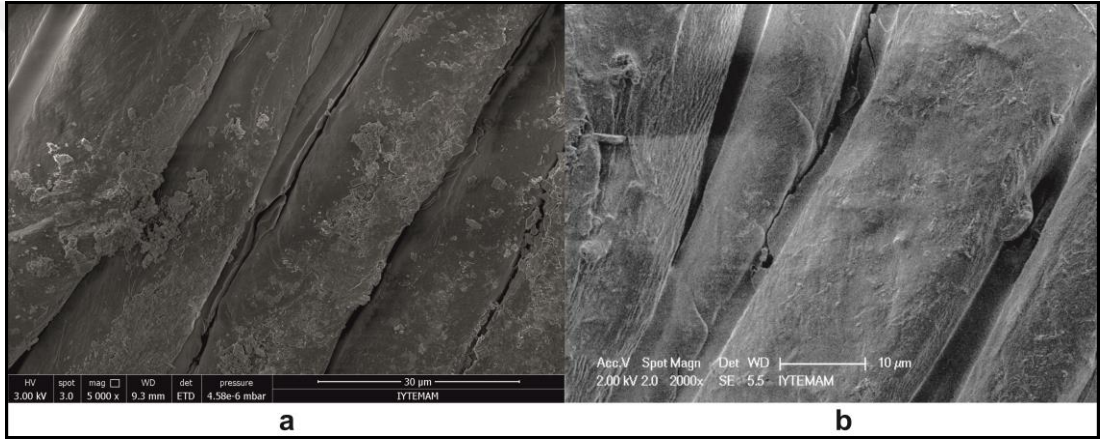
Şekil 3.31 G2'nin (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



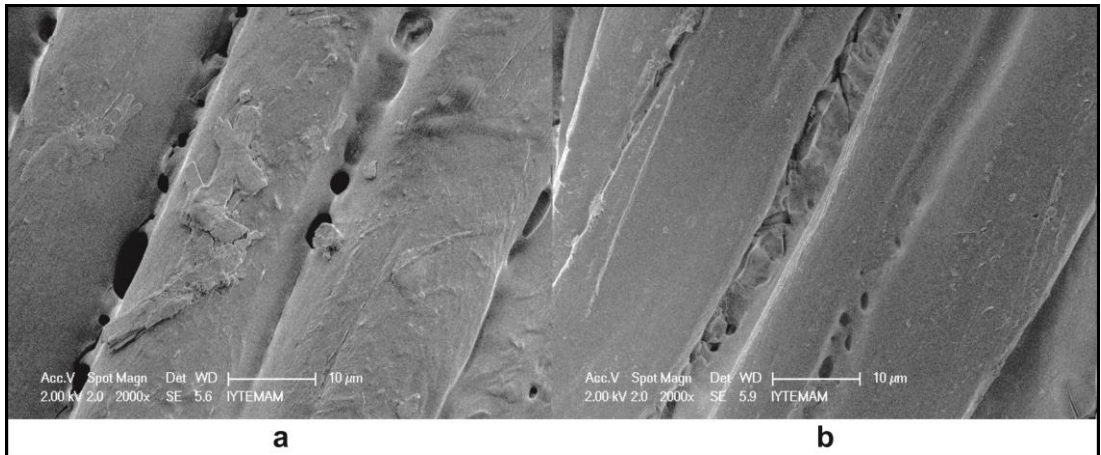
Şekil 3.32 G3'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



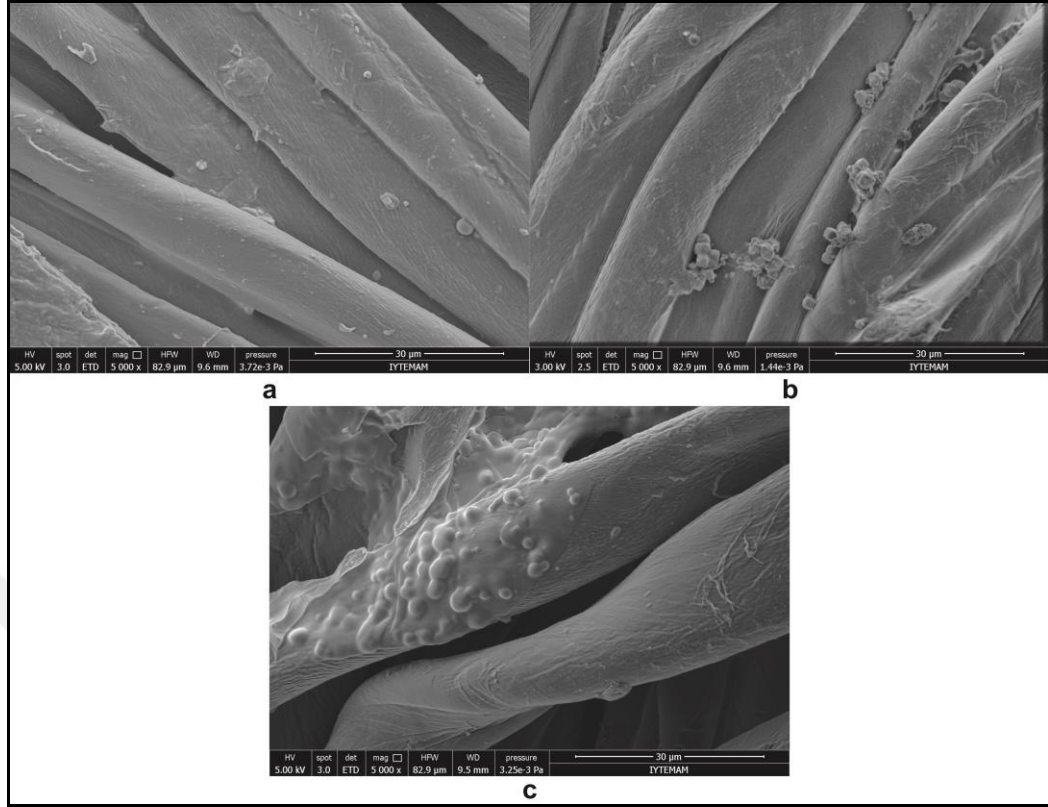
Şekil 3.33 G4'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



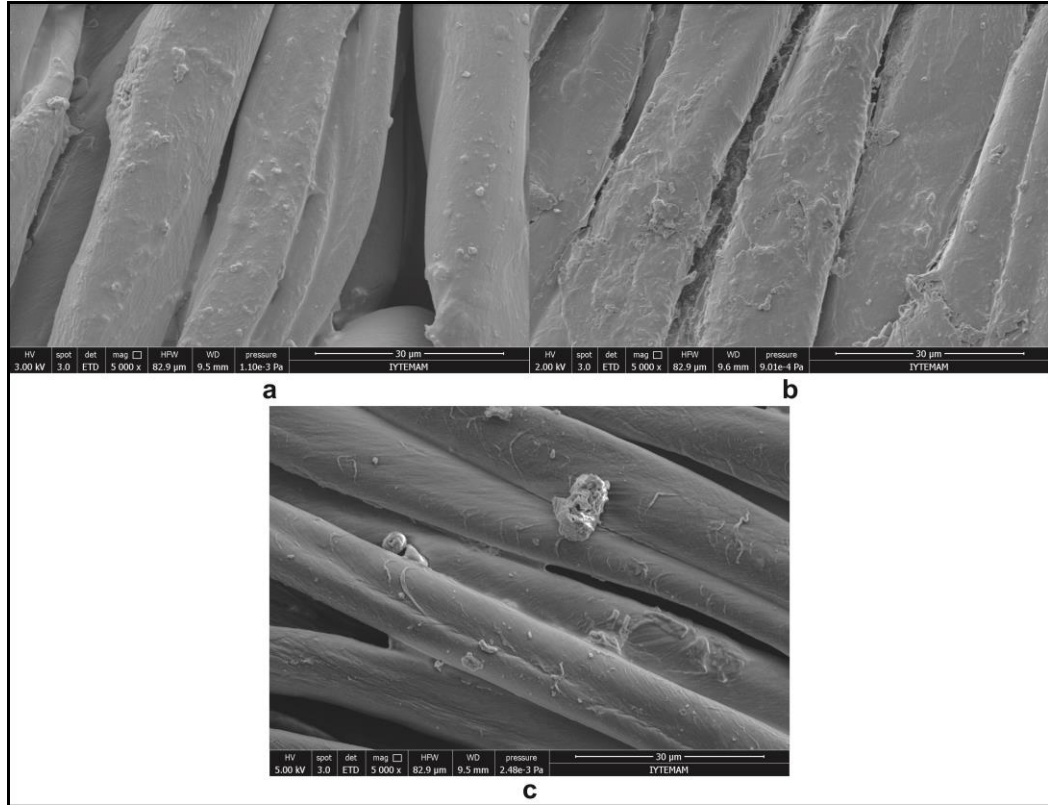
Şekil 3.34 G5'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



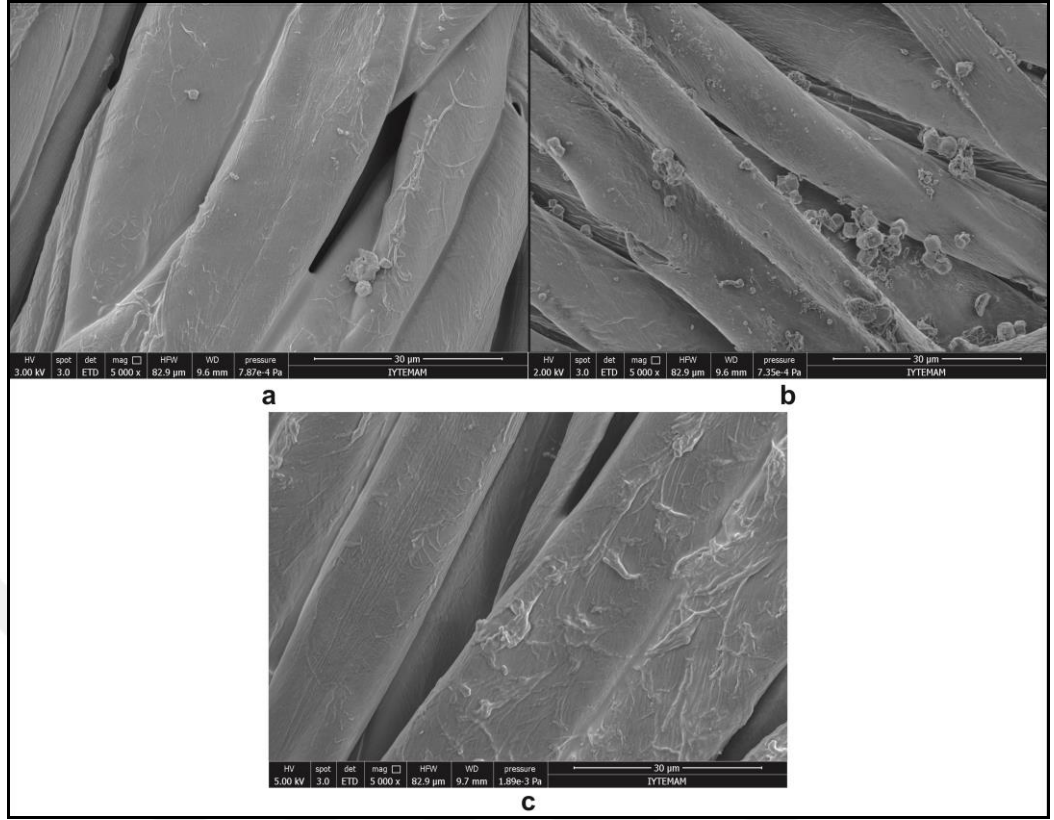
Şekil 3.35 G6'nın (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



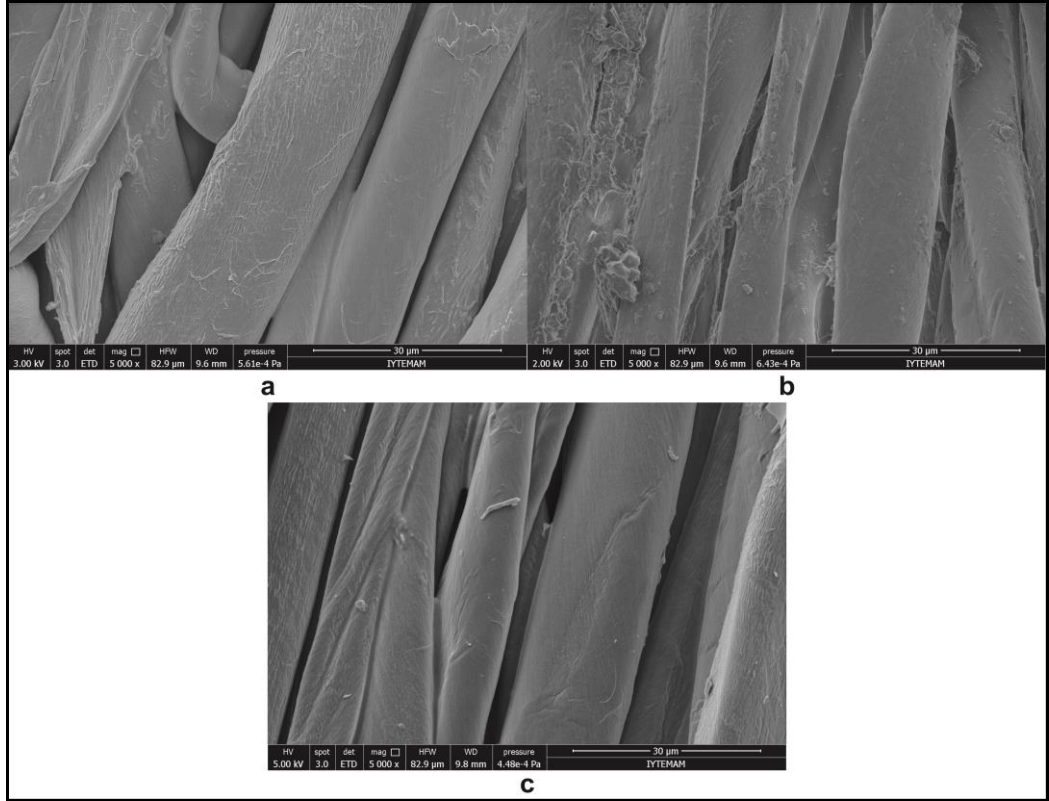
Şekil 3.36 G7'nin (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



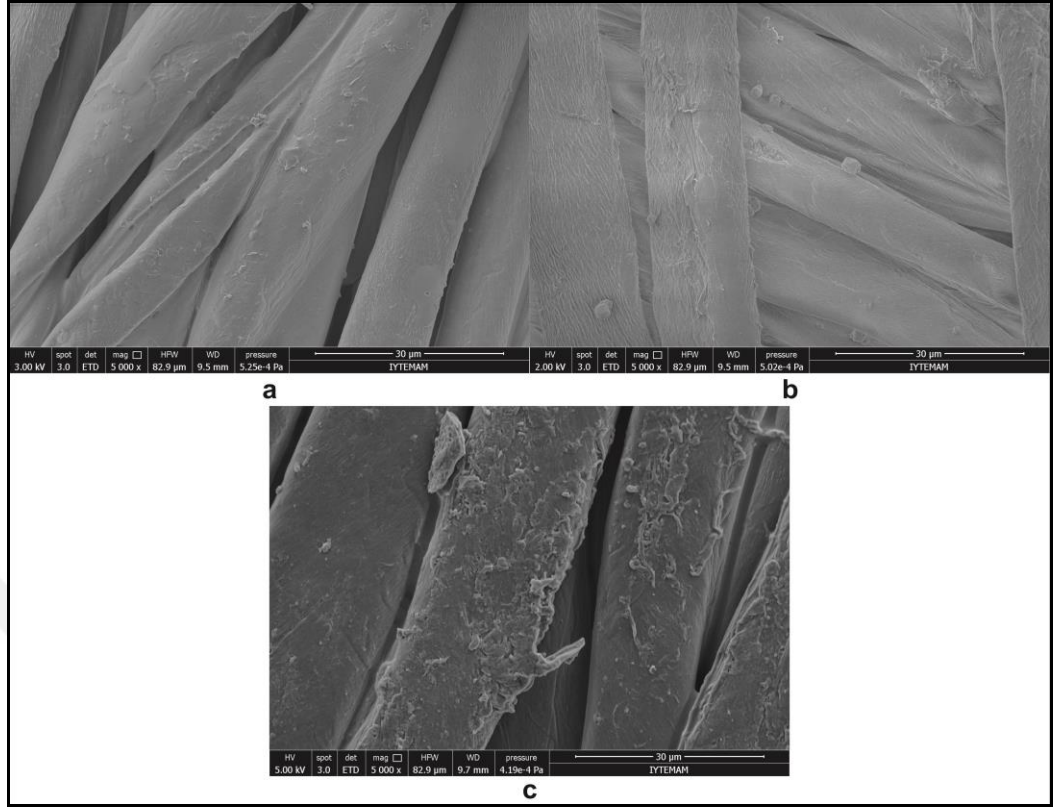
Şekil 3.37 G8'in (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



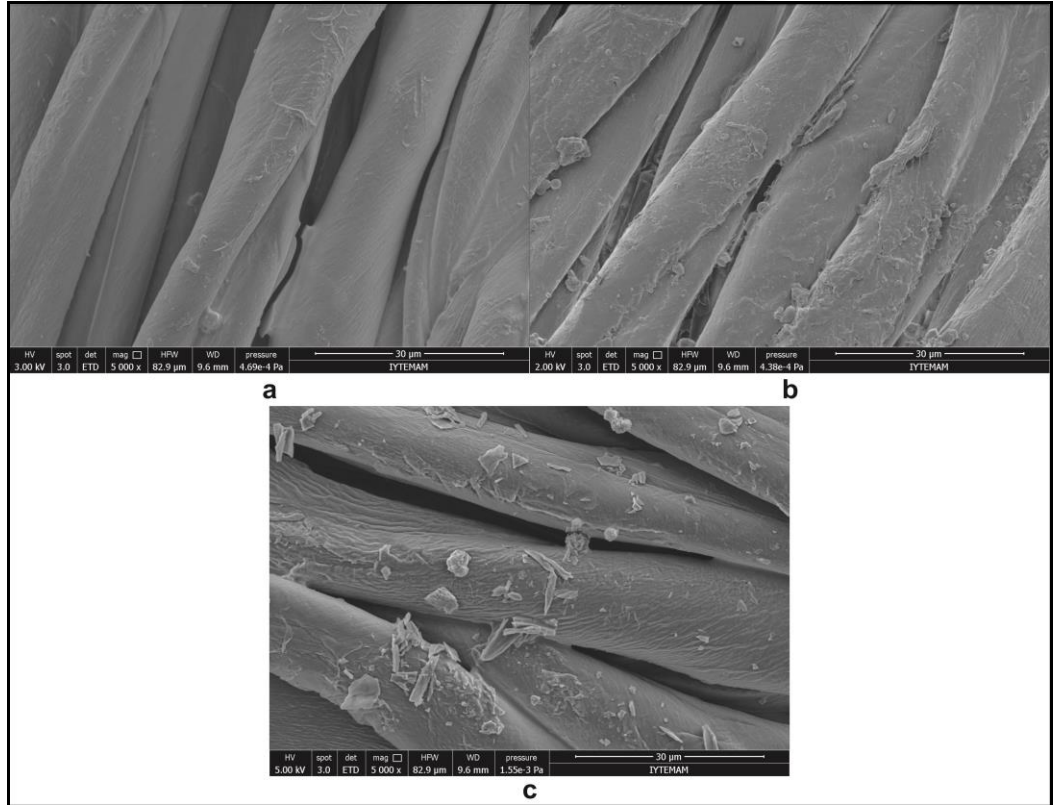
Şekil 3.38 G9'un (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



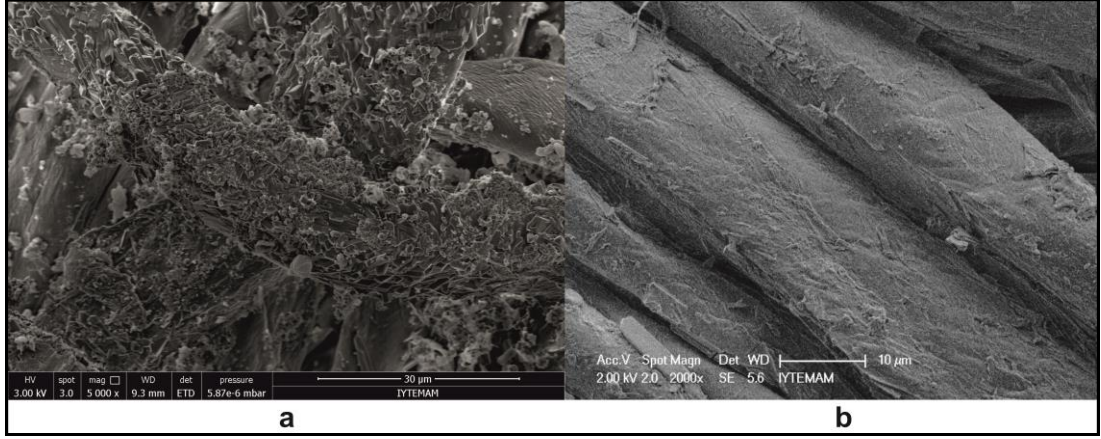
Şekil 3.39 G10'un (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



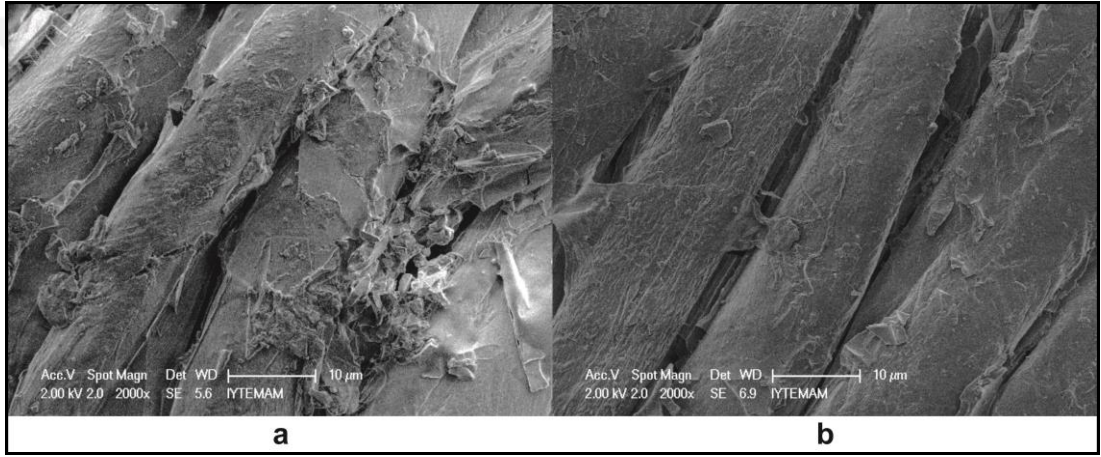
Şekil 3.40 G11'in (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



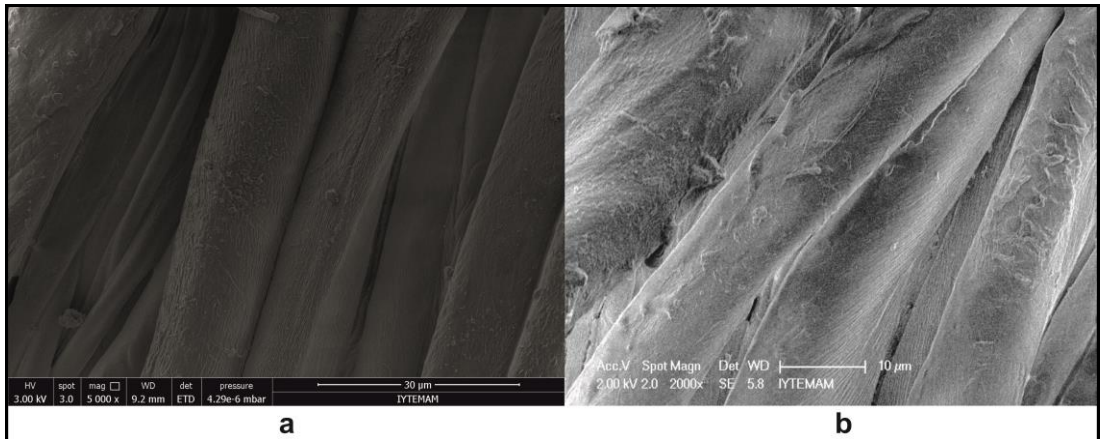
Şekil 3.41 G12'nin (a) kaplanmış, (b) yıkanmış ve (c) kuru temizle yapılmış SEM görüntüleri.



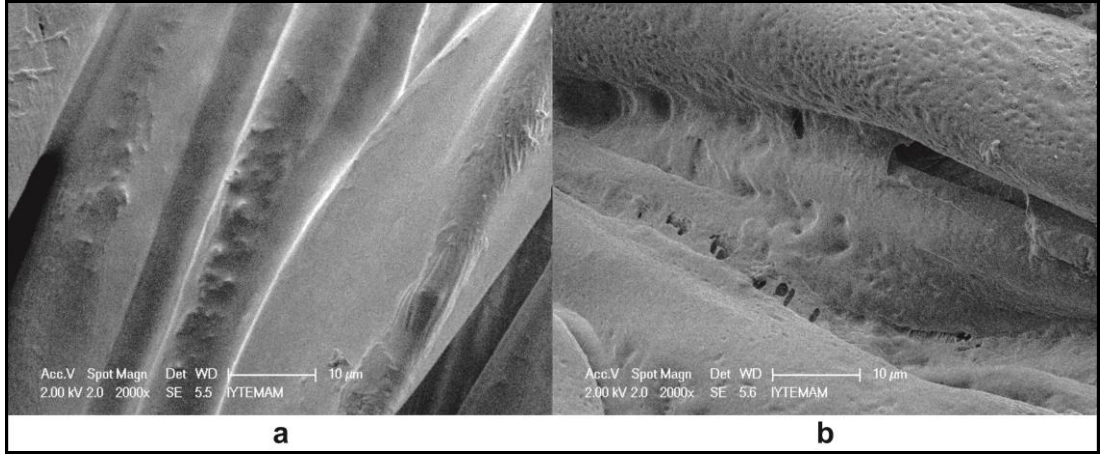
Şekil 3.42 G13'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



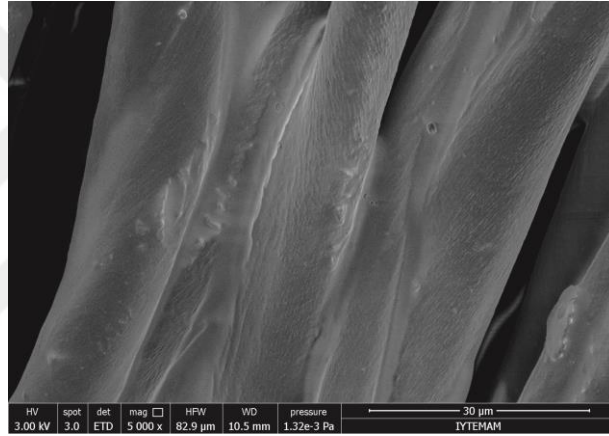
Şekil 3.43 G14'ün (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



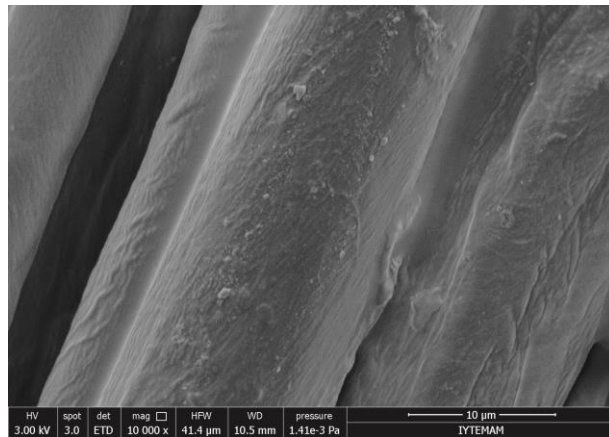
Şekil 3.44 G15'in (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



Şekil 3.45 G16'nın (a) kaplanmış ve (b) yıkanmış SEM görüntüleri.



Şekil 3.46 G17'nin kaplanmış SEM görüntüsü.



Şekil 3.47 G18'in kaplanmış SEM görüntüsü.

3.4 DTA-TGA (Diferansiyel Termal Analiz - Termogravimetrik Analiz) Analizi

DTA-TGA analiziyle elde edilen grafikler Şekil 3.48 – Şekil 3.54’te ve veriler Tablo 3.1’de verilmiştir. Tüm kumaşlar için birbirleriyle ilişkili olan DTA eğrisinde iki adet pik ve TGA eğrisinde iki adım görülmektedir. Birinci pik (T_1 : 74 – 88°C) selülozda bulunan suyun uzaklaşması (buharlaşması) ile ilişkili endotermik piktir. Kaplanmış kumaşların (G7 – G12) pikleri, işlem görmemiş kumaşın (0) pikinden daha düşük sıcaklıkta görülmektedir. Bu durum fosforilasyon tepkimelerinden kaynaklanmaktadır (Hendrix ve ark., 1970). Birinci adım suyun uzaklaşması sonucu oluşan ağırlık kaybını (T_1 : %1 – 2) göstermektedir. 0’ın ağırlık kaybı, G7 – G12’den daha fazla olmuştur.

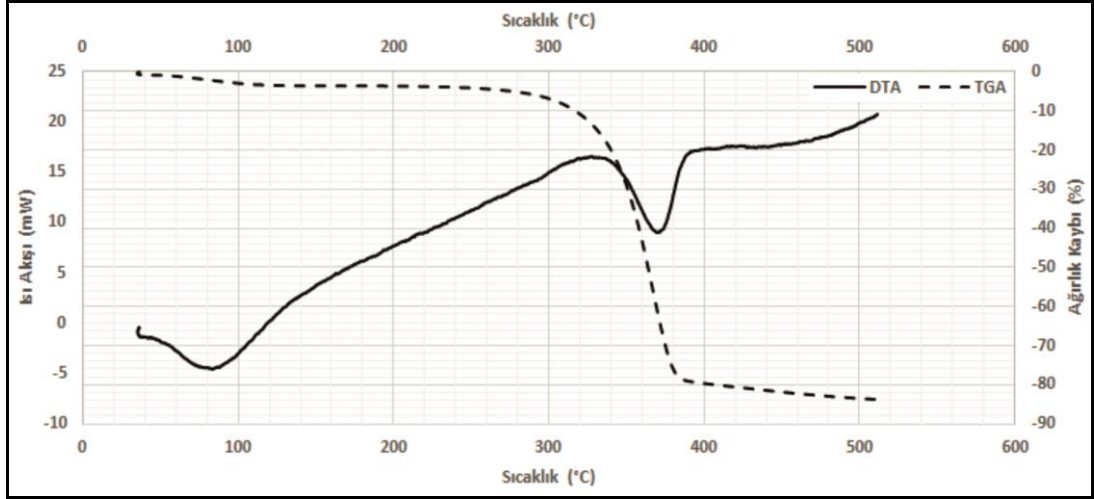
İkinci pik (T_2 : 275 – 370) selülozun pirolizi (bozunması) ile ilişkilidir ve 0 için endotermik, G7 – G12 için ekzotermik tepkimeyle gerçekleşmiştir. Selülozun pirolizi Şekil 1.4’te görüldüğü gibi endotermik bir olaydır. Ancak, G7 – G12 nanosol çözeltileri selülozun pirolizini etkileyerek 270 – 395°C ($T_{2i} - T_{2i}$) aralığındaki reaktif enerjiyi endotermik halden (95 j/g) ekzotermik hale (-63 – -113 j/g) getirmiştir. Bu durum azot içeren bileşiklerden kaynaklanmıştır (Hendrix ve ark., 1970). Bunun nedeni, özellikle üre ve GP’nin guanidin grubunun, piroliz sırasında selülozla daha güçlü bağlar oluşturması ve üretilen ısının bir önceki safhanın endotermik pikini nötralize ederek bir ekzotermik pik ortaya çıkarmasıyla açıklanabilir (Lessan ve ark., 2011). Ayrıca G7 – G12 ile kaplanmış kumaşların ekzotermik pikleri (275 – 293°C), 0’ın endotermik pikinden (370°C) daha düşük sıcaklıkta oluşmuştur. Bu durum, pirolizin hızlandırılmış başlatma evresi ve selülozun H_3PO_4 ile GP tarafından katalitik bozunması ve dehidrasyonu ile ilişkilendirilebilir (Hendrix ve ark., 1970; Lessan ve ark., 2011). 300°C’nin altında görülen selülozun pirolizinde levoglukoza üretimi azalmakta ve böylece alevin yayılması (yanma) için mevcut yakıt miktarı düşmektedir (Hendrix ve ark., 1970). 275 – 293°C sıcaklığında görülen G7 – G12 ile kaplanmış kumaşların ekzotermik pikleri, pamuklu kumaşların aynı etkiyi gösterdiğini desteklemektedir.

İkinci adım selülozun pirolizi sonucu oluşan ağırlık kaybını (T_2 : %33 – 62) göstermektedir. 0'ın ağırlık kaybı %62 ve G7 – G12 nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların ağırlık kaybı %33 – 36 olarak olarak gerçekleşmiştir. 500°C sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kayıpları 0 için %83 ve G7 – G12 nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşlar için %51 – 53 olarak gerçekleşmiştir. Buradan nanosol çözeltilerinin (G7 – G12) pamuklu kumaşlarda meydana gelen ağırlık kayıplarını önemli ölçüde azaltarak kumaşları korudukları bulunmuştur.

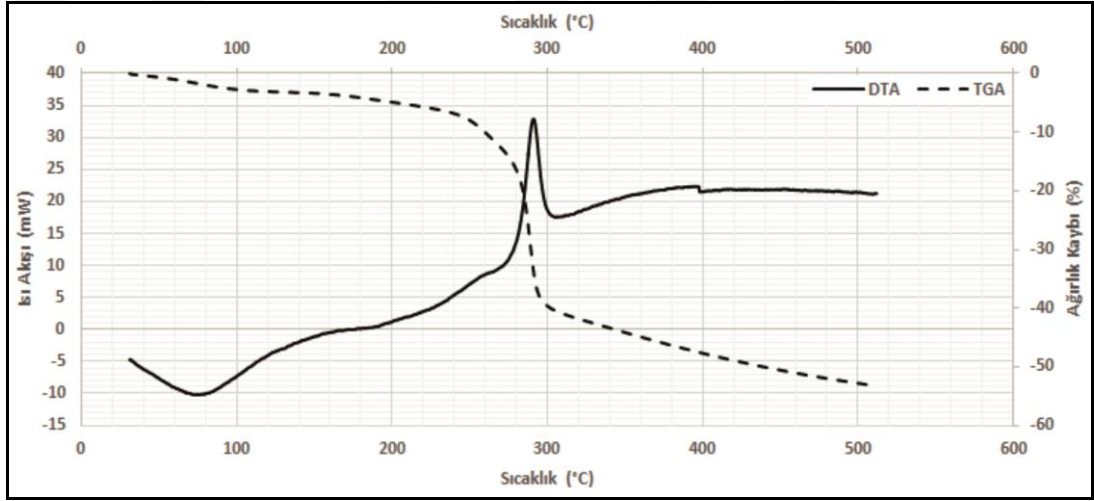
Farklı kimyasal maddeler (APTES, TEOS, AA, TEA) kullanımıyla pamuklu kumaşların TGA-DTA grafiklerinde belirgin farklılıklar görülmemiştir. Sadece APTES'in TEOS'a göre biraz daha fazla (%1,5-3,5) koruma sağladığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.1 DTA-TGA analiziyle elde edilen veriler.

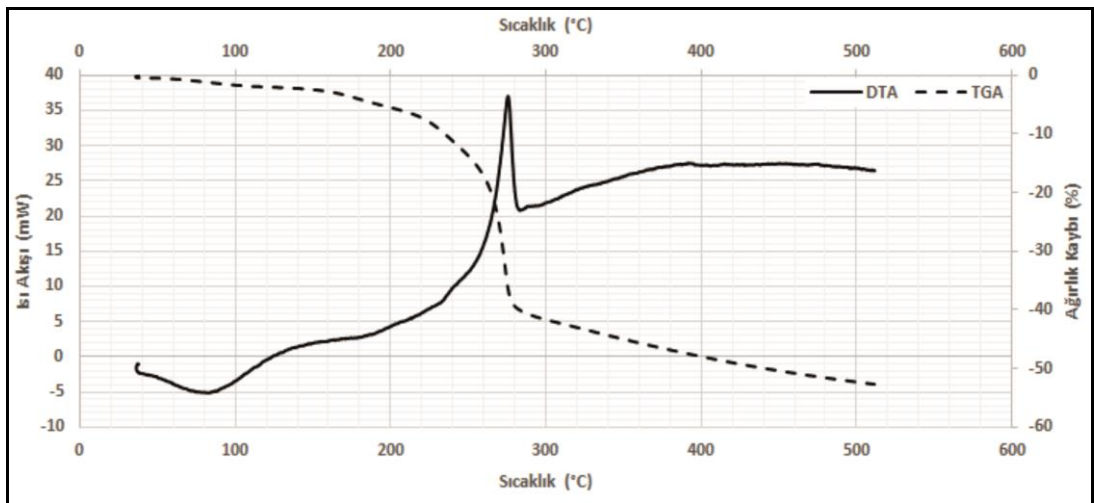
Kumaş No	Sıcaklık (°C)						Ağırlık Kaybı (%)					Entalpi (j/g)	
	T_1	T_2	T_{1i}	T_{1s}	T_{2i}	T_{2s}	T_1	T_2	T_{1i}	T_{2i}	500°C	T_1	T_2
0	87,76	370,24	50,62	142,71	344,20	394,25	2,35	61,84	0,87	23,17	83,42	112,64	94,77
G7	79,47	290,97	43,46	134,84	281,86	308,71	1,95	33,23	0,46	17,55	52,76	98,91	-70,54
G8	83,46	275,49	46,99	131,29	265,53	283,55	1,28	35,89	0,54	20,43	52,30	53,82	-51,25
G9	78,44	281,44	49,59	125,16	271,62	293,55	1,38	34,31	0,49	18,90	51,46	70,11	-62,67
G10	78,02	292,86	47,02	119,68	283,73	314,84	1,98	32,78	0,67	18,05	50,95	54,65	-113,02
G11	78,07	279,38	42,11	122,84	267,39	292,92	1,73	33,63	0,46	18,60	50,90	57,19	-91,37
G12	73,74	281,75	43,60	116,45	269,92	297,74	1,59	33,37	0,43	18,34	50,77	66,00	-98,44



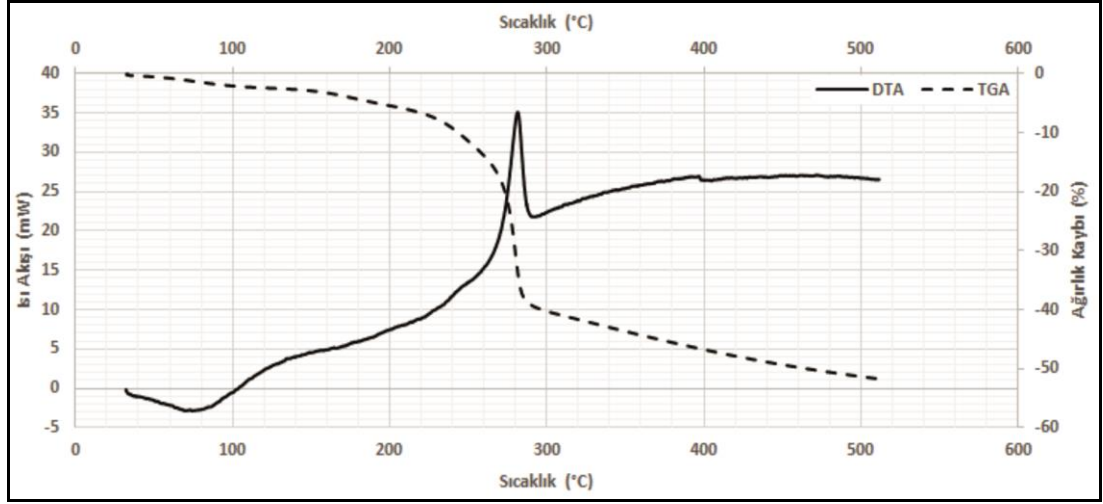
Şekil 3.48 İşlem görmemiş kumaşın (0) DTA-TGA grafiği.



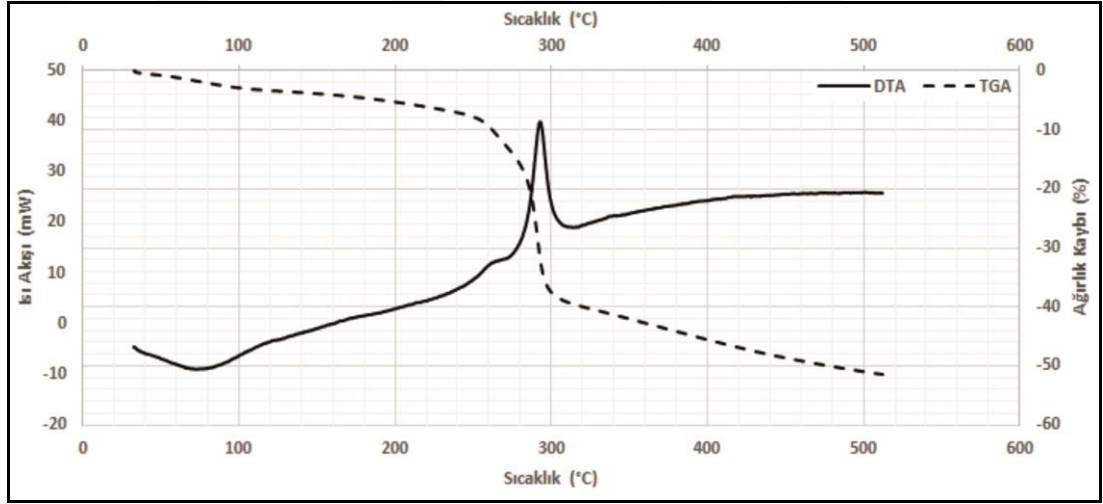
Şekil 3.49 G7'nin DTA-TGA grafiği.



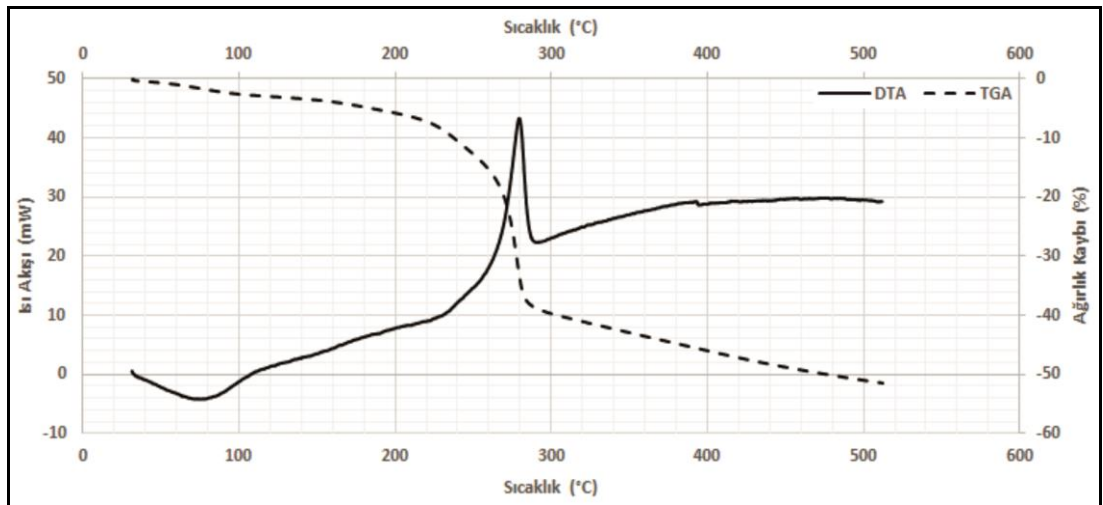
Şekil 3.50 G8'in DTA-TGA grafiği.



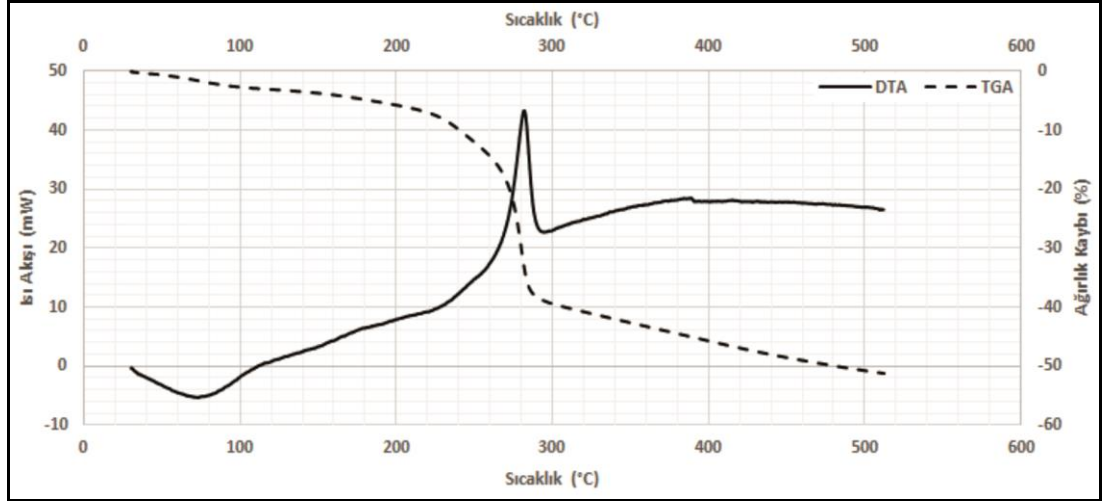
Şekil 3.51 G9'un DTA-TGA grafiği.



Şekil 3.52 G10'un DTA-TGA grafiği.



Şekil 3.53 G11'in DTA-TGA grafiği.



Şekil 3.54 G12'nin DTA-TGA grafiği.

3.5 LOI (Limit Oksijen İndeksi) Testi

İşlem görmemiş ve kaplanmış kumaşların LOI değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın (0) LOI değeri %18,2 olarak bulunmuştur. VA içeren polimer çözeltisi (P) pamuklu kumaşa güç tutuşurluk etkisi kazandırmazken (%18,2), AP içeren nanosol çözeltileri (A1, A2) ve hibrid çözeltisi (A3) pamuklu kumaşa güç tutuşurluk etkisi kazandırmıştır. AP içeren nanosol çözeltisi (A2) ile hibrid çözeltisinin (A3) pamuklu kumaşa kazandırdığı güç tutuşurluk etkileri aynı oranda (%28,5) olmuştur. Kullanılan kimyasal miktarı yarıya düşürüldüğünde (A1) güç tutuşurluk etkisi azalmıştır (%25,4). AP kullanılarak güç tutuşurluk değerlerinde, işlem görmemiş kumaşa göre %39-57 oranında artış sağlanmıştır.

GP ve GPTMS içeren nanosol çözeltileri ve VA içeren hibrid çözeltileri pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk etkisi kazandırmıştır. Nanosol çözeltileriyle elde edilen LOI değerleri APTES içeren G4 ile (%43,6) TEOS içeren G3'e (%35,3) göre daha yüksek olmuştur. GPTMS miktarı fazla olan kumaşlarda daha yüksek LOI değerleri (G5: %40,7, G6: 45,7) elde edilmiştir. Hibrid çözeltileriyle elde edilen LOI değerleri, nanosol çözeltileriyle benzer şekilde APTES içeren G16 ile (%32,3) TEOS içeren G15'e (%28,0) göre daha yüksek olmuştur. VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanan pamuklu kumaşların LOI değerleri, nanosol çözeltileri ile elde edilen LOI değerlerinden %21-26 oranında daha düşük bulunmuştur.

GP, GPTMS, AA ve/veya TEA içeren nanosol çözeltileri pamuklu kumaşların güç tutuşurluk etkisini önemli ölçüde (%42–60) arttırmıştır. AA ile en yüksek LOI değerleri (G10: 59,9, G7: 53,5) bulunurken, TEA ve AA-TEA ile AA'ya göre daha düşük ve APTES veya TEOS kullanımına göre farklı sonuçlar bulunmuştur. APTES kullanımında AA-TEA ile AA'dan daha düşük (G12: %50,1), TEA ile AA-TEA'dan daha düşük (G11: %46,0) ve TEOS kullanımında TEA ile AA'dan daha düşük (G8: %44,5), AA-TEA ile TEA'dan daha düşük (G9: %42,5) LOI değerleri bulunmuştur. APTES ile TEOS'tan daha yüksek değerler elde edilmiştir. MMA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanan pamuklu kumaşların LOI değerleri (G7: %53,5, G10: %59,9), nanosol çözeltileriyle elde edilen LOI değerlerinden daha düşük (G17: %47,5, G18: %52,2) ölçülmekle birlikte oldukça yüksek değerler bulunmuştur. Yıkama işlemi yapılan kumaşların LOI değerleri, işlem görmemiş kumaş değerine (0: %18,2) kadar düşmüştür (%19,0). Kuru temizleme yapılan kumaşların LOI değerleri ise, kaplanmış kumaşların LOI değerlerinden %1-6 oranında daha düşük bulunmuştur.

Tablo 3.2 İşlem görmemiş ve kaplanmış kumaşların LOI değerleri.

Reçete No	LOI Değeri (%)		
	Kaplanmış Kumaş	Yıkanmış Kumaş	Kuru Temizleme Yapılmış Kumaş
0	18,2		
P	18,2		
A1	25,4		
A2	28,5		
A3	28,5		
G3	35,3		
G4	43,6		
G5	40,7		
G6	45,7		
G7	53,5	19,0	50,2
G8	44,5	19,0	42,1
G9	42,5	19,0	41,2
G10	59,9	20,6	58,9
G11	46,0	19,0	45,4
G12	50,1	19,0	47,5
G15	28,0		
G16	32,3		
G17	47,5	19,0	
G18	52,2	19,0	

3.6 Alev Yayılma Testi

Alev yayılma testi sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.3'te ve kumaşların görüntüleri Şekil 3.55 – 3.64'te verilmiştir. İşlem görmemiş kumaş (0) alev uygulanınca tutuşmuş ve alev uzaklaştırıldıktan sonra tamamen yanmıştır. DAP içeren nanosol (D1) ve hibrid (D2) çözeltileriyle kaplanan kumaşlar alev uygulanınca tutuşmamış ve alev uzaklaştırıldıktan sonra bir miktar yanmıştır. GP içeren nanosol (G1 – G12) ve hibrid (G12 – G18) çözeltileriyle kaplanan kumaşlar alev uygulanınca tutuşmamış ve alev uzaklaştırıldıktan sonra yanmamıştır. GP, DAP'a göre daha fazla güç tutuşurluk etkisi göstermiştir.

Nanosol ve hibrid çözeltileriyle kaplanan kumaşlar yıkandıktan sonra alev yayılma testleri tekrarlanmıştır. D1, D2, G1, G2 işlem görmemiş kumaşla benzer şekilde yanmış, G4 – G9, G11 – G18 kömürleşerek tamamen yanmış ve G10 kömürleşerek kısmen yanmıştır. Bu durum, GPTMS kullanımının ve hibrid çözeltilerinin yıkama sonrasında kumaşlara kömürleşerek koruma sağladıklarını, AA kullanımının kumaşın kendiliğinden sönmesini sağladığı bulunmuştur. pH değerindeki azalmanın kumaşların yanmasında kömürleşme etkisi sağladığı gözlenmiştir.

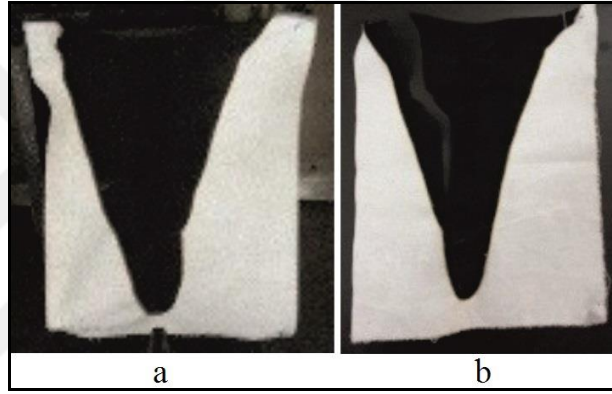
GP içeren nanosol çözeltileriyle (G7 – G12) kaplanan kumaşların kuru temizleme işlemi yapıldıktan sonra alev yayılma testleri tekrarlanmıştır. Kuru temizleme yapılan kumaşlar kaplanmış kumaşlarla benzer şekilde tutuşmamış ve yanmamıştır.

Tablo 3.3 Alev yayılma testi sonucunda elde edilen veriler.

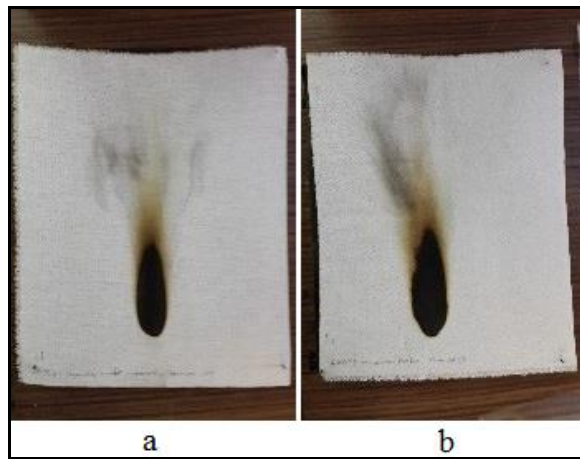
		Kumaş No																		
0	D1	D2	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18
Tutuşma	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alevlenerek Yanma Süresi (sn)	58	20																		
İçin İçin Yanma Süresi (sn)	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
İs Yükseliği x Genişliği (cm)	18,1 x 12	18,3 x 14,9	5,7 x 2	7,1 x 2,3	12,1 x 3,2	5,5 x 1,8	7,9 x 2,0	7,9 x 3,0	9,7 x 2,4	10,7 x 2,8	13,2 x 2,9	12,5 x 2,7	10,6 x 2,8	11,2 x 2,5	5,2 x 2,2	11,7 x 2,7	12 x 2,7	7,9 x 2,2	1,0 x 4,5	1,1 x 4,4
Alevin Ulaştığı Yükseklik x Genişlik (cm)	20 x 16																			
Erime/Damlama Oluşumu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tutuşma	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alevlenerek Yanma Süresi (sn)	31	32	32	34	55	92	75	76	55	58	48	68	51	59	36	35	45	65	62	60
İçin İçin Yanma Süresi (sn)	3	3	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
İs Yükseliği x Genişliği (cm)																				
Alevin Ulaştığı Yükseklik x Genişlik (cm)	20 x 16	20 x 16	20 x 16	21 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	16,4 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16	20 x 16
Erime/Damlama Oluşumu									-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tutuşma									-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alevlenerek Yanma Süresi (sn)																				
İçin İçin Yanma Süresi (sn)									<1	<1	<1	<1	<1	<1						
İs Yükseliği x Genişliği (cm)									10,2 x 2,2	11,3 x 2,3	10,3 x 2,2	9,3 x 2,3	9,3 x 2,2	9,2 x 2,4						
Alevin Ulaştığı Yükseklik x Genişlik (cm)																				
Erime/Damlama Oluşumu									-	-	-	-	-	-						



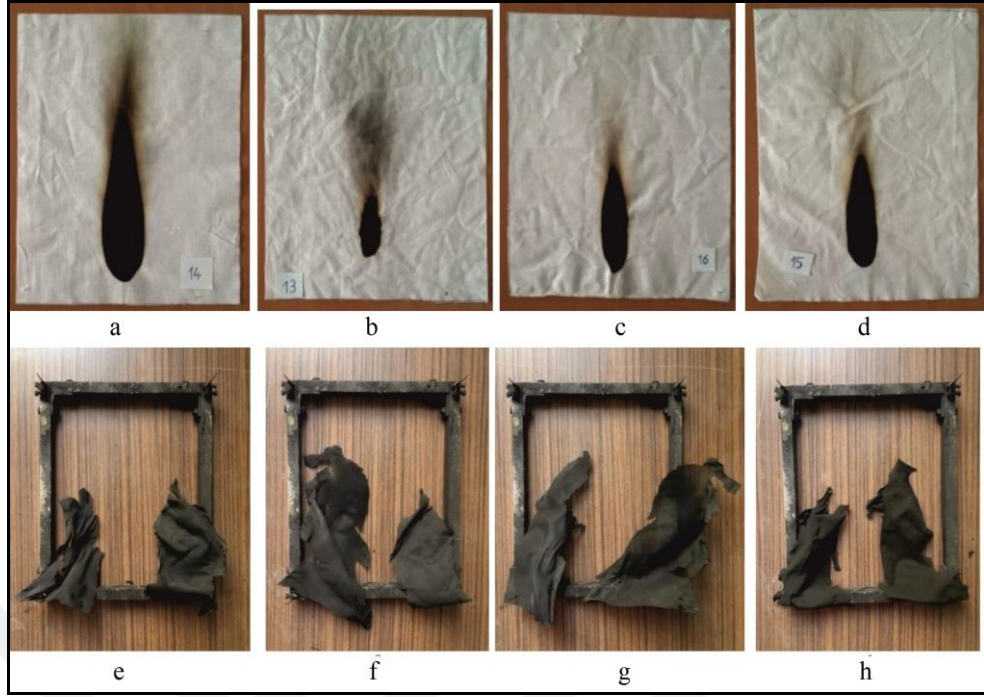
Şekil 3.55 İşlem görmemiş kumaşın (0) alev yayılma testi sonrası görüntüsü.



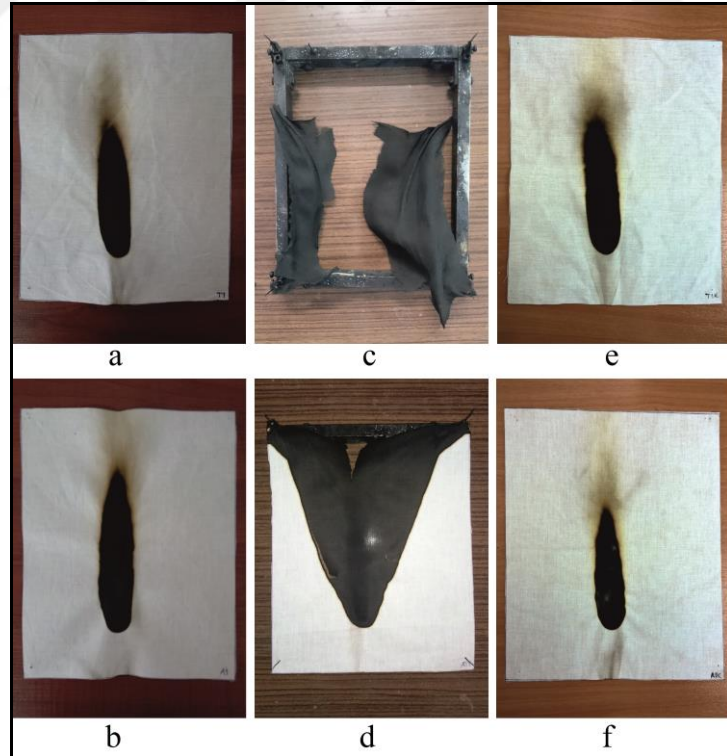
Şekil 3.56 DAP içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. D1 ve b. D2) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



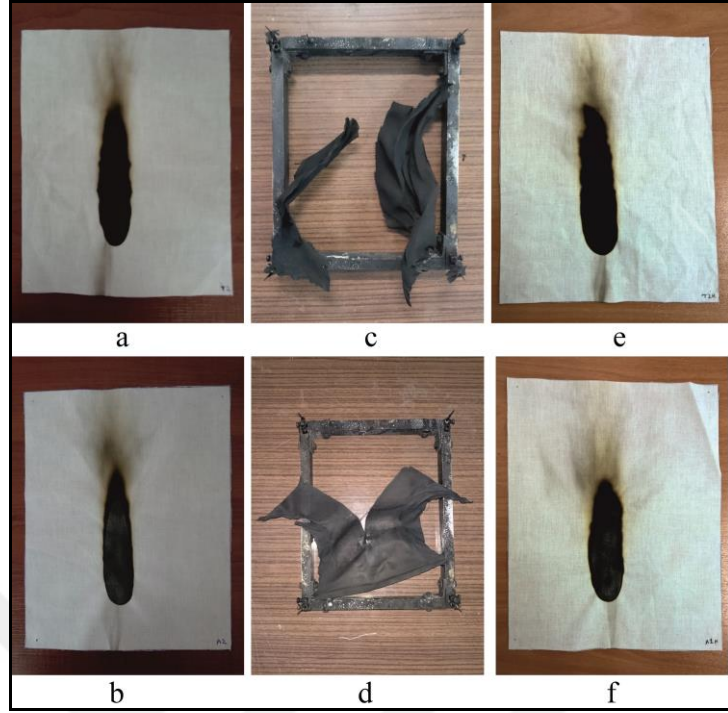
Şekil 3.57 GP içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G1 ve b. G2) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



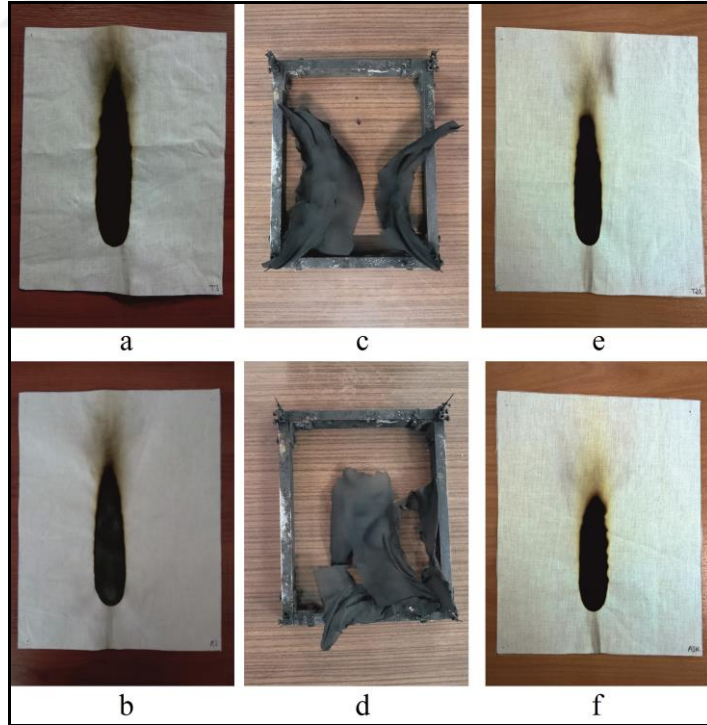
Şekil 3.58 GP ve GPTMS içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G3, b. G4, c. G5, d. G6) ve yıkanmış kumaşların (e. G3, f. G4, g. G5, h. G6) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



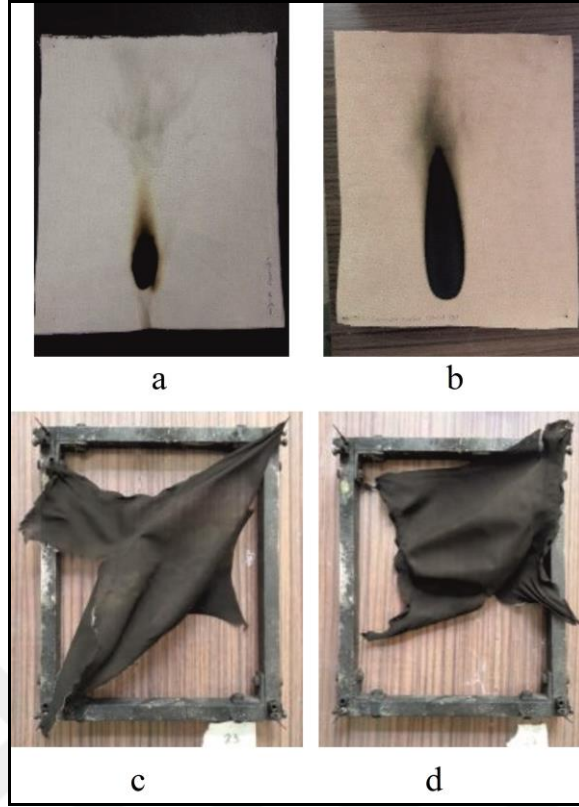
Şekil 3.59 GP, GPTMS ve AA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G7, b. G10), yıkanmış kumaşların (c. G7, d. G10) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G7, f. G10) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



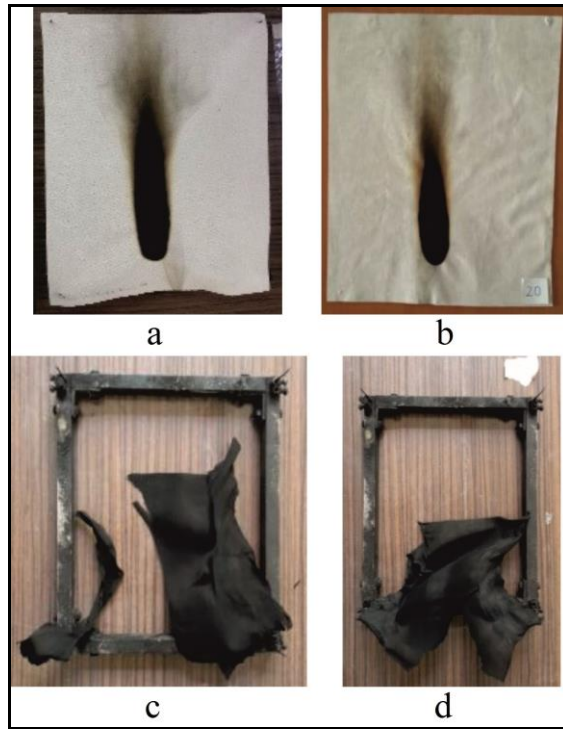
Şekil 3.60 GP, GPTMS ve TEA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G8, b. G11), yıkanmış kumaşların (c. G8, d. G11) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G8, f. G11) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



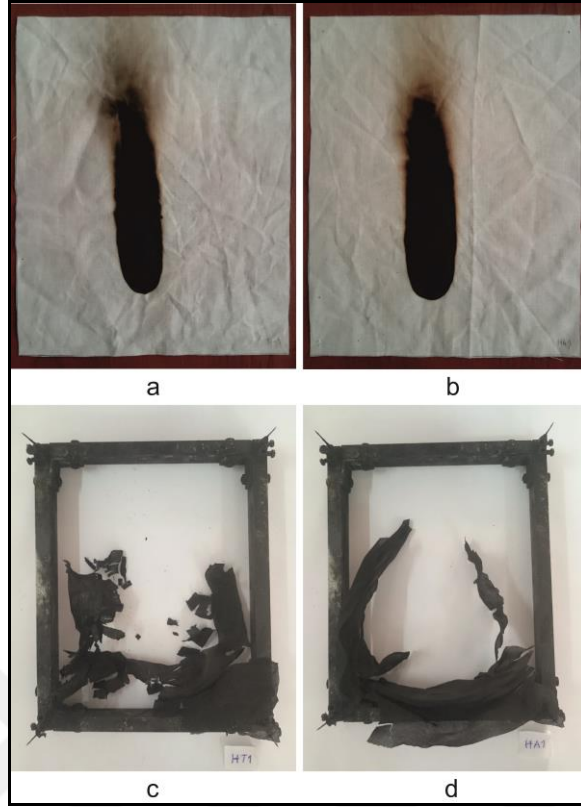
Şekil 3.61 GP, GPTMS, AA ve TEA içeren nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G9, b. G12), yıkanmış kumaşların (c. G9, d. G12) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (e. G9, f. G12) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



Şekil 3.62 GP ve VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G13 ve b. G14) ve yıkanmış kumaşların (c. G13 ve d. G14) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



Şekil 3.63 GP, GPTMS ve VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G15 ve b. G16) ve yıkanmış kumaşların (c. G15 ve d. G16) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.



Şekil 3.64 GP, GPTMS, AA ve MMA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G17, b. G18) ve yıkanmış kumaşların (e. G17, f. G18) alev yayılma testi sonrası görüntüleri.

3.7 Dikey Yakma Testi

Dikey yakma testi sonuçları sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.4'te ve kumaşların görüntüleri Şekil 3.65 – 3.67'de verilmiştir. İşlem görmemiş kumaş (0) alev uygulanınca tutuşmuş ve alev uzaklaştırıldıktan sonra tamamen yanmıştır. GP içeren nanosol (G7 – G12) ve hibrid (G17, G18) çözeltileriyle kaplanan kumaşlar alev uygulanınca tutuşmamış ve alev uzaklaştırıldıktan sonra yanmamıştır.

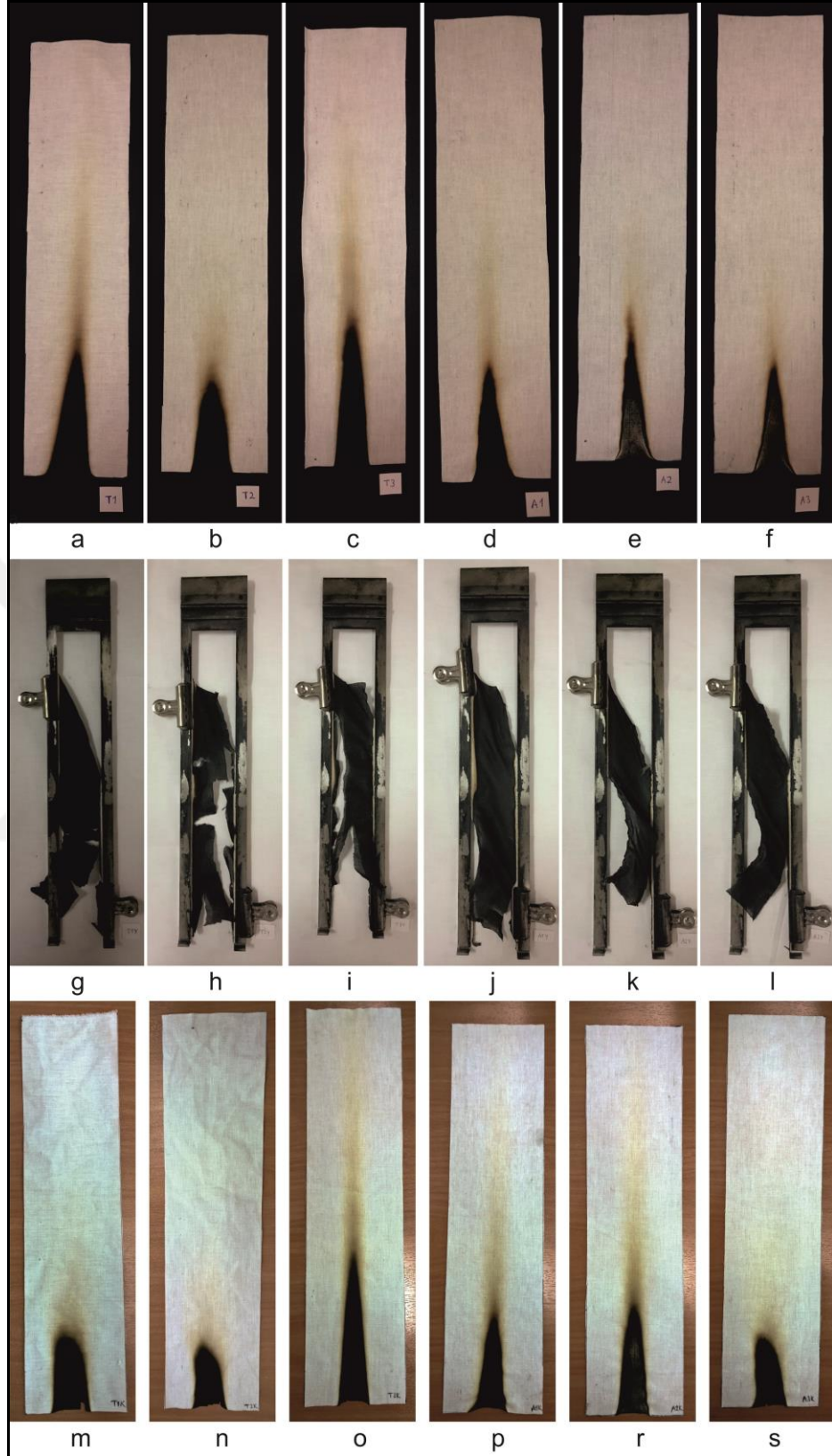
Kaplanan kumaşların yıkama ve kuru temizleme işleminden sonra dikey yakma testleri tekrarlanmıştır. Yıkanmış kumaşlar (G7 – G18) kömürleşerek tamamen yanmıştır. Kuru temizleme yapılan kumaşlar (G7 – G12) kaplanmış kumaşlarla benzer şekilde tutuşmamış ve yanmamıştır.

Tablo 3.4 Dikey yakma testi sonucunda elde edilen veriler.

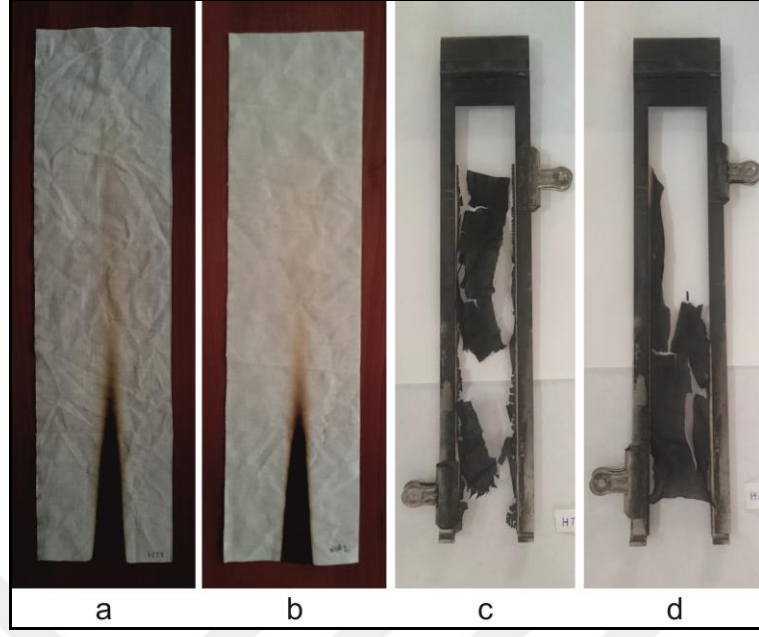
		Kumaş No							
		G7	G8	G9	G10	G11	G12	G17	G18
Kaplanmış Kumaş	Tutuşma	-	-	-	-	-	-	-	-
	Alevlenerek Yanma Süresi (sn)	-	-	-	-	-	-	-	-
	İçin İçin Yanma Süresi (sn)	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
	Erime/Damlama Oluşumu	-	-	-	-	-	-	-	-
Yıkılmış Kumaş	Tutuşma	+	+	+	+	+	+	+	+
	Alevlenerek Yanma Süresi (sn)	26,7	21,8	25,1	26,5	24,5	23,0	21,6	21,8
	İçin İçin Yanma Süresi (sn)	5	3	5	5	4	3	3	3
	Erime/Damlama Oluşumu	-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru Temizleme Yapılmış Kumaş	Tutuşma	-	-	-	-	-	-		
	Alevlenerek Yanma Süresi (sn)	-	-	-	-	-	-		
	İçin İçin Yanma Süresi (sn)	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2		
	Erime/Damlama Oluşumu	-	-	-	-	-	-		



Şekil 3.65 İşlem görmemiş kumaşın (0) dikey yakma testi sonrası görüntüsü.



Şekil 3.66 Nanosol çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G7, b. G8, c. G9, d. G10, e. G11, f. G12), yıkanmış kumaşların (g. G7, h. G8, i. G9, j. G10, k. G11, l. G12) ve kuru temizleme yapılmış kumaşların (m. G7, n. G8, o. G9, p. G10, r. G11, s. G12) dikey yakma testi sonrası görüntüleri.



Şekil 3.67 Hibrid çözeltileriyle kaplanmış kumaşların (a. G17, b. G18) ve yıkanmış kumaşların (c. G17, d. G18) dikey yakma testi sonrası görüntüleri.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Bu tez kapsamında su ve kimyasal madde tüketiminin az olduğu sol-jel yöntemi ile halojen içermeyen ancak yapısındaki fosfor ve azot ile güç tutuşurluk özelliği sağlayan kimyasal maddeler kullanılarak hazırlanan güç tutuşur nanosol ve hibrid çözeltilerinin pamuklu kumaşlara aktarılması ile pamuklu tekstil yüzeylerine güç tutuşurluk özelliği kazandırılması ve bu özelliğin yıkamaya karşı dayanıklı olması üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Tekstil materyallerine güç tutuşurluk özelliği kazandırmak için kullanılan konvansiyonel yöntemde fosfor-azot bileşikleri (amonyum tuzları) güç tutuşur madde olarak kullanılmakta ve 300 – 500 gr/lt gibi yüksek konsantrasyonda çalışılmaktadır (Tarakçıoğlu, 1979). Bu tez çalışmasında ise güç tutuşur madde olarak halojen içermeyen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Güç tutuşur madde olarak kullanılan fosfor-azot bileşikleri sol-jel yönteminin sağladığı avantajlardan biri olan az miktarda kimyasal madde kullanımı sayesinde, kimyasal madde konsantrasyonu oldukça düşürülerek çok az miktarda (%90 oranında azaltılarak 30 – 50 gr/lt gibi) kullanılmıştır. Sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan reçetelerle az miktarda kimyasal maddenin kumaşa aktarılması sağlanmış, etkili bir güç tutuşurluk etkisi elde edilmiştir.

Fosfor-azot içeren güç tutuşur madde olarak kullanılan guanidin fosfat (GP), amonyum fosfat (AP) ve diamonyum fosfat (DAP) ile karşılaştırıldığında, GP'nin AP ve DAP'a göre daha etkili güç tutuşurluk etkisi gösterdiği bulunmuştur. Bu nedenle çalışmalarda GP üzerinde yoğunlaşmış ve çeşitli yardımcı kimyasallar kullanılarak GP'nin güç tutuşurluk etkisinin geliştirilmesi için çalışılmıştır.

Farklı başlatıcı (tetraetoksisilan, TEOS veya (3-aminopropil)trietoksisilan, APTES) kullanımının güç tutuşurluk etkisini değiştirdiğini, APTES'in TEOS'dan daha iyi etki sağladığı ve bu durumun SEM görüntüleriyle lif yüzeyindeki kaplamaların APTES ile TEOS'a göre daha yoğun şekilde oluşması, XPS analiziyle N miktarının artması sayesinde sağlandığı tespit edilmiştir.

Çapraz bağlayıcı madde ((3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan, GPTMS) kullanımının güç tutuşurluk etkisini arttırdığı bulunmuştur. GPTMS'nin bu durumu SEM görüntüleriyle lif yüzeyindeki kaplamaların yoğunluğunu, lifler arasındaki bağların miktarını ve XPS analiziyle Si miktarını arttırması sayesinde sağladığı tespit edilmiştir.

Şelatlama maddesi (asetilaseton, AA) ve/veya asit tutucu (triethylamin, TEA) kullanımının güç tutuşurluk etkisini arttırdığı bulunmuştur. En iyi güç tutuşurluk değeri AA kullanımıyla sağlanmış ve oldukça yüksek LOI değerleri (G7: %53,5, G10: %59,9) elde edilmiştir. TGA-DTA analiziyle işlem görmemiş kumaşın ağırlık kaybının %82,4 olduğu, AA ve TEA kullanımıyla %37-39 oranında azaldığı tespit edilmiştir.

Nanosol çözeltileriyle hibrid çözeltilerine nazaran daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. VA içeren monomer çözeltisi (P) pamuklu kumaşa güç tutuşurluk etkisi sağlamamış, hibrid çözeltileri (G3, G4) nanosol çözeltileriyle (G15, G16) elde edilen LOI değerini %21-26 oranında azaltmıştır. MMA içeren hibrid çözeltileri (G17, G18) benzer şekilde nanosol çözeltileriyle (G7, G10) elde edilen LOI değerini %11-13 oranında azaltmıştır. MMA ile VA'ya göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumu, VA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanan kumaşların SEM görüntülerinde serbest partüküllerin miktarının artması desteklemektedir. Ancak MMA içeren hibrid çözeltileriyle kaplanan kumaşların SEM görüntülerinde lif yüzeyindeki kaplamanın düzgün şekilde oluştuğu görülmektedir.

Yıkama yapılan (30°C'de) kumaşlar alev yayılma ve dikey yakma testleriyle değerlendirilmiş, kumaşların işlem görmemiş kumaştan farklı olarak kömürleşerek yandıkları ve LOI değerlerinin %19-21 değerine düştüğü görülmüştür. SEM görüntülerinde kaplama ve çapraz bağlanmaların kısmen uzaklaşması yıkama dayanımının gerçekleştirilememesini desteklemektedir. Sadece GP, APTES, GPTMS, AA içeren nanosol çözeltisiyle kumaşın alev yayılma testiyle kendiliğinden sönmesi sonucu kısmen yıkama dayanımı sağlandığı bulunmuştur.

Pamuklu kumařlara kazandırılan güç tutuřurluk etkisinin kuru temizleme iřlemine karřı dayanımının yüksek olduđu, alev yayılma ve dikey yakma testiyle kumařların iřlem görmemiř kumařla benzer řekilde yanmadıkları ve LOI deđerlerinin %1-6 gibi dűřük oranlarda azalarak önemli ölçűde korunduđu görűlműřtür. SEM görüntülerinde kaplama ve çapraz bađlanmaların korunması kuru temizleme dayanımının gerçekleřtirilmesini desteklemektedir.

Sonuç olarak, pamuklu kumaşlara fosfor-azot içeren GP, azot içeren őr, Si içeren TEOS, GPTMS, Si-N içeren APTES gibi evre dostu kimyasal maddeler kullanarak hazırlanan nanosol ve hibrid çözeltileriyle fosfor-azot-silisyum sinerjisi sayesinde etkili güç tutuşurluk özelliği kazandırılmıştır. Fosfor-azot-silisyum sinerjisinin varlığı FTIR-ATR ve XPS analizleriyle kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abelkop, A. D., Graham, J. D. ve Royer, T. V. (2016). *Persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT) chemicals: technical aspects, policies, and practices*. Boca Raton: CRC Press.
- Aegerter, M. A. ve Mennig, M. (2004). *Sol-gel technologies for glass producers and users*. New York: Springer Science+Business Media.
- Aksit, A., Onar, N., Kutlu, B., Sergin, E. ve Yakin, I. (2016). Synergistic effect of phosphorus, nitrogen and silicon on flame retardancy properties of cotton fabric treated by sol-gel process. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 28 (3), 319-327.
- Alongi, J. ve Malucelli, G. (2013). Thermal stability, flame retardancy and abrasion resistance of cotton and cotton–linen blends treated by sol–gel silica coatings containing alumina micro-or nano-particles. *Polymer Degradation and Stability*, 98 (8), 1428-1438.
- Alongi, J., Carosio, F. ve Malucelli, G. (2012a). Layer by layer complex architectures based on ammonium polyphosphate, chitosan and silica on polyester-cotton blends: flammability and combustion behaviour. *Cellulose*, 19 (3), 1041-1050.
- Alongi, J., Ciobanu, M. ve Malucelli, G. (2011a). Sol–gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability. *Cellulose*, 18 (1), 167-177.
- Alongi, J., Ciobanu, M. ve Malucelli, G. (2012b). Sol–gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: effect of the structure of the alkoxysilane precursor. *Carbohydrate Polymers*, 87 (1), 627-635.

- Alongi, J., Ciobanu, M. ve Malucelli, G. (2012c). Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol–gel processes. *Carbohydrate Polymers*, 87 (3), 2093-2099.
- Alongi, J., Ciobanu, M., Tata, J., Carosio, F. ve Malucelli, G. (2011b). Thermal stability and flame retardancy of polyester, cotton, and relative blend textile fabrics subjected to sol–gel treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (4), 1961-1969.
- Alongi, J., Colleoni, C., Malucelli, G. ve Rosace, G. (2012d). Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol–gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, 97 (8), 1334-1344.
- Alongi, J., Colleoni, C., Rosace, G. ve Malucelli, G. (2012e). Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110 (3), 1207-1216.
- Alongi, J., Colleoni, C., Rosace, G. ve Malucelli, G. (2013). Phosphorus-and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: synergisms or additive effects?. *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2), 579-589.
- Alongi, J., Colleoni, C., Rosace, G. ve Malucelli, G. (2014). Sol–gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: effect of pure and phosphorus-doped silica phases. *Polymer Degradation and Stability*, 99, 92-98.
- Al-Oweini, R. ve El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R'' Si (OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919 (1), 140-145.

- Bechi, D. M., de Luca, M. A., Martinelli, M. ve Mitidieri, S. (2013). Organic–inorganic coatings based on epoxidized castor oil with APTES/TIP and TEOS/TIP. *Progress in Organic Coatings*, 76 (4), 736-742.
- Brancatelli, G., Colleoni, C., Massafra, M. R. ve Rosace, G. (2011). Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, 96 (4), 483-490.
- Brinker, C. J. ve Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. California: Academic Press.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications*. London: Imperial College Press.
- Chapple, S. A. ve Ferg, E. (2006). Influence of precursor ratios on the properties of cotton coated with a sol-gel flame retardant. *AATCC Review*, 6 (11), 36-40.
- Chung, C., Lee, M. ve Choe, E. K. (2004). Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. *Carbohydrate polymers*, 58 (4), 417-420.
- Cireli, A., Onar, N., Ebeoglul, M. F., Kayatekin, I., Kutlu, B., Culha, O. ve Celik, E. (2007). Development of flame retardancy properties of new halogen-free phosphorous doped SiO₂ thin films on fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (6), 3748-3756.
- Colleoni, C., Donelli, I., Freddi, G., Guido, E., Migani, V. ve Rosace, G. (2013). A novel sol-gel multi-layer approach for cotton fabric finishing by tetraethoxysilane precursor. *Surface and Coatings Technology*, 235, 192-203.
- Dong, C., Lu, Z., Zhu, P., Zhang, F. ve Zhang, X. (2015). Combustion behaviors of cotton fabrics treated by a novel guanidyl-and phosphorus-containing polysiloxane flame retardant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (1), 349-357.

- El-Shafei, A., ElShemy, M. ve Abou-Okeil, A. (2015). Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers*, 118, 83-90.
- Gao, M., Ling, B., Yang, S. ve Zhao, M. (2005). Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73 (1), 151-156.
- Gómez-Romero, P. ve Sanchez, C. (Eds.). (2004). *Functional hybrid materials*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Guglielmi, M., Kickelbick, G. ve Martucci, A. (Eds.). (2014). *Sol-gel nanocomposites*. New York: Springer Science+Business Media.
- Hendrix, J. E., Bostic, J. E., Olson, E. S. ve Barker, R. H. (1970). Pyrolysis and combustion of cellulose. I. Effects of triphenyl phosphate in the presence of nitrogenous bases. *Journal of Applied Polymer Science*, 14 (7), 1701-1723.
- Hoffmann, G., Veszprémi, T. ve Nagy, A. (1979). Properties of IR spectra of phosphorus doped SiO₂ Films. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 23 (3), 175-184.
- Horrocks, A. R. ve Price, D. (2001). *Fire retardant materials*. England: Woodhead Publishing Limited.
- Hu, J. (Ed.). (2008). *Fabric testing*. England: Woodhead Publishing Limited.
- Hu, S., Hu, Y., Song, L. ve Lu, H. (2011). Effect of modified organic–inorganic hybrid materials on thermal properties of cotton fabrics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (2), 423-427.

Hull, T. R. ve Kandola, B. K. (2009). *Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms*. England: Royal Society of Chemistry Publishing.

Innocenzi, P. (2016). *Sol to gel transition*. Switzerland: Springer International Publishing.

Jin, F., Xia, Y., Mao, Z., Ding, Y., Guan, Y. ve Zheng, A. (2014). Special spherical shell-shaped foam deriving from guanidine phosphate–pentaerythritol system and its intumescent fire retardant effects on polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 252-259.

Kickelbick, G. (2014). Hybrid materials: past, present and future. *Hybrid Materials*, 1 (1), 39–51.

Kickelbick, G. (Ed.). (2007). *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Kilinc, F. S. (Ed.). (2013). *Handbook of fire resistant textiles*. England: Woodhead Publishing Limited.

Launer, P. J. (2013). Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. B. Arkles, ve G. L. Larson (Eds.), *Silicon compounds: silanes and silicones: a survey of properties and chemistry* (3th ed.) içinde (177-180). Morrisville: Gelest Inc..

Lazghab, M., Saleh, K. ve Guigon, P. (2010). Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (5), 686-692.

- Lessan, F., Montazer, M. ve Moghadam, M. B. (2011). A novel durable flame-retardant cotton fabric using sodium hypophosphite, nano TiO₂ and maleic acid. *Thermochimica Acta*, 520 (1), 48-54.
- Levy, D. ve Zayat, M. (Eds.). (2015). *The sol-gel handbook: synthesis, characterization and applications*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Lewin, M., Atlas, S. M. ve Pearce, E. M. (Eds.). (1975). *Flame-retardant polymeric materials*. New York: Plenum Press.
- Liu, Y., Pan, Y. T., Wang, X., Acuña, P., Zhu, P., Wagenknecht, U., Heinrich, G., Zhang, X. Q., Wang, R. ve Wang, D. Y. (2016). Effect of phosphorus-containing inorganic-organic hybrid coating on the flammability of cotton fabrics: synthesis, characterization and flammability. *Chemical Engineering Journal*, 294, 167-175.
- Mahltig, B. ve Textor, T. (2008). *Nanosols and textiles*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..
- Morgan, A. B. ve Wilkie, C. A. (Eds.). (2014). *Non-halogenated flame retardant handbook*. New Jersey: Scrivener Publishing LLC.
- Onar, N. ve Mete, G. (2016). Development of water-, oil-repellent and flame-retardant cotton fabrics by organic-inorganic hybrid materials. *The Journal of the Textile Institute*, 1-15.
- Papaspyrides, C. D. ve Kiliaris, P. (Eds.). (2014). *Polymer green flame retardants*. Netherlands: Elsevier.
- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to sol-gel processing*. New York: Springer Science+Business Media.

- Przybylak, M., Maciejewski, H., Dutkiewicz, A., Wesołek, D. ve Władyka-Przybylak, M. (2016). Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds. *Polymer Degradation and Stability*. 128, 55-64.
- Rubio, F., Rubio, J. ve Oteo, J. L. (1998). A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 31 (1), 199-219.
- Schindler, W. D. ve Hauser, P. J. (2004). *Chemical finishing of textiles*. England: CRC Press.
- Segev, O., Kushmaro, A. ve Brenner, A. (2009). Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6 (2), 478-491.
- Shaw, S. (2010). Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?. *Reviews on Environmental Health*, 25 (4), 261-306.
- Suvitha, A. ve Murugakoothan, P. (2012). Synthesis, growth, structural, spectroscopic and optical studies of a semiorganic NLO crystal: Zinc guanidinium phosphate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 266-270.
- Tarakçioğlu, I. (1979). *Tekstil terbiyesi ve makineleri*. 1. Cilt. İzmir: Ege Üniversitesi Matbaası.
- Turova, N. Y., Turevskaya, E. P., Kessler, V. G. ve Yanovskaya, M. I. (2002). *The chemistry of metal alkoxides*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Vasiljević, J., Hadžić, S., Jerman, I., Černe, L., Tomšič, B., Medved, J., Godec, M., Orel, B. ve Simončič, B. (2013). Study of flame-retardant finishing of cellulose

fibres: organic–inorganic hybrid versus conventional organophosphonate. *Polymer Degradation and Stability*, 98 (12), 2602-2608.

Vasiljević, J., Jerman, I., Jakša, G., Alongi, J., Malucelli, G., Zorko, M., Tomšič, B. ve Simončič, B. (2015). Functionalization of cellulose fibres with DOPO-polysilsesquioxane flame retardant nanocoating. *Cellulose*, 22 (3), 1893-1910.

Vasiljević, J., Tomšič, B., Jerman, I., Orel, B., Jakša, G. ve Simončič, B. (2014). Novel multifunctional water-and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol–gel process. *Cellulose*, 21 (4), 2611-2623.

Visakh, P. ve Arao, Y. (2015). *Flame retardants: polymer blends, composites and nanocomposites*. Switzerland: Springer International Publishing.

Wang, Q., Fan, X., Gao, W. ve Chen, J. (2006). Characterization of bioscoured cotton fabrics using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy techniques. *Carbohydrate Research*, 341 (12), 2170-2175.

Weil, E. D. ve Levchik, S. V. (2009). *Flame retardants for plastics and textiles: practical applications*. Germany: Carl Hanser Verlag GmbH & Co KG.

World Health Organization. (1997). Flame retardants: a general introduction. *Environmental Health Criteria*, 192, Geneva, Switzerland. 15 Kasım 2016, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>.

Zhang, Q., Zhang, W., Huang, J., Lai, Y., Xing, T., Chen, G., Jin, W., Liu, H. ve Sun, B. (2015). Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols. *Materials & Design*, 85, 796-799.

Zuo, J. D., Liu, S. M. ve Sheng, Q. (2010). Synthesis and application in polypropylene of a novel of phosphorus-containing intumescent flame retardant. *Molecules*, 15 (11), 7593-7602.