



**TERMOSET POLYESTER REÇİNE ESASLI
ÇOK FONKSİYONLU KOMPOZİT
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Doktora Tezi

Deniz KARABULUT

Eskişehir 2025

**TERMOSET POLYESTER REÇİNE ESASLI ÇOK FONKSİYONLU
KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Deniz KARABULUT

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Şubat 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21DRP055 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Deniz KARABULUT'UN TERMOSET POLYESTER REÇİNE ESASLI ÇOK FONKSİYONLU KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ başlıklı çalışması 12/02/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ	
Üye	: Prof. Dr. Murat ERDEM	
Üye	: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN	
Üye	: Prof. Dr. Elif AKBAY	
Üye	: Doç. Dr. Gökтуğ GÜNKAYA	

Prof. Dr. Harun BÖCÜK
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

12/02/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm doktora ğrencisi Deniz KARABULUT, TERMOSET POLYESTER REÇİNE ESASLI ÇOK FONKSİYONLU KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİşTİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı
Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

ÖZET

TERMOSET POLYESTER REÇİNE ESASLI ÇOK FONKSİYONLU KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Deniz KARABULUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Şubat 2025

Danışman: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN)

Termoset reçineler ve termoset reçineler kullanılarak üretilen kompozit malzemeler yanıcıdır. Bu yüzden, kompozit malzemelerin yanma özellikleri uluslararası standartlara uygun olmalıdır. Bu çalışmada; termoset matris olarak doymamış polyester reçine, takviye elemanı olarak cam elyaf, alev geciktirici katkı malzemeleri olarak trietil fosfat (TEP), difenil kresil fosfat (DPK), alüminyum hidroksit (ATH) kullanılmıştır. Doymamış polyester reçine (UPR) hazırlamak için ilk olarak doymamış polyester makromolekülleri sentezlenmiştir. Bu makromoleküllerin yapıları nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektroskopisiyle incelenmiş; sayıca ortalama molekül ağırlıkları ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak (GPC) belirlenmiştir. Bu makromoleküller, stiren monomeriyle seyreltilerek UPR termoset reçinesi üretilmiştir. UPR ile TEP, DPK, ATH alev geciktirici katkı malzemeleri karıştırılarak yüksek yanma dayanımı sergileyen termoset reçineler hazırlanmıştır. Bu matrislerin fiziksel özellikleri yoğunluk, viskozite, reaktivite testleriyle; kimyasal yapıları Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisiyle (FTIR); termal ayrışmaları termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine bağlı termogravimetrik analiz (TGA-FTIR) ile; mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA), eğilme, sertlik, çekme, darbe, yük altında eğilme (HDT) testleriyle; yanma özellikleri oksijen indeksi (LOI), dikey yakma (UL-94), konik kalorimetre (CCT) ve duman yoğunluğu testleriyle incelenmiştir. Alev geciktirici katkı malzemelerinin ilavesiyle mekanik özellikler düşerken yanma özellikleri gelişmiştir. UPR, UPR-T10-A10 (yanma özellikleri en yüksek) termoset reçineler ve cam elyaflar kullanılarak kompozit malzemeler üretilmiş ve kıyaslanmıştır. Bu kompozit malzemelerin fiziksel özellikleri yoğunluk testiyle; mekanik özellikleri DMA, sertlik, eğilme, darbe testleriyle; yanma özellikleri LOI, UL-94, CCT, duman yoğunluğu testleriyle karakterize edilmiştir. Bu çalışma sonucunda; yanma özellikleri EN 45545-2 standardına uygun, mekanik özellikleri yüksek, yüzeyi antimikrobiyal ve raylı araçlarda kullanılabilir çok fonksiyonlu kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Termoset polimerler, Kompozit malzeme, Mekanik mukavemet, Alev geciktirici Antimikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON THERMOSET POLYESTER RESIN

Deniz KARABULUT

Department of Chemical Engineering
Programme in Chemical Technologies

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, February 2025

Supervisor: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ
(Co-Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN)

Thermoset resins and composite materials produced using thermoset resins are flammable. For this reason, combustion properties of composite materials must comply with international standards. In this study, unsaturated polyester resin (UPR) was used as a thermoset matrix, glass fibers as reinforcement element, triethyl phosphate (TEP), diphenyl cresyl phosphate (DPK), aluminum hydroxide (ATH) were used as flame retardants. To prepare UPR, unsaturated polyester macromolecules were initially synthesized. The chain structures of macromolecules were investigated using nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) spectroscopy, and their number average molecular weights and weight average molecular weights were determined using gel permeation chromatography (GPC). UPR was prepared by blending macromolecules and styrene. Flame-retardant thermoset resins were prepared by blending TEP, DPK, and ATH. Thermoset resins were investigated by physical (density, viscosity, reactivity), chemical (FTIR), mechanical (DMA, flexural, hardness, tensile, impact, HDT), thermal (TGA, TGA-FTIR) and combustion (LOI, UL-94, CCT, smoke density) tests. Composites were produced by reinforcing UPR, UPR-T10-A10 (highly flame retardant) thermoset resins with glass fibres. The physical properties of the composites were examined using density tests, and their mechanical properties were assessed using DMA, hardness, flexural, and impact tests, while the burning properties were evaluated through LOI, UL-94, CCT, and smoke density tests. As a result of this study, multifunctional composite materials have been developed that exhibit combustion properties in compliance with the EN 45545-2 standard, possess high mechanical strength, feature antimicrobial surfaces, and are suitable for use in rail vehicles.

Keywords: Thermoset polymers, Composite materials, Flame Retardancy, Mechanical strength, Antimicrobial activity.

TEŞEKKÜR

Doktora sürecimde; emek, ilgi ve içtenliklerinden dolayı sevgili danışmanlarım Prof. Dr. Hande ÇELEBİ, Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN'e, ilgi ve desteklerini asla esirgemeyen Prof. Dr. Murat ERDEM, Doç. Dr. Göktuğ GÜNKAYA'ya, yardımları için Prof. Dr. Aydın DOĞAN, Prof. Dr. A. Tuğrul SEYHAN, Prof. Dr. Suzan Biran AY ve Doç Dr. Fadime KARAER'e, ESKİM Kimya'ya, çalışma arkadaşlarım Serap ERSÖZ, Çağlar SUBAŞI, Özge PELEN, Feyzullah GÜNDOĞAN, Erdoğan DAŞDEMİR'e, sevgili aileme, dostlarım Ömer DEMİRTAŞ, Nihal ALTINKAYA, Can YAĞMAHAN, Gamze YAĞMAHAN ve Bulut YAĞMAHAN'a bütün içtenliğimle çok teşekkür ederim.

Deniz KARABULUT

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Deniz KARABULUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVI
GÖRSELLER DİZİNİ	XX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Doymamış Polyester Reçineler	3
2.1.1. Doymamış polyester reçinelerin üretimi	3
2.1.1.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezi.....	3
2.1.1.2. Doymamış polyester reçinelerin hazırlanması	6
2.1.2. Doymamış polyester reçinelerin özellikleri	8
2.1.2.1. Doymamış polyester reçinelerin fiziksel özellikleri	8
2.1.2.2. Doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri.....	8
2.1.2.3. Doymamış polyester reçinelerin yanma özellikleri.....	10
2.1.3. Doymamış polyester reçinelerin kullanım alanları	10
2.2. Cam Elyaf Takviyeli Plastik (GFRP) Kompozit Malzemeler	10
2.2.1. GFRP kompozit malzemelerin üretimi	11
2.2.2. GFRP kompozit malzemelerin özellikleri	14
2.2.2.1. GFRP kompozit malzemelerin fiziksel özellikleri.....	14

2.2.2.2. GFRP kompozit malzemelerin mekanik özellikleri.....	15
2.2.2.3. GFRP kompozit malzemelerin yanma özellikleri	17
2.2.3. GFRP kompozit malzemelerin kullanım alanları	17
3. KARAKTERİZASYON	21
3.1. Doymamış Polyester Makromoleküllerinin Karakterizasyonu	21
3.1.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi	21
3.1.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	21
3.2. Termoset Reçinelerin Karakterizasyonu	22
3.2.1. Fiziksel analizler	22
3.2.1.1. Yoğunluk.....	22
3.2.1.2. Viskozite	22
3.2.1.3. Reaktivite.....	23
3.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi.....	23
3.2.3. Mekanik analizler.....	24
3.2.3.1. Camı geçiş sıcaklığı (T_g)	24
3.2.3.2. Eğilme	25
3.2.3.3. Sertlik	25
3.2.3.4. Çekme.....	25
3.2.3.5. Darbe	26
3.2.3.6. Yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı	27
3.2.4. Termal analizler	27
3.2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	27
3.2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine bağlı termogravimetrik analiz (TGA-FTIR)	28
3.2.5. Yanma analizleri.....	29
3.2.5.1. Oksijen indeksi (LOI)	29
3.2.5.2. Dikey yakma (UL-94)	30
3.2.5.3. Yanma davranışları (CCT).....	32
3.2.5.4. Duman yoğunluğu.....	33
3.2.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	34
3.2.6. Antimikrobiyal aktivite.....	34
3.3. GFRP Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu.....	35

3.3.1. Fiziksel analizler	35
3.3.1.1. Yoğunluk.....	35
3.3.2. Mekanik analizler	35
3.3.2.1. Camı geçiş sıcaklığı (T_g)	35
3.3.2.2. Eğilme	35
3.3.2.3. Sertlik	35
3.3.2.4. Darbe	35
3.3.3. Yanma analizleri.....	36
3.3.3.1. Oksijen indeksi (LOI)	36
3.3.3.2. Dikey ve yatay yakma (UL-94)	36
3.3.3.3. Yanma davranışları (CCT)	36
3.3.3.4. Duman yoğunluğu	36
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	37
5. DENEYSEL YÖNTEM	46
5.1. Termoset Reçinelerin Üretilmesi	47
5.1.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezlenmesi	47
5.1.2. Doymamış polyester reçinenin hazırlanması	49
5.1.3. Termoset reçinelerin hazırlanması	50
5.2. GFRP Kompozit Malzemelerin Üretilmesi.....	51
5.3. Karakterizasyon	53
5.3.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin karakterizasyonu.....	53
5.3.1.1. Makromolekül yapısının analizi (1H -NMR)	53
5.3.1.2. Sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi (GPC)	53
5.3.2. Termoset reçinelerin karakterizasyonu	54
5.3.2.1. Termoset reçinelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi	54
Yoğunluk ölçümü.....	54
Viskozite ölçümü.....	55
Reaktivite ölçümü	55
5.3.2.2. Termoset reçinelerin kimyasal yapılarının incelenmesi (FTIR)	55
5.3.2.3. Termoset reçinelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi.....	55
Camı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi.....	55

<i>Eğilme özelliklerinin belirlenmesi</i>	56
<i>Sertlik değerlerinin belirlenmesi</i>	56
<i>Çekme özelliklerinin belirlenmesi</i>	56
<i>Darbe dayanımı değerlerinin belirlenmesi</i>	56
<i>HDT sıcaklıklarının ölçülmesi</i>	57
<i>5.3.2.4. Termoset reçinelerin termal ayrışma özelliklerinin incelenmesi</i>	57
<i>Termal ayrışma sıcaklıklarının belirlenmesi (TGA)</i>	57
<i>Termal ayrışma ile açığa çıkan ürünlerin analizi (TGA-FTIR)</i>	57
<i>5.3.2.5. Termoset reçinelerin yanma özelliklerinin belirlenmesi</i>	57
<i>Oksijen indeksi değerlerinin belirlenmesi (LOI)</i>	57
<i>Dikey yakma testleri (UL-94)</i>	57
<i>Yanma davranışlarının belirlenmesi (CCT)</i>	57
<i>Duman yoğunluklarının ölçülmesi</i>	58
<i>Yanma sonrası kalıntı yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi (SEM)</i>	58
<i>5.3.2.6. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi</i>	58
5.3.3. GFRP kompozit malzemelerin karakterizasyonu	59
<i>5.3.3.1. GFRP kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi</i>	59
<i>Yoğunluk ölçümü</i>	59
<i>5.3.3.2. GFRP kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi</i>	59
<i>Camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi</i>	59
<i>Eğilme özelliklerinin belirlenmesi</i>	60
<i>Sertlik değerlerinin belirlenmesi</i>	60
<i>Darbe dayanımı değerlerinin belirlenmesi</i>	60
<i>5.3.3.3. GFRP kompozit malzemelerin yanma özelliklerinin belirlenmesi</i>	60
<i>Oksijen indeksi değerlerinin belirlenmesi (LOI)</i>	60
<i>Dikey ve yatay yakma testleri (UL-94)</i>	61
<i>Yanma davranışlarının belirlenmesi (CCT)</i>	61
<i>Duman yoğunluklarının ölçülmesi</i>	61
6. BULGULAR	62

6.1. Doymamış Polyester Makromoleküllerinin Özellikleri.....	62
6.1.1. Makromolekül yapısı (¹ H-NMR)	62
6.1.2. Sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklar (GPC)	64
6.2. Termoset Reçinelerin Özellikleri.....	65
6.2.1. Termoset reçinelerin fiziksel özellikleri	65
6.2.1.1. Yoğunluk sonuçları	65
6.2.1.2. Viskozite sonuçları.....	66
6.2.1.3. Reaktivite sonuçları	67
6.2.2. Termoset reçinelerin kimyasal yapıları (FTIR)	69
6.2.3. Termoset reçinelerin mekanik özellikleri.....	72
6.2.3.1. Camı geçiş sıcaklıkları (<i>T_g</i>).....	72
6.2.3.2. Eğilme özellikleri	75
6.2.3.3. Sertlik sonuçları.....	78
6.2.3.4. Çekme özellikleri.....	79
6.2.3.5. Darbe dayanımı sonuçları	80
6.2.3.6. HDT sıcaklıkları	82
6.2.4. Termoset reçinelerin termal ayrışma özellikleri	83
6.2.4.1. Termal ayrışma sıcaklıkları (TGA)	83
6.2.4.2. Termal ayrışma ürünleri (TGA-FTIR)	85
6.2.5. Termoset reçinelerin yanma özellikleri.....	87
6.2.5.1. LOI sonuçları.....	87
6.2.5.2. Dikey yakma test sonuçları (UL-94)	88
6.2.5.3. Yanma davranışları (CCT).....	89
6.2.5.4. Duman yoğunlukları	95
6.2.5.5. SEM görüntüleri.....	97
6.2.6. Antimikrobiyal aktivite test sonuçları.....	99
6.3. GFRP Kompozit Malzemelerin Özellikleri	99
6.3.1. GFRP malzemelerin fiziksel özellikleri	99
6.3.1.1. Yoğunluk sonuçları	99
6.3.2. GFRP malzemelerin mekanik özellikleri	100
6.3.2.1. Camı geçiş sıcaklıkları (<i>T_g</i>).....	100
6.3.2.2. Eğilme özellikleri	102
6.3.2.3. Sertlik sonuçları.....	103

6.3.2.4. Darbe dayanımı sonuçları.....	104
6.3.3. GFRP malzemelerin yanma özellikleri.....	104
6.3.3.1. LOI sonuçları.....	104
6.3.3.2. Dikey ve yatay yakma test sonuçları (UL-94)	106
6.3.3.3. Yanma davranışları (CCT).....	108
6.3.3.4. Duman yoğunlukları	112
7. GENEL SONUÇLAR.....	116
KAYNAKÇA.....	122
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin kullanılan monomerlere göre özellikleri [9]	5
Tablo 2.2. Doymamış polyester reçinenin kullanılan reaktif seyreltici monomerlere göre özellikleri [9, 12].....	7
Tablo 2.3. Ticari doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri [13, 19-20]	9
Tablo 2.4. GFRP kompozit malzemelerin yoğunlukları [19]	14
Tablo 2.5. Ticari doymamış polyester reçineler kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri [19].....	15
Tablo 2.6. Farklı formlarda işlenmiş cam elyaf formları ve ticari ortoftalik reçine kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin özellikleri [19]	16
Tablo 2.7. GFRP kompozit malzemelerin ticari doymamış polyester reçine ve işlenmiş cam elyaf formlarına göre darbe dayanımı [19]	16
Tablo 3.1. ISO 4589-2 standardına göre malzeme formları, boyutları ve değerlendirme kriterleri [84].....	30
Tablo 3.2. CCT ile elde edilen ve yanma davranışlarını incelemede kullanılan veriler [87]	32
Tablo 4.1. Doymamış polyester reçinelerin içeriğine bağlı olarak çekme özellikleri [99].....	38
Tablo 4.2. Alev geciktirici reaktif monomerler [100].....	38
Tablo 4.3. Alev geciktirici reaktif seyreltici monomerler [100]	40
Tablo 4.4. Alev geciktirici katkı malzemeleri [100].....	42
Tablo 4.5. Reçine transfer kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri [122].....	44
Tablo 4.6. Filament sarma ile üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı [127]	45
Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve fiziksel özellikleri	46
Tablo 5.2. Doymamış polyester makromoleküllerinin içeriği	48
Tablo 5.3. Doymamış polyester reçinenin içeriği	49
Tablo 5.4. Termoset reçinelerin içerikleri.....	50
Tablo 5.5. GFRP kompozit malzemelerin içerikleri	53

Tablo 6.1. Termoset reçinelerin depolama modülleri (farklı sıcaklıklarda) ve çapraz bağ yoğunlukları.....	75
Tablo 6.2. Termoset reçinelerin eğilme özellikleri	76
Tablo 6.3. Glikollerin doymamış polyester reçinelerin eğilme özelliklerine etkisi [7].....	77
Tablo 6.4. Termoset reçinelerin çekme özellikleri.....	79
Tablo 6.5. Termoset reçineler ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA sonuçları.....	83
Tablo 6.6. Termoset reçinelerin UL-94 standardına göre dikey yakma test sonuçları.....	88
Tablo 6.7. Termoset reçinelerin konik kalorimetre testi sonuçları	90
Tablo 6.8. Termoset reçinelerin TSP değerleri, CO ve CO ₂ derişimleri.....	90
Tablo 6.9. Doymamış polyester reçinelerin termal ayrışması ile açığa çıkan ürünler [182-183]	91
Tablo 6.10. GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri	102
Tablo 6.11. GFRP kompozit malzemelerin UL-94 standardına göre dikey ve yatay yakma test sonuçları	107
Tablo 6.12. GFRP kompozit malzemelerin konik kalorimetre testi sonuçları.....	108
Tablo 6.13. Raylı araç parçalarının gereksinim setlerine göre belirlenen kullanım alanları, gereksinim setlerine göre MARHE sınır değerleri ve MARHE değerlerine göre zararlılık seviyeleri [202]	109
Tablo 6.14. Raylı araç parçalarının gereksinim setlerine göre belirlenen kullanım alanları, gereksinim setlerine göre duman yoğunluğu verileri (Ds ₄ , VOF ₄ , Ds) sınır değerleri ve zararlılık seviyeleri [202]..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Tablo 7.1. UPR ve UPR-T10-A10 termoset matrislerinin ve ticari ürünlerin özellikleri	119
Tablo 7.2. UPR-GFRP, UPR-T10-A10 ^{Ant} -GFRP ve ticari kompozit malzemelerin eğilme özellikleri	121
Tablo 7.3. UPR-GFRP ve UPR-T10-A10 ^{Ant} -GFRP kompozit malzemelerinin uygun olduğu gereksinim setleri, gereksinim setlerine göre kullanım alanları ve karşıladığı zararlılık seviyeleri.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Doymamış dikarboksilik asitler: maleik anhidrit, maleik asit, fumarik asit [8]	3
Şekil 2.2. Doymuş dikarboksilik asitler: Ftalik anhidrit (a), ftalik asit (b), tetrahidroftalik anhidrit (c), izoftalik asit (d), klorendik asit (e), tereftalik asit (g) [8]	4
Şekil 2.3. Glikoller: Dietilen glikol (a), dipropilen glikol (b), 1,6-heksandiol (c), neopentil glikol (d) [8]	4
Şekil 2.4. 20 kg kapasiteli prototip reaktör sistemi (sol) ve 20 m ³ kapasiteli endüstriyel reaktör sistemi (sağ) [8, 10]	6
Şekil 2.5. Çapraz bağlı ağ yapısı: ftalik anhidrit (sarı), propilen glikol (mavi), stiren (açık pembe) [9]	8
Şekil 2.6. El yatırması yöntemi [32]	11
Şekil 2.7. Püskürtme yöntemi [32]	11
Şekil 2.8. Basınçla kalıplama yöntemi [34]	12
Şekil 2.9. Pultrüzyon yöntemi [35]	12
Şekil 2.10. Reçine transfer kalıplama yöntemi [36]	13
Şekil 2.11. Filament sarma yöntemi [37]	13
Şekil 2.12. Vakum infüzyon yöntemi [38]	14
Şekil 2.13. İşlenmiş cam elyaf formları [39]	14
Şekil 3.1. NMR spektroskopisi [56]	21
Şekil 3.2. Jel geçirgenlik kromatografisi kolonunda moleküllerin boyutlarına göre ayrılması [58]	22
Şekil 3.3. Dönel viskozimetre [61]	23
Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi [65]	24
Şekil 3.5. Dinamik mekanik analiz [68]	24
Şekil 3.6. Üç nokta eğilme test düzeneği [71]	25
Şekil 3.7. Çekme test düzeneği [74]	26
Şekil 3.8. Darbe dayanımı test düzeneği [75]	26
Şekil 3.9. Yük altında eğilme (HDT) test düzeneği [77]	27
Şekil 3.10. Termogravimetrik analiz [80]	28

Şekil 3.11. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine bağlı termogravimetrik analiz diyagramı [81]	28
Şekil 3.12. Oksijen indeksi test düzeneği [83]	29
Şekil 3.13. UL-94 standardına göre dikey yakma test düzeneği [85].....	31
Şekil 3.14. Konik kalorimetre çalışma prensibi [87].....	33
Şekil 3.15. Duman yoğunluğu ölçüm prensibi [90].....	33
Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibi [80].....	34
Şekil 5.1. Tepkime süresine bağlı olarak ölçülen tepkime ortamı asit değerleri.....	49
Şekil 6.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 6.2. Doymamış polyester makromoleküllerinin hipotetik yapısı	64
Şekil 6.3. Doymamış polyester makromoleküllerinin alıkonulma zamanı- logaritmik kütle dağılımı eğrisi.....	65
Şekil 6.4. Termoset reçinelerin yoğunlukları	65
Şekil 6.5. Termoset reçinelerin viskoziteleri	66
Şekil 6.6. Kobalt tuzları (hızlandırıcı) varlığında gerçekleşen redoks tepkimeleri ile peroksitlerin serbest radikal gruplara ayrışma tepkimesi [138].....	67
Şekil 6.7. Doymamış polyester makromolekülü ile peroksitlerin ayrışması sebebi ile açığa çıkan serbest radikallerin tepkime mekanizması [138]	68
Şekil 6.8. Serbest radikal zincir yayılımı yani çapraz bağlı ağ oluşumu tepkime mekanizması [138].....	68
Şekil 6.9. Peroksitlerin ayrışması sonucu açığa çıkan serbest radikaller ile inhibitörlerin tepkime mekanizması [139].....	68
Şekil 6.10. Termoset reçinelerin reaktiviteleri	69
Şekil 6.11. UPR, UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin ATR- FTIR spektrumları.....	70
Şekil 6.12. UPR, UPR-D5, UPR-D10 ve UPR-D15 termoset reçinelerinin ATR- FTIR spektrumları.....	70
Şekil 6.13. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10, UPR-T10-A15 termoset reçinelerin ve ATH alev geciktirici katkı malzemesinin ATR-FTIR spektrumları	71
Şekil 6.14. Termoset reçinelerin kayıp modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	72
Şekil 6.15. Termoset reçinelerin depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	73

Şekil 6.16. Termoset reçinelerin sönmüleme faktörü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	73
Şekil 6.17. Termoset reçinelerin eğilme dayanımı-uzama eğrilerinin karşılaştırılması	77
Şekil 6.18. Termoset reçinelerin sertlikleri	78
Şekil 6.19. Termoset reçinelerin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrilerinin karşılaştırılması	80
Şekil 6.20. Termoset reçinelerin darbe dayanımı	81
Şekil 6.21. Termoset reçinelerin HDT sıcaklıkları	82
Şekil 6.22. Termoset reçineler ile ATH ve TEP alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrilerinin karşılaştırılması	84
Şekil 6.23. UPR, UPR-T10, UPR-D10, UPR-T10-A10 termoset reçineleri ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin DTG eğrileri	85
Şekil 6.24. UPR-T10, UPR-T10-A5 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin TGA-FTIR spektrumları	86
Şekil 6.25. Termoset reçinelerin LOI değerleri	87
Şekil 6.26. Doymamış polyester reçinelerin termal ayrışma tepkimeleri [100]	92
Şekil 6.27. TEP alev geciktirici katkı malzemesinin termal ayrışma tepkimeleri [185]	93
Şekil 6.28. HOPO ₂ grupları ile hidrokarbonların tepkimeleri: alev inhibisyon tepkimeleri [186]	94
Şekil 6.29. Termoset reçinelerin en yüksek optik duman yoğunlukları	96
Şekil 6.30. Termoset reçinelerin başlangıçtaki duman üretim hızları	96
Şekil 6.31. Termoset reçinelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunluklarının kümülatif değerleri	97
Şekil 6.32. GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	100
Şekil 6.33. GFRP kompozit malzemelerin depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	100
Şekil 6.34. GFRP kompozit malzemelerin sönmüleme faktörü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları	101
Şekil 6.35. GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı-uzama eğrilerinin karşılaştırılması	103

Şekil 6.36. GFRP kompozit malzemelerin sertlikleri.....	103
Şekil 6.37. GFRP kompozit malzemelerin darbe dayanımı	104
Şekil 6.38. GFRP kompozit malzemelerin LOI değerleri	105
Şekil 6.39. GFRP kompozit malzemelerin en yüksek optik yoğunlukları	112
Şekil 6.40. GFRP kompozit malzemelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunlukları	113
Şekil 6.41. GFRP kompozit malzemelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunluklarının kümülatif değerleri	113



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Açık kalıplama yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit ızgaralar [47].....	18
Görsel 2.2. Pultrüzyon yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit trabzanlar [47].....	18
Görsel 2.3. Filament sarma yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit su boruları [20]	18
Görsel 2.4. GFRP kompozit malzemeler kullanılarak inşa edilmiş St. James Kilisesi, Londra [48]	19
Görsel 2.5. Basınçla kalıplama yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit tamponlar ve teker üstleri [49-50].....	19
Görsel 2.6. Vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiş tekne gövdesi [52]	19
Görsel 2.7. Raylı araçların üretiminde kullanılan kompozit malzemeler [5].....	20
Görsel 2.8. Pultrüzyon ve basınçla kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemeler (vagon bileşenleri) [53] ve basınçla kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemeler (vagon duvarları ve yolcu koltukları) [54]	20
Görsel 5.1. 20 kg kapasiteli paslanmaz çelik pilot reaktör sistemi [128]	47
Görsel 5.2. Pleksi levha üzerine yerleştirilmiş cam elyaf kumaşlar	51
Görsel 5.3. Cam elyaf kumaşların soyma kumaşı ile örtülmesi.....	51
Görsel 5.4. Soyma kumaşı üzerine infüzyon filesi serilmesi	52
Görsel 5.5. Pleksi levhanın infüzyon naylonu ile kaplanması	52
Görsel 5.6. Cam elyaf kumaşların vakum uygulanarak termoset reçinelerle ıslatılması	53
Görsel 5.7. Reaktivite ölçüm sistemi	55
Görsel 5.8. DMA test numunesi.....	56
Görsel 5.9. ISO 178 (eğilme), ISO 7619 (sertlik), ISO 180 (darbe), ISO 75 (HDT), ISO 4589-2 (LOI) standartlarına göre test numunesi.....	56
Görsel 5.10. Tip 1A çekme test numunesi	56
Görsel 5.11. UL-94 standardına göre dikey yakma test numunesi	57
Görsel 5.12. Konik kalorimetre test numunesi.....	58
Görsel 5.13. Duman yoğunluğu test numunesi	58
Görsel 5.14. DMA test numunesi.....	59
Görsel 5.15. Eğilme test numunesi	60

Görsel 5.16. ISO 7619 (sertlik) ve ISO 4589-2 (LOI) standartlarına göre test numunesi	60
Görsel 5.17. Darbe test numunesi	60
Görsel 5.18. UL-94 standardına göre dikey yakma ve yatay yakma test numunesi	61
Görsel 5.19. Konik kalorimetre test numunesi.....	61
Görsel 5.20. Duman yoğunluğu test numunesi	61
Görsel 6.1. Termoset reçinelerin LOI testi sonrası görüntüleri ve beş analizin sonucu	88
Görsel 6.2. Termoset reçinelerinin dikey yakma testi sırasında alınan görüntüleri.....	89
Görsel 6.3. Termoset reçinelerin konik kalorimetri testi öncesi ve sonrası görüntüleri.....	95
Görsel 6.4. UPR, UPR-T10, UPR-T10-A10 reçinelerinin konik kalorimetre testi sonrası yüzey morfolojileri	98
Görsel 6.5. UPR-T10-A10 termoset reçinesinin konik kalorimetre testi sonrası yüzey morfolojisi	98
Görsel 6.6. UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10 ^{Ant.} termoset reçinelerinin E. Coli ve S. Aureus bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	99
Görsel 6.7. GFRP kompozit malzemelerin LOI testi sonrası görüntüleri ve beş analizin sonucu.....	106
Görsel 6.8. GFRP kompozit malzemelerin dikey yakma testi sırasında alınan görüntüler	107
Görsel 6.9. GFRP kompozit malzemelerin konik kalorimetre testi öncesi ve sonrası görüntüleri	112
Görsel 6.10. GFRP kompozit malzemelerin duman yoğunluğu testi öncesi ve sonrası görüntüleri	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M_w	:	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
ATH	:	Aluminyum Hidroksit
T_g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
E'	:	Depolama Modülü
DEG	:	Dietilen Glikol
DPK	:	Difenil Kresil Fosfat
DMA	:	Dinamik Mekanik Analiz
UPR	:	Doymamış Polyester Reçine
D_s	:	En Yüksek Özgül Optik Yoğunluk
EG	:	Etilen Glikol
TGA-FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisine Bağlı Termogravimetrik Analiz
PA	:	Ftalik Anhidrit
HQ	:	Hidrokinon
$D_{s,4}$	:	İlk Dört Dakikadaki Optik Yoğunluk
VOF_4	:	İlk Dört Dakikadaki Optik Yoğunlukların Kümülatif Değerleri
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
E''	:	Kayıp Modülü
CCT	:	Konik Kalorimetre Testi
MARHE	:	Maksimum Ortalama Isı Salınım Hızı
$pHRR$	:	Maksimum Pik Isı Salınım Hızı
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
LOI	:	Oksijen İndeksi
SEA	:	Ortalama Sönümlleme Alanı
PDI	:	Polidispersite İndeksi
PG	:	Propilen Glikol
SEA	:	Ortalama Sönümlleme Alanı
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
THQ	:	Toluhidrokinon
TSP	:	Toplam Duman Salınımı
THR	:	Toplam Isı Salınımı

TEP : Trietil Fosfat
TTI : Tutuşma Süresi
FIGRA : Yangın Performans İndeksi



1. GİRİŞ

Cam elyaf takviyeli plastik (GFRP) kompozit malzemeler; termoset matrisler ve cam elyaflar birlikte kullanılarak üretilmektedir. GFRP kompozit malzemeler; atmosfer koşullarına dirençli, mukavemet/ağırlık oranı yüksek, boyutsal olarak kararlı ve hafiftir. [1]. Bu kompozitler; bu avantajları sebebiyle yapı/inşaat, taşımacılık, otomotiv, denizcilik ve raylı araç endüstrilerinde çok yaygın kullanılmaktadır [2-5].

GFRP kompozit malzemeler, polimer matrisli oldukları için yanıcıdır. Bu büyük bir dezavantajdır. Bu kompozit malzemeler yanarken zehirli ve koyu renkli gazlar ve yoğun duman açığa çıkmaktadır. Bu sebeple; insanlar ve diğer canlıların yangından kaçabilme ihtimali ve itfaiyecilerin yangın bölgesini tespit edebilmesi zorlaşmaktadır. Bu yüzden, bu kompozit malzemeler, EN 45545-2 gibi uluslararası standartlara göre incelenmektedir. Bu standart ile kompozit malzemelerin yanma özellikleri sınırlandırılmaktadır [6].

Bu çalışmada; vakum infüzyon yöntemi kullanılarak yüksek mekanik özelliklere, yüksek yanma dayanımına sahip ve yüzeyi antimikrobiyal olan çok fonksiyonlu kompozit malzemeler üretilmiştir. Termoset matris olarak doymamış polyester reçine, takviye elemanı olarak cam elyaf ve alev geciktirici katkı malzemeleri olarak trietil fosfat (TEP), difenil kresil fosfat (DPK) ve alüminyum hidroksit (ATH) kullanılmıştır. Bu bağlamda; ilk olarak doymamış polyester reçine (UPR) hazırlanmıştır. UPR ile TEP, DPK ve ATH alev geciktirici katkı malzemeleri belirli oranlarda karıştırılarak yanma dayanımı yüksek termoset reçineler hazırlanmıştır. Bu termoset reçineler; fiziksel, mekanik ve yanma testleriyle incelenmiştir. Ayrıca; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), antimikrobiyal aktivite testleriyle analiz edilmiştir. UPR ve UPR-T10-A10 (optimum yanma dayanımı) termoset reçineleri ile cam elyaflar birlikte kullanılarak vakum infüzyon ile GFRP kompozit malzemeler hazırlanmış ve fiziksel, mekanik ve yanma testleriyle incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında; termoset reçinelerin fiziksel özellikleri yoğunluk, viskozite, reaktivite testleriyle belirlenirken kompozit malzemelerin fiziksel özellikleri yoğunluk testi ile incelenmiştir. Termoset reçinelerin mekanik özellikleri; dinamik mekanik analiz (DMA), eğilme, sertlik, çekme, darbe, yük altında eğilme (HDT) testleriyle incelenirken kompozit malzemelerin özellikleri DMA, eğilme, sertlik, darbe testleriyle incelenmiştir. Termoset reçineler ve kompozit malzemelerin yanma özellikleri oksijen indeksi (LOI), dikey ve yatay yakma (UL-94), konik kalorimetre (CCT) ve duman yoğunluğu testleriyle karakterize edilmiştir.

Bu tez çalışmasının bir sonucu olarak hafif, mekanik mukavemeti yüksek ve raylı araçlarda kullanılabilmesi için uygun yanma özellikleri (EN -45545-2 standardına göre) sergileyen kompozitler üretilmiştir.



2. KURAMSAL BİLGİLER

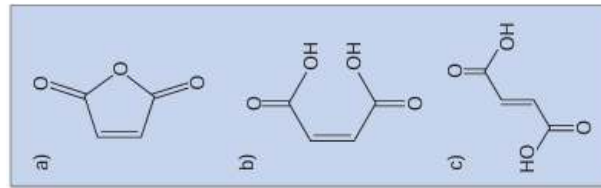
2.1. Doymamış Polyester Reçineler

Polyester reçineler, ilk olarak ftalik anhidrit ve gliserin monomerlerinin tepkimesi ile elde edilmiştir. Devam eden süreçte ise keten tohumu, soya fasulyesi ve Çin yağları gibi doymamış yağ asitleri kullanılarak polyester reçinelerin bir sınıfı olan alkid reçineler geliştirilmiştir. Daha sonra; endüstrisinin gelişiminde önemli bir rol üstlenen doymamış polyester reçinelerin ilk çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bradley ve ark.; maleik anhidrit ve glikollerin tepkimesiyle doymamış polyester makromoleküllerini sentezlemiştir. Ellis, bu makromoleküllerin stiren monomeri ile polimerleşebildiğini tespit etmiştir. Doymamış polyester reçineler, İngiltere ve Amerika'da ticari ölçekte üretilerek cam elyaf takviyeli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmıştır [7].

2.1.1. Doymamış polyester reçinelerin üretimi

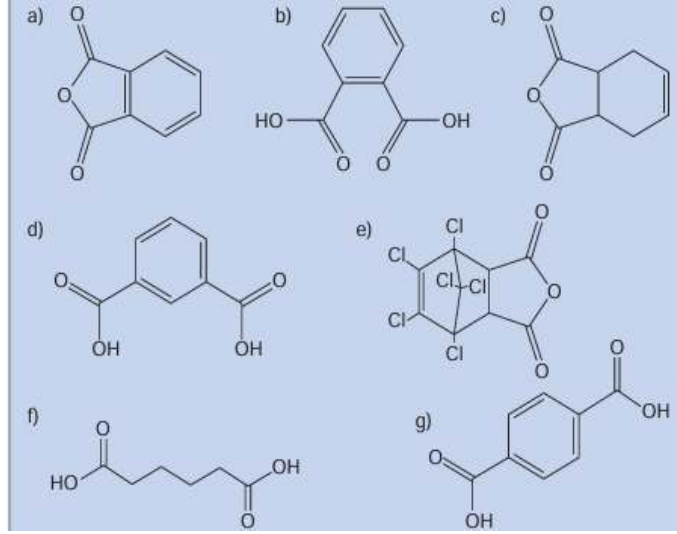
2.1.1.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezi

Doymamış polyester reçineler, doymamış polyester makromolekülleri ile stiren ve metil metakrilat gibi farklı reaktif seyreltici monomerlerin bir karışımıdır. Bu reçinelerin hazırlanabilmesi için ilk olarak doymamış polyester makromolekülleri üretilmektedir. Bu makromoleküller, dikarboksilik asitler ile glikollerin polikondenzasyon tepkimeleriyle üretilen polimerik zincirlerdir ve en karakteristik özellikleri yapılarında doymamış bağlar ($C=C$) içermesidir. Şekil 2.1'de doymamış polyester makromoleküllerin üretiminde en yaygın kullanılan doymamış dikarboksilik asitler verilmektedir [8].



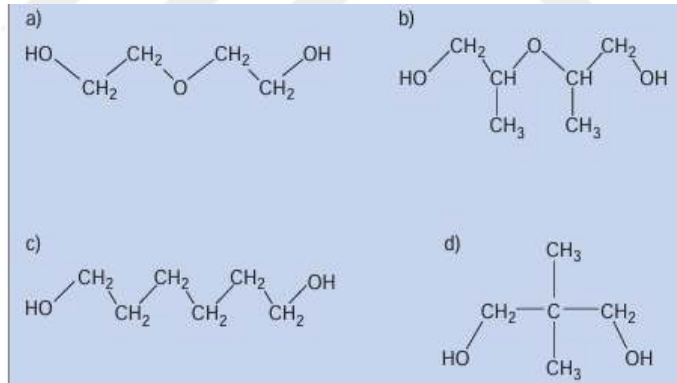
Şekil 2.1. Doymamış dikarboksilik asitler: maleik anhidrit, maleik asit, fumarik asit [8]

Bu makromoleküllerin sentezinde doymamış dikarboksilik asitlerle birlikte doymuş dikarboksilik asitler de kullanılmaktadır. Bu dikarboksilik asitler, makromoleküllerin yapılarındaki doymamışlık derecesini azaltmak ve reaktif seyrelticiler ile polimerizasyon derecesini kısıtlamak için kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de en yaygın kullanılan doymuş dikarboksilik asit türleri verilmektedir [8].



Şekil 2.2. Doymuş dikarboksilik asitler: Ftalik anhidrit (a), ftalik asit (b), tetrahidroftalik anhidrit (c), izoftalik asit (d), klorendik asit (e), tereftalik asit (g) [8]

Doymamış polyester makromolekülleri, farklı özelliklerde sentezlenebilmektedir. Bu makromoleküllerin özellikleri kullanılan dikarboksilik asitlerin yanı sıra kullanılan glikollere de bağlıdır. Şekil 2.3'te en yaygın kullanılan glikoller verilmektedir [8].



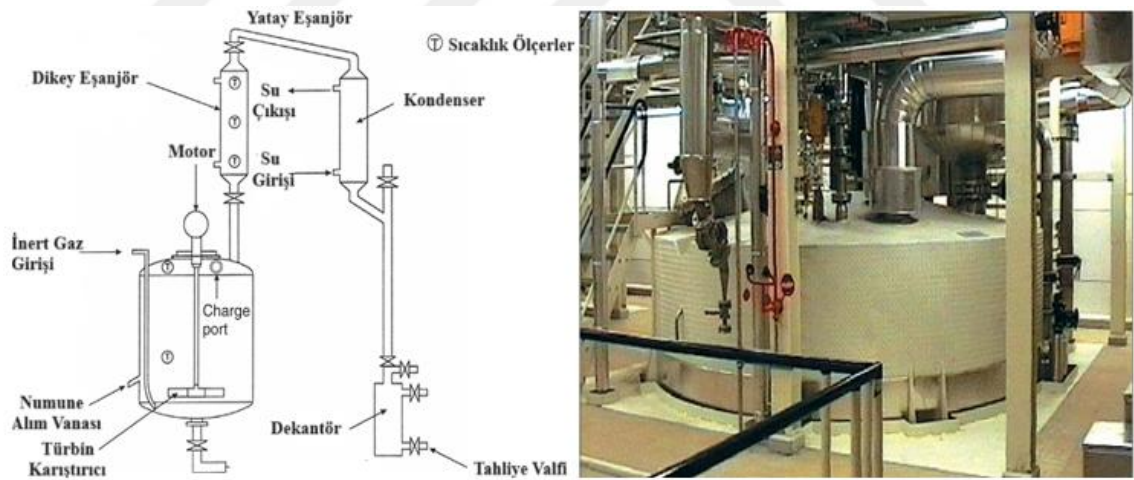
Şekil 2.3. Glikoller: Dietilen glikol (a), dipropilen glikol (b), 1,6-heksandiol (c), neopentil glikol (d) [8]

Tablo 2.1'de doymamış polyester makromoleküllerinin üretimi sırasında kullanılan monomerlere (dikarboksilik asitler ve glikoller) bağlı olarak özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.1. *Doymamış polyester makromoleküllerinin kullanılan monomerlere göre özellikleri [9]*

Monomerler	Doymamış Polyester Makromoleküllerinin Özellikleri
Propilen Glikol (PG)	Stiren monomeri ile uyumluluğu yüksek
Etilen Glikol (EG)	Düşük maliyet ve yüksek sertlik
Dietilen Glikol (DEG)	Yüksek esneklik ve tokluk
Dipropilen Glikol (DPG)	Yüksek esneklik ve tokluk
Neopentil Glikol (NPG)	Hidrolize, kimyasal ortamlara ve UV ışınlarına direnci yüksek
Trimetil Pentandiol (TMPD)	Hidrolize, kimyasal ortamlara ve UV ışınlarına direnci yüksek
Sikloheksan Dimetanol (CHMD)	Elektriksel özellikler
Propoksillenmiş Bisfenol A (PBPA)	Hidrolize, kimyasal ortamlara karşı yüksek direnç
Hidrojenlenmiş Bisfenol A (HBPA)	Hidrolize, kimyasal ortamlara karşı yüksek direnç
Dibromo Neopentyl Glikol (DBNPG)	Yüksek yanma dayanımı
Ftalik Anhidrit (PA)	Yüksek sertlik
Maleik Anhidrit (MA)	Yüksek sertlik
Adipik Asit (AA)	Yüksek esneklik ve tokluk
İzoftalik Asit (IPA)	Hidrolize, kimyasal ortamlara karşı yüksek direnç
Tereftalik Asit (TPA)	Yüksek yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı
Fumarik Asit (FA)	Yüksek reaktivite
Glutarik Asit	Yüksek esneklik ve tokluk
Dimer Asit	Yüksek esneklik ve tokluk
Azelaik Asit	Yüksek esneklik ve tokluk
Klorendik Asit (HET)	Yüksek yanma dayanımı
Tetrabromo Ftalik Anhidrit (TBPA)	Yüksek yanma dayanımı
Tetrakloro Ftalik Anhidrit (TCPA)	Yanma dayanımı yüksek

Doymamış polyester makromoleküllerinin pilot ölçekli üretimleri 20 kg kapasiteli paslanmaz çelik reaktörlerde gerçekleştirilirken endüstriyel ölçekli üretimleri 20, 25 ve 50 m³ kapasiteli paslanmaz çelik reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Makromoleküllerin sentezi, 200-210 °C tepkime sıcaklığı aralığında yürütülmektedir. Reaktör sistemlerinde; direkt tepkime kazanına bağlı ve başı, ortası, sonunda sıcaklık ölçerler bulunan dikey bir ısı değiştirici yer almaktadır. Bu ısı değiştiricide, yüksek tepkime sıcaklığı (200-210 °C) sebebiyle tepkime kazanından yükselen buhar karışımı (su, glikol, toluen) soğutularak (110 °C) glikollerin tepkime kazanına geri dönmesi sağlanmaktadır. Su ve toluen, yüksek kaynama noktalarından (>110 °C) dolayı dikey ısı değiştiriciden yatay ısı değiştiriciye geçmektedir ve burada düşük sıcaklıklara (< 100 °C) soğutularak yoğunlaştırılmaktadır. Yoğuşmuş su ve toluen tahliye valfinde birikmektedir. Tahliye valfinde biriken toluen ve su faz ayrımına uğradığı için karışmamaktadır. Bu faz ayrımı sebebiyle suyun üzerinde biriken toluen tepkime kazanına geri beslenmektedir. Bu sayede; geri döngü sirkülasyonu gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.4'te prototip reaktör sistemi ve endüstriyel ölçekli reaktör sistemi verilmektedir [8, 10-11].



Şekil 2.4. 20 kg kapasiteli prototip reaktör sistemi (sol) ve 20 m³ kapasiteli endüstriyel reaktör sistemi (sağ) [8, 10]

2.1.1.2. Doymamış polyester reçinelerin hazırlanması

Doymamış polyester makromolekülleri oda koşullarında donmakta ve katı-kırılgan yapılara dönüşmektedir. Bu sebeple; bu makromoleküller, Tablo 2.2'de verilen reaktif seyreltici monomerlerle karıştırılarak doymamış polyester reçineler hazırlanmaktadır [8].

Tablo 2.2. *Doymamış polyester reçinenin kullanılan reaktif seyreltici monomere göre özellikleri [9, 12]*

Reaktif Seyreltici Monomerler	Doymamış Polyester Reçinelerin Özellikleri
Stiren	Yüksek çapraz bağ yoğunluğu
Metil Metakrilat	Atmosfer şartlarına karşı direnç
Bütil Akrilat	Atmosfer şartlarına karşı direnç
Bütil metakrilat	Atmosfer şartlarına karşı direnç
α -Metil Stiren	Düşük reaktivite
Vinil Toluen	Düşük uçuculuk ve yüksek parlama noktası
p-Metil Stiren	Düşük uçuculuk ve yüksek parlama noktası
Dialil Ftalat	Düşük uçuculuk
Dialil İzofталat	Düşük uçuculuk
Trimetilol Propan Triakrilat	UV ışınları ile kürlenebilme
Triallil Siyanürat	Yüksek yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı
Triallil İzosiyanürat	Yüksek yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı

Doymamış polyester reçineler, doymamış polyester makromoleküllerinin üretimi için seçilen doymuş dikarboksilik asidin türüne göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

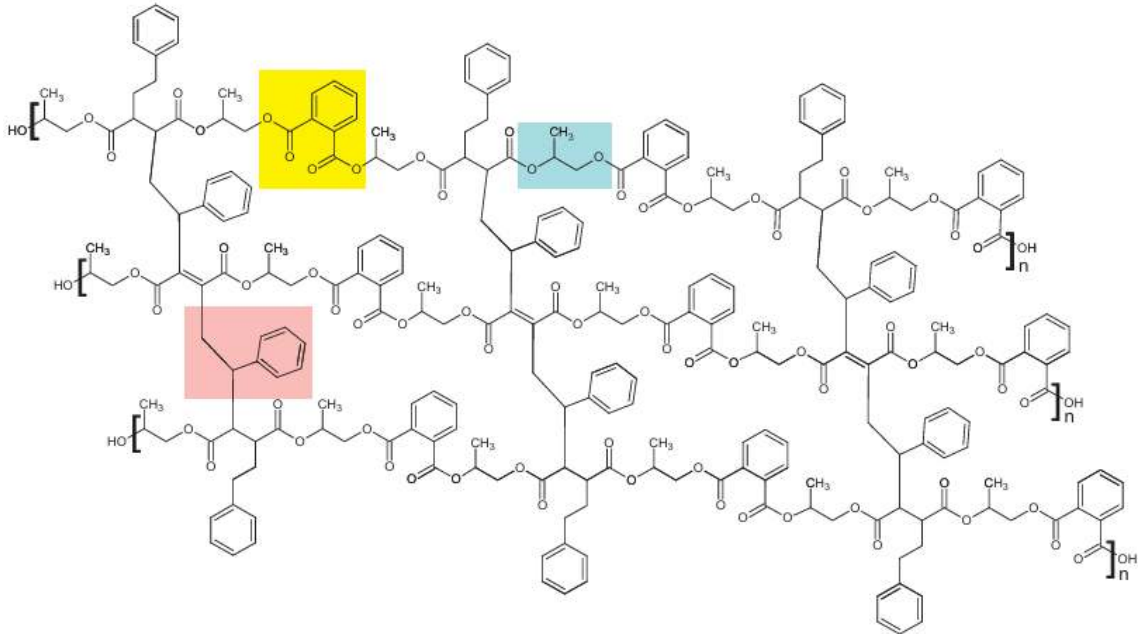
- *Ortoftalik reçineler*: Maleik anhidrit, glikoller ve ftalik anhidrit kullanılarak üretilen makromoleküller ile reaktif seyreltici monomerlerin karışımıdır [13].
- *İzoftalik reçineler*: Maleik anhidrit, glikoller ve izoftalik asit kullanılarak üretilen makromoleküllerle reaktif seyreltici monomerlerin karışımından oluşmaktadır. Bu reçineler, ortoftalik reçinelere göre kimyasallara karşı daha dirençli ve pahalıdır [13].
- *Bisfenol-A fumarat reçineler*: Etoksi-bisfenol A, fumarik asit ve glikoller kullanılarak üretilen makromoleküllerle reaktif seyreltici monomerlerin karışımıdır. Bu reçineler, izoftalik reçinelere göre hidrolize ve kimyasallara karşı daha dirençli ve daha pahalıdır [13-14].
- *Klorendik reçineler*: Klorendik asit ve glikoller ile üretilen makromoleküllerle reaktif seyrelticilerin karışımıdır. Bu reçineler, kimyasal yapılarında halojen (Cl) içerdikleri için yüksek yanma dayanımı sergilemektedir [13].
- *Vinil ester reçineler*: Novolak veya diglisidil eter-bisfenol A epoksi reçineler ile akrilik veya metakrilik asit kullanılarak üretilen makromoleküller ve reaktif seyreltici monomerlerin karışımından oluşmaktadır [13-14].

2.1.2. Doymamış polyester reçinelerin özellikleri

2.1.2.1. Doymamış polyester reçinelerin fiziksel özellikleri

Doymamış polyester reçinelerin fiziksel özellikleri; yoğunluk, viskozite, reaktivite testleri ile karakterize edilmektedir. Bu reçinelerin;

- Doymamış polyester reçinelerin yoğunlukları $1,10-1,43 \text{ g/cm}^3$ arasındadır [15]
- Bu reçinelerin viskoziteleri; makromoleküllerin ortalama molekül ağırlığına, reaktif seyreltici monomerin miktarına ve makromoleküller ile reaktif seyreltici monomerin arasındaki uyumluluğa bağlı olarak 200 ile 2000 cp arasında değişmektedir [16-17].
- Doymamış polyester reaktiviteleri; maksimum pik sıcaklığı ve pik süresi değerleri ile incelenmektedir. Doymamış polyester makromolekülü ile reaktif seyreltici monomer arasında gerçekleşen ve çapraz bağlanma ile sonuçlanan serbest radikal tepkimeleri ekzotermiktir; bu sebeple ısı açığa çıkmaktadır. Bu reçinelerin reaktiviteleri; başlatıcı, hızlandırıcı tür ve miktarlarına göre değişebilmektedir [18]. Şekil 2.5'te, doymamış polyester reçinelerin çapraz bağlı ağ yapısı verilmektedir.



Şekil 2.5. Çapraz bağlı ağ yapısı: fthalik anhidrit (sarı), propilen glikol (mavi), stiren (açık pembe) [9]

2.1.2.2. Doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri

Doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri; camsı geçiş sıcaklığı, eğilme, sertlik, çekme, darbe, yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı testleri ile belirlenmektedir. Tablo 2.3'te ticari doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.3. Ticari doymamış polyester reçinelerin mekanik özellikleri [13, 19-20]

Mekanik Özellikler	Doymamış Polyester Reçineler				
	Ortoftalik	İzoftalik	Bisfenol A Fumarat	Klorendik	Vinil Ester
Eğilme Dayanımı (MPa)	80	130	110	120	140
Eğilme Modülü (MPa)	3450	3590	3380	3930	3700
Sertlik (Barcol)	35- 40	40	34	40	35
Çekme Dayanımı (MPa)	55	75	40	20	80
Çekme Modülü (MPa)	3450	3380	2830	3380	3500 - 3900
Kopmada Uzama (%)	2,1	3,3	1,4	-	4
Yük Altında Eğilme (°C)	80	90	130	140	100

- Bu reçinelerin camsı geçiş sıcaklığı doymamış polyester makromoleküllerinin zincir yapısı ve miktarına, reaktif seyreltici monomerlerin tür ve miktarına bağlı olarak 80 ile 185 °C arasında değişmektedir. Stiren monomeri yüksek kullanıldığında yüksek sertliğe sahip polistiren segmentlerinin miktarı arttığından dolayı camsı geçiş sıcaklığı da artırmaktadır [21-22].
- Doymamış polyester reçinelerin eğilme özellikleri ağırlıklı olarak makromoleküllerin üretiminde kullanılan monomer ve miktarlarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu makromoleküllerin üretiminde uzun zincirli glikollerin kullanılması düşük eğilme modülü ve yüksek uzama ile sonuçlanmaktadır. Bu durum, zincirlerin yapısında yer alan glikollerin dönme esnekliğiyle açıklanmaktadır. Makromoleküllerin yapısındaki fumarat ve maleat gruplarının yoğunluğu da eğilme özelliklerini etkilemektedir [7].
- Bu reçinelerin sertlikleri çapraz bağ yoğunluklarına bağlı olarak 34-40 birim arasında değişmektedir [19].
- Doymamış polyester reçinelerin çekme özellikleri çapraz bağ yoğunluklarına bağlıdır ve 4000 MPa değerine kadar ulaşabilmektedir [7].
- Bu reçinelerin darbe dayanımı esasen çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Çapraz bağlı ağ yapısı kovalent bağlardan oluşmaktadır ve ne kadar yüksekse kırılabilirlik da o kadar yüksektir. Doymamış polyester reçinelerin kırılabilirliğini azaltmak için alifatik yapıda uzun zincirli glikol monomerleri (dietilen glikol, dipropilen glikol gibi) kullanılmakta ve ayrıca makromoleküllerin sentezinde dikarboksilik asit/doymamış dikarboksilik asit oranı molce 2:1 oranda tutulmaktadır [7].

- Doymamış polyester reçinelerin yük altında eğilme (HDT) sıcaklıkları, esasen çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak 65-130 °C arasında değişebilmektedir. Bu reçinelerin çapraz bağ yoğunlukları kürlenme sıcaklığı ve süresinden etkilenmektedir [19].

2.1.2.3. Doymamış polyester reçinelerin yanma özellikleri

Doymamış polyester reçinelerin yanma özellikleri; oksijen indeksi (LOI), UL-94 standardına göre dikey yakma (UL-94), konik kalorimetre (CCT) ve duman yoğunluğu testleriyle incelenmektedir.

- Doymamış polyester reçinelerin LOI değerleri, oldukça yanıcı olduklarından dolayı 20 -22 [O₂/(O₂+N₂)] arasında değişmektedir [23].
- Bu reçineler, UL-94 standardına göre gerçekleştirilen dikey yakma testlerinde kendi kendine sönmelenememekte, tamamen yanmakta ve NR olarak sınıflandırılmaktadır [24]. UL-94 standardına göre sınıflandırma kriterleri ilerleyen bölümlerde detayları ile açıklanmaktadır.
- Doymamış polyester reçinelerin yanma davranışları CCT ile 35 kW/m² ve 50 kW/m² ısı akısı altında incelenebilmektedir. Bu reçinelerin bu ısı akıları altında maksimum pik ısı salınım hızı 600-1050 kW/m² arasında değişmektedir. Bu değerler oldukça yüksektir ve bu reçinelerin oldukça yanıcı olduğunu ifade etmektedir [25-26].
- Bu reçineler, çapraz bağlı ağ yapılarında yanma sırasında ayrışarak çok yüksek oranda duman emisyonuna sebep olan polistiren segmentlerini taşımaktadır. Dolayısı ile bu reçinelerin duman yoğunluğu yüksektir ve NBS (National Bureau of Standards) duman yoğunluğu odası kullanılarak yapılan ölçümlerde en yüksek optik yoğunluğu (duman yoğunluğu parametresi) 1320 (-) birimdir [27-28].

2.1.3. Doymamış polyester reçinelerin kullanım alanları

Bu reçineler; düğme üretiminde, heykel ve modeller gibi dekoratif ürünlerde, zeminlerin hazırlanmasında, yapay mermer, paneller, merdivenler ve cam elyaf takviyeli kompozit malzemelerin üretiminde oldukça yaygın kullanılmaktadır [29].

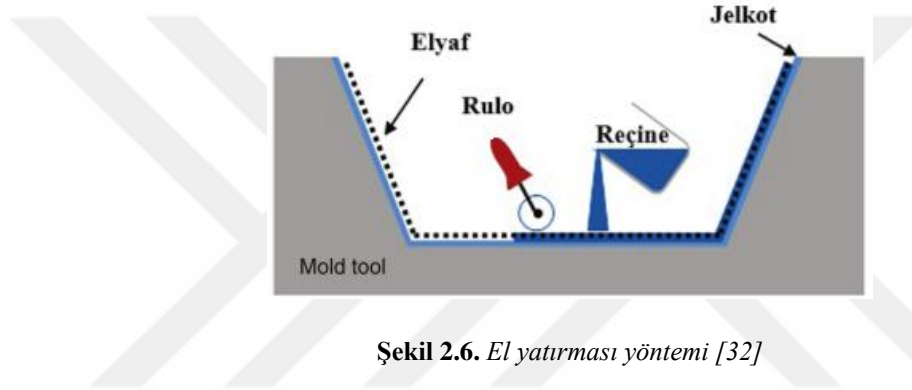
2.2. Cam Elyaf Takviyeli Plastik (GFRP) Kompozit Malzemeler

Cam elyaflar ve termoset veya termoplastik polimer matrisler birlikte kullanılarak hazırlanan kompozitler cam elyaf takviyeli plastik (GFRP) kompozit malzemeler olarak adlandırılmaktadır [30].

2.2.1. GFRP kompozit malzemelerin üretimi

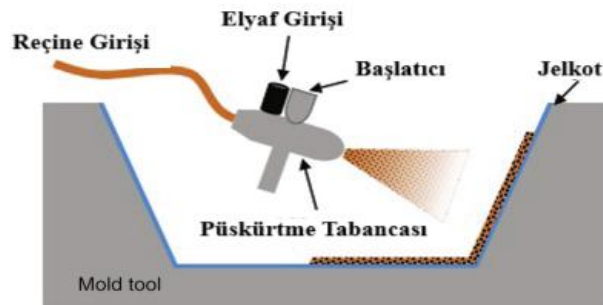
Bu kompozit malzemeler; el yatırması, püskürtme, basınçla kalıplama, pultrüzyon, reçine transfer kalıplama, filament sarma ve vakum infüzyon gibi farklı kompozit üretim teknikleri kullanılarak hazırlanmaktadır [31].

- El yatırması, kompozit malzeme üretimi için kullanılan maliyeti en düşük yöntemdir. Bu yöntemle üretilen kompozit parçaların kalitesi büyük ölçüde işçiye bağlı olduğu için ustalık gerektirmektedir. El yatırması uygulaması, genellikle bir fırça yardımıyla termoset reçinenin doğranmış iplik matı üzerine sürülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.6’da el yatırması yöntemi şematik olarak verilmektedir [32].



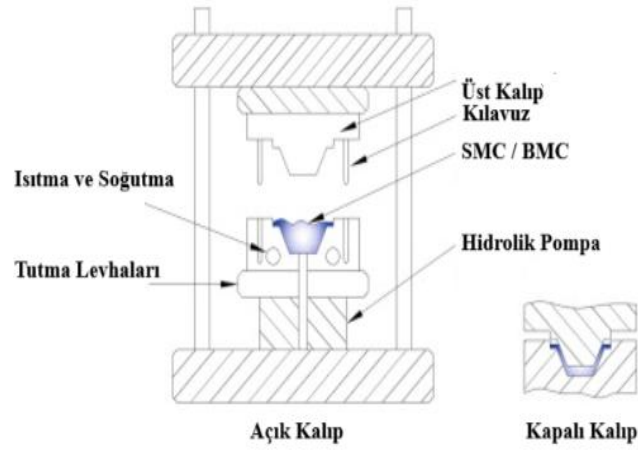
Şekil 2.6. El yatırması yöntemi [32]

- Püskürtme hem termoset reçinenin hem kırılmış liflerin kalıp yüzeyine birlikte püskürtülmesi ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.7) [32].



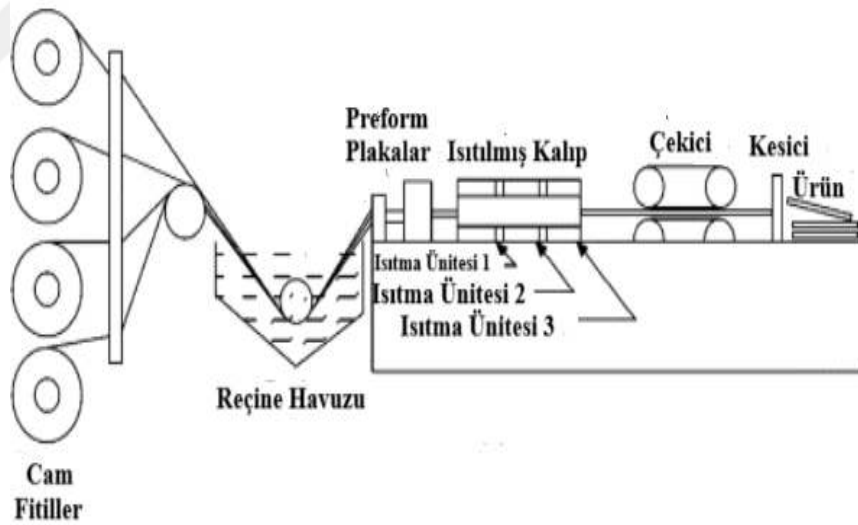
Şekil 2.7. Püskürtme yöntemi [32]

- Basınçla kalıplama; termoset reçine, kırık cam lifleri, dolgu malzemelerinden oluşan bileşimlerin sıcak bir kalıba yerleştirilerek preslenmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.8) [33].



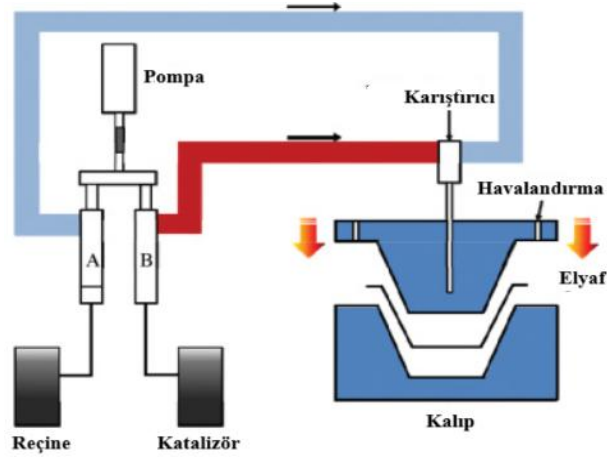
Şekil 2.8. Basınçla kalıplama yöntemi [34]

- Pultrüzyon, yüksek kalitede GFRP kompozit malzemelerin üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Bu yöntem; termoset reçineyle doldurulmuş bir havuz, cam fitillerin hizalanmasını sağlayan bir kılavuz, sıcak bir kalıp, ısıtıcılar ve çekme rulolarından oluşan bir kompozit üretim tekniğidir (Şekil 2.9) [35].



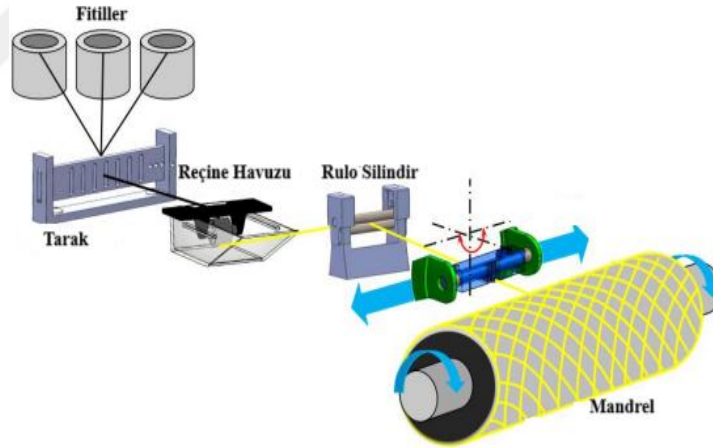
Şekil 2.9. Pultrüzyon yöntemi [35]

- Reçine transfer kalıplama, elyaf kumaşların bir kalıba yerleştirilerek düşük viskoziteli bir termoset reçineyle homojen olarak ıslatılması yoluyla uygulanmaktadır. Bu yöntem, genellikle elyaf oranı yüksek kompozit malzemelerin üretimi için tercih edilmektedir [33]. Şekil 2.10'da reçine transfer kalıplama sistemi şematik olarak verilmektedir.



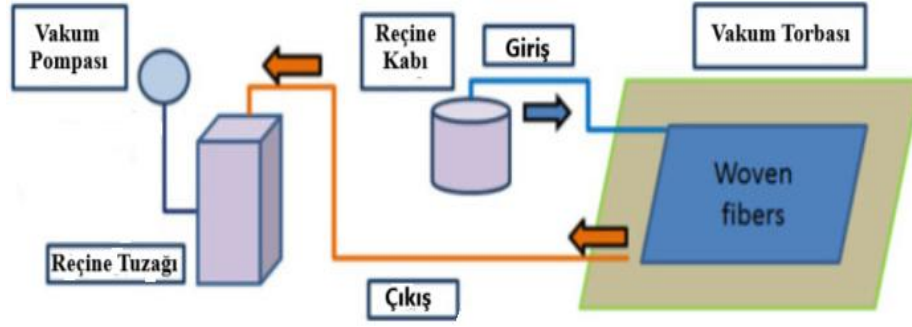
Şekil 2.10. Reçine transfer kalıplama yöntemi [36]

- Filament sarma, cam fitillerin termoset reçineyle dolu bir havuzdan geçirilmesi ve bir tambura sarılmasıyla uygulanmaktadır. Sarım işleminde; fitillerin yönleri/açıları ve malzeme kalınlığı ayarlanabilmektedir (Şekil 2.11) [33].



Şekil 2.11. Filament sarma yöntemi [37]

- Vakum infüzyon yöntemi ile termoset reçine dağılımının her bölgede aynı olduğu yüksek kalitede kompozit malzemeler üretilmektedir. Bu yöntem otomotiv, denizcilik ve havacılık endüstrilerinde çok yaygındır. Vakum infüzyon sistemi; bir kalıba hem kumaş formundaki elyafların hem bazı yardımcı ekipmanların yerleştirilmesi ve vakum torbası ile kaplanmasıyla hazırlanmaktadır. Termoset reçinenin elyafları iyi derecede ıslatabilmesi veya bir diğer ifade ile tamamen kaplaması vakum uygulanarak gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.12). Bu teknik, özellikle hava kabarcığı istenmeyen ve yüksek elyaf oranına sahip kompozit malzemelerin üretimi için kullanılmaktadır [32].



Şekil 2.12. Vakum infüzyon yöntemi [38]

2.2.2. GFRP kompozit malzemelerin özellikleri

2.2.2.1. GFRP kompozit malzemelerin fiziksel özellikleri

Bu kompozit malzemelerin yoğunlukları; termoset reçine miktar ve yoğunluğuna ve işlenmiş cam elyafların (Şekil 2.13) miktar ve yoğunluğuna göre değişebilmektedir. Tablo 2.4'te GFRP kompozit malzemelerin yoğunlukları verilmektedir.

Doğranmış İplik Matı	Fıtıl	Tek Yönlü Dokuma	Tül	Dokuma (0/90 Yönlü)
fiberler rastgele yönlüdür	cam elyaf demetlerinden oluşur	fiberler dokunmuştur	ince ve rastgele sürekli demetler halinde bulunur	Mükavemeti yüksek elyaf demetlerinden oluşan kumaştır
fiber uzunluğu kısadır	genellikle filament sarma için kullanılır	mükavemeti yüksektir	yapısal uygulamalarda kullanılmaz	anizotropiktir
maliyeti en ucuzdur	-	tek yönlüdür	-	her iki yönde de güçlüdür
izotropiktir	-	-	-	düz dokumadır

Şekil 2.13. İşlenmiş cam elyaf formları [39]

Tablo 2.4. GFRP kompozit malzemelerin yoğunlukları [19]

İşlenmiş Cam Elyaf Formları	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Yoğunluk (g/cm ³)
Doğranmış İplik Matı	30	1,50
	50	1,70
Fıtıl	60	1,76
Tek Yönlü Kumaş	50	1,60
	70	2,00
Dokuma Kumaş	70	1,88

2.2.2.2. GFRP kompozit malzemelerin mekanik özellikleri

GFRP kompozit malzemelerin mekanik özellikleri; camsı geçiş sıcaklığı, eğilme, sertlik ve darbe testleriyle karakterize edilebilmektedir.

- GFRP kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları $[Tan(\delta)]$ işlenmiş cam elyaf formuna ve oranına bağlı olarak değişmemektedir. Bu kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları bu kompozit malzemeler üretilirken kullanılan termoset reçine ile aynıdır [40]. Bisfenol A fumarat ve klorendik reçineler kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları ortoftalik, izoftalik, vinil ester reçine kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarından yüksek olmakla birlikte 120 °C'ye kadar ulaşabilmektedir [19].
- GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri; termoset reçineler ve cam elyafların özelliklerine ve ayrıca termoset reçine ile elyaf arasındaki arayüz uyumluluğuna bağlı olarak değişmektedir [41]. Tablo 2.5'te ticari doymamış polyester reçineler ve E-cam elyaflar birlikte kullanılarak üretilen GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri verilmektedir. Ek olarak; Tablo 2.6'da ortoftalik doymamış polyester reçine ve farklı formlarda işlenmiş cam elyaflar kullanılarak üretilen GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.5. Ticari doymamış polyester reçineler kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri [19]

Doymamış Polyester Reçineler	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (MPa)
Ortoftalik	30	170	5500
	40	220	6900
İzoftalik	30	190	5500
	40	240	7850
Bisfenol A Fumarat	25	120	5100
	35	150	8270
	40	160	8960
Klorendik	24	120	5900
	34	160	6890
	40	190	9650
Vinil Ester	25	110	5400
	35	260	9520
	40	220	8890

Tablo 2.6. Farklı formlarda işlenmiş cam elyaf formları ve ticari ortoftalik reçine kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin özellikleri [19]

İşlenmiş Cam Elyaf Formları	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (MPa)
Ortoftalik UPR	0	88	3900
Doğranmış İplik Matı	30	197	9784
	50	197	14490
Fitil	60	317	15000
Dokuma Kumaş	70	403	17380
Tek Yönlü Kumaş	70	403	29440

- Bu kompozit malzemelerin sertlikleri hem cam elyafların hem doymamış polyester reçinelerin tür ve miktarlarına bağlı olarak 40 - 45 (-) arasında değişmektedir [19].
- GFRP kompozit malzemelerin darbe dayanımları, yine aynı şekilde eğilme özellikleri ve sertliklerin bağlı olduğu koşullara göre değişebilmektedir [19]. Tablo 2.7’de GFRP kompozit malzemelerin darbe dayanımı verilmektedir.

Tablo 2.7. GFRP kompozit malzemelerin ticari doymamış polyester reçine ve işlenmiş cam elyaf formlarına göre darbe dayanımı [19]

Doymamış Polyester Reçineler	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Darbe Dayanımı (J/mm)
İzoftalik	Doğranmış İplik Matı 40	0,57
Bisfenol A Fumarat		0,64
Klorendik		0,37
İşlenmiş Cam Elyaf Formları	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Darbe Dayanımı (J/mm)
Doğranmış İplik Matı	30	0,20 - 0,64
Fitil	70	2,60
Tek Yönlü Kumaş	50	0,96

2.2.2.3. GFRP kompozit malzemelerin yanma özellikleri

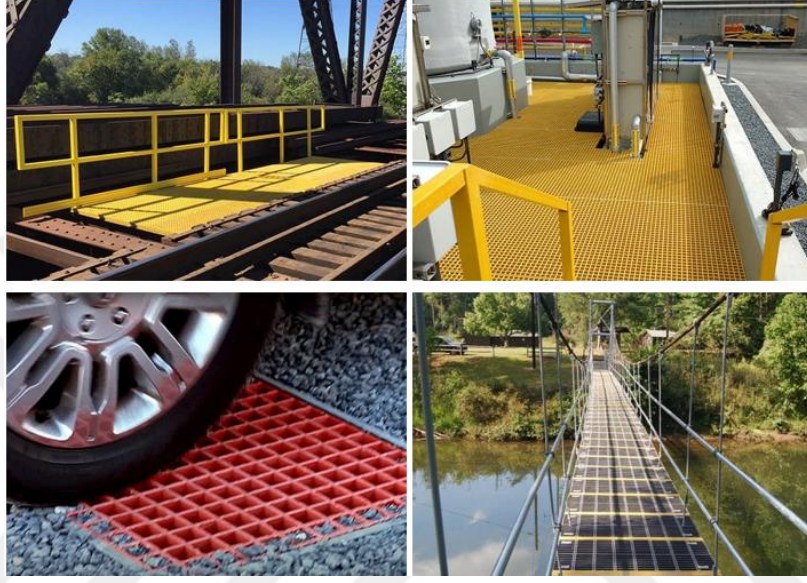
GFRP kompozit malzemelerin yanma özellikleri; oksijen indeksi (LOI), dikey yakma ve yatay yakma (UL-94), konik kalorimetre (CCT) ve duman yoğunluğu testleri ile incelenebilmektedir.

- Cam elyaf kumaşlar ve doymamış polyester reçine birlikte kullanılarak üretilen GFRP kompozit malzemelerin en yüksek LOI değeri 24'tür [$O_2/(O_2+N_2)$]. Cam elyaf, yanma sırasında ısınarak bir mum fitili gibi davrandığı için termoset reçinenin yanmasını tamamen engelleyememektedir [42].
- Bu kompozit malzemeler, doymamış polyester reçineler yanıcı olduklarından dolayı UL-94 standardına göre gerçekleştirilen dikey ve yatay yakma testlerinde tamamen yanarak NR olarak sınıflandırılmaktadır [43].
- GFRP kompozit malzemelerin konik kalorimetre testiyle ölçülen maksimum pik ısı salınım hızı, toplam ısı salınımı ve tutuşma süresi termoset reçinenin yanıcılığına ve işlenmiş cam elyaf form ve miktarına bağlı olarak değişebilmektedir. Doğranmış iplik matı kullanılarak üretilen kompozitler cam fitiller kullanılarak üretilen kompozit malzemelere göre daha geç tutuşmakta ve daha düşük ısı salınımı sergilemektedir. Doğranmış iplik matı ve farklı doymamış polyester reçineler kullanılarak hazırlanan GFRP kompozit malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı sırasıyla 120-185 kW/m² ve 400-560 kJ arasında değişirken cam fitil ve farklı doymamış polyester reçineler kullanılarak üretilen GFRP kompozit malzemelerin aynı ısı akısındaki maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı 170-230 kW/m² ve 300-400 kJ arasında değişmektedir. Kompozit malzemeler, 50 ve 75 kW/m² ısı akıları altında test edildiklerinde tutuşma süreleri kısalmakta iken maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam hızı salınım hızı artmaktadır [44].
- Bu kompozit malzemelerin duman yoğunluğu testleriyle elde edilen en yüksek optik yoğunluğu ağırlıklı olarak kullanılan termoset reçineye bağlı olarak değişmektedir. Ek olarak; işlenmiş cam elyaf formu ve miktarı duman yoğunluğu üzerinde etkilidir. Cam elyafların kompozit malzeme bünyesinde dikey olarak konumlandırılması ile duman yoğunluğu daha fazla düşmektedir [45-46].

2.2.3. GFRP kompozit malzemelerin kullanım alanları

Bu kompozit malzemeler; kimyasal ortamlara direnç ve yüksek mekanik özellikler sergilediklerinden dolayı yapı/İNŞAAT, otomotiv, denizcilik ve demiryolu endüstrilerinde çok fazla uygulama alanı bulmaktadır [1].

- Yapı/inşaat: GFRP kompozit malzemeler; en başta trabzanlar, ızgaralar, su boruları ve paneller olmak üzere yapı/inşaat endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Görsel 2.1-2.4’te açık kalıplama yöntemi ile üretilen ızgaralar, pultrüzyon yöntemiyle üretilen trabzanlar, filament sarma yöntemiyle üretilen su boruları, farklı kompozit üretim teknikleri kullanılarak üretilen paneller görsel olarak verilmektedir.



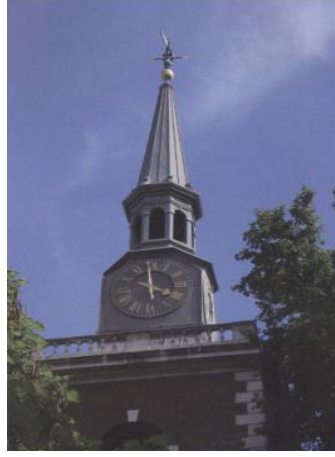
Görsel 2.1. Açık kalıplama yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit ızgaralar [47]



Görsel 2.2. Pultrüzyon yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit trabzanlar [47]



Görsel 2.3. Filament sarma yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit su boruları [20]



Görsel 2.4. *GFRP kompozit malzemeler kullanılarak inşa edilmiş St. James Kilisesi, Londra [48]*

- Otomotiv: Bu kompozit malzemeler; otomobil, kamyon, otobüs, traktör gibi araçların dış gövde panellerini oluşturmaktadır [4]. Görsel 2.5’te; basınçla kalıplama yöntemi ile üretilen tampon ve teker üstü otomotiv parçaları görsel olarak verilmektedir.



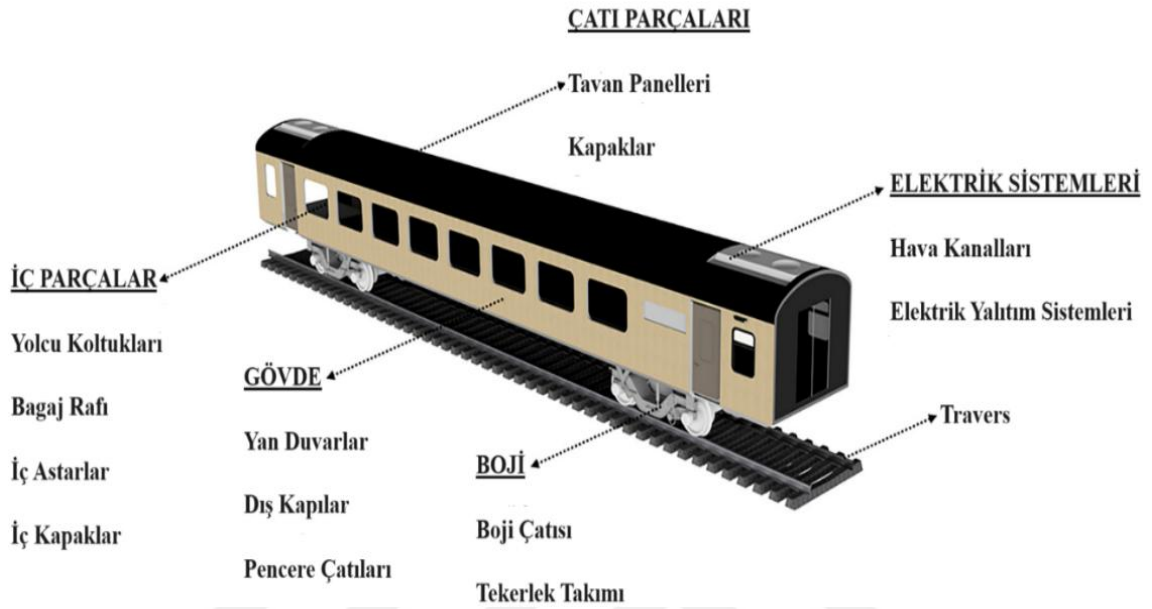
Görsel 2.5. *Basınçla kalıplama yöntemiyle üretilmiş GFRP kompozit tamponlar ve teker üstleri [49-50]*

- Denizcilik: GFRP kompozit malzemeler; denizcilik endüstrisinde tekne gövdeleri, mayın avcılarının deniz araçları ve açık deniz petrol arama tesislerinde kullanılmaktadır [51]. Görsel 2.6’da vakum infüzyon yöntemiyle üretilen tekne gövdesi verilmektedir.

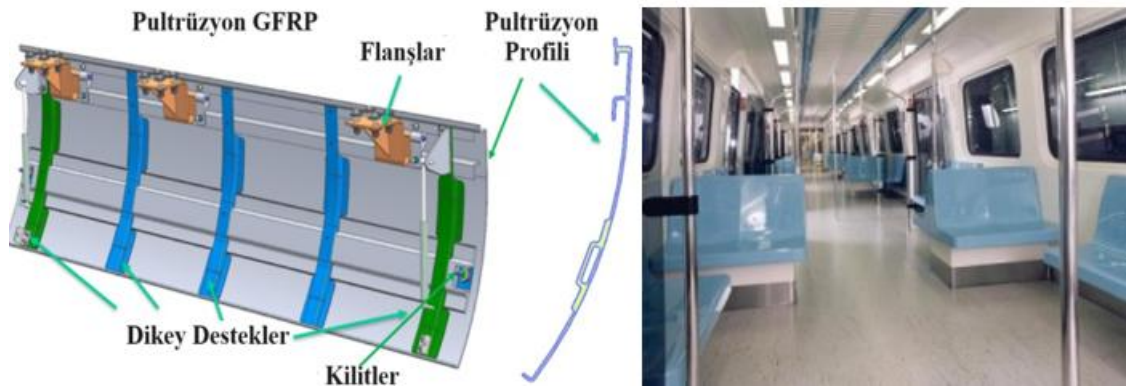


Görsel 2.6. *Vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiş tekne gövdesi [52]*

- Demiryolu: Raylı araçların üretiminde GFRP kompozit malzemeler oldukça yaygın kullanılmaktadır. Görsel 2.7-2.8’de bu kompozit malzemelerin raylı araçlarda kullanım bölgeleri verilmektedir.



Görsel 2.7. Raylı araçların üretiminde kullanılan kompozit malzemeler [5]



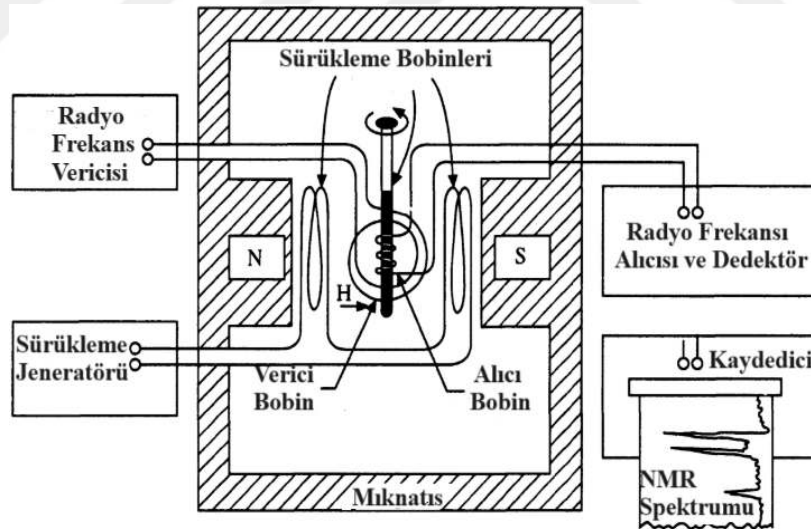
Görsel 2.8. Pultrüzyon ve basınçla kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemeler (vagon bileşenleri) [53] ve basınçla kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemeler (vagon duvarları ve yolcu koltukları) [54]

3. KARAKTERİZASYON

3.1. Doymamış Polyester Makromoleküllerinin Karakterizasyonu

3.1.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

NMR teknolojisi ile atom çekirdeklerinin manyetik alanları sayesinde polimerlerin kimyasal yapısı hakkında bilgi alınabilmektedir. Bu analizle polimer zincir yapısındaki karboksil, ester ve karbonil gruplarının varlığı tespit edilebilmektedir. NMR teknolojisi, nükleer manyetik moment ile manyetik alan arasındaki etkileşime bağlı olarak kimyasal bileşim, moleküler hareketlilik ve moleküler yapıdaki değişimler sebebiyle açığa çıkan bölgeselleşmiş alan değişimlerinden etkilenmektedir. Edinilen bilgilerin birçoğu, nükleer manyetik momentlerin gevşeme karakteristikleriyle ilgilidir. Nükleer momentler ve kafes arasındaki enerji değişimi spin-kafes gevşeme zamanıyla açıklanırken nükleer manyetik momentler spin-spin gevşeme zamanıyla karakterize edilmektedir. Bu gevşeme süreleri moleküler hareket ve yapısal değişimlerden etkilendiğinden dolayı çekirdeklerin dinamik ortamlarıyla ilgili hem nitel hem nicel bilgiler alınabilmektedir [55]. Şekil 3.1’de, NMR spektroskopisi şematik olarak verilmektedir.

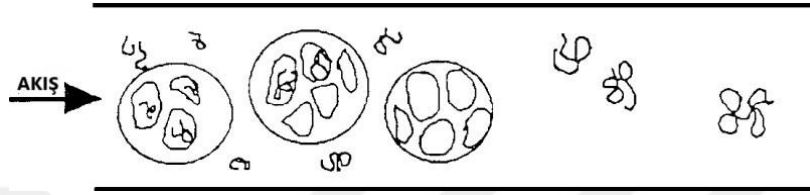


Şekil 3.1. NMR spektroskopisi [56]

3.1.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC analizi, oligomer ve polimerlerin sayıca ortalama moleküler ağırlığını (M_n), ağırlıkça ortalama moleküler ağırlığını (M_w) ve polidispersite indeksini (PDI) belirlemek amacı ile gerçekleştirilmektedir. Jel geçirgenlik kromatografisi, hareketli fazda yer alan molekülleri boyutlarına göre ayırmaktadır. Bu cihazdaki kolonlar, çapraz bağ yoğunluğu

çok yüksek küresel tanecikler (polistiren) içermektedir. Küçük moleküller, gözeneklerin içine ve dışına yayılırken gözeneklerden büyük moleküller dışlanarak ayrılmaktadır. Bu teknikte; moleküler kütlesi veya moleküler kütle dağılımı bilinmeyen bir polimerin analiz edilmeden önce bilinen moleküler kütlelerin sınırlı dağılımlı standartlarından oluşan bir küme kullanarak kalibrasyon grafiği oluşturulmaktadır [57]. Şekil 3.2’de moleküllerin GPC kolonunda boyutlarına göre hareketi ve ayrılması şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.2. Jel geçirgenlik kromatografisi kolonunda moleküllerin boyutlarına göre ayrılması [58]

3.2. Termoset Reçinelerin Karakterizasyonu

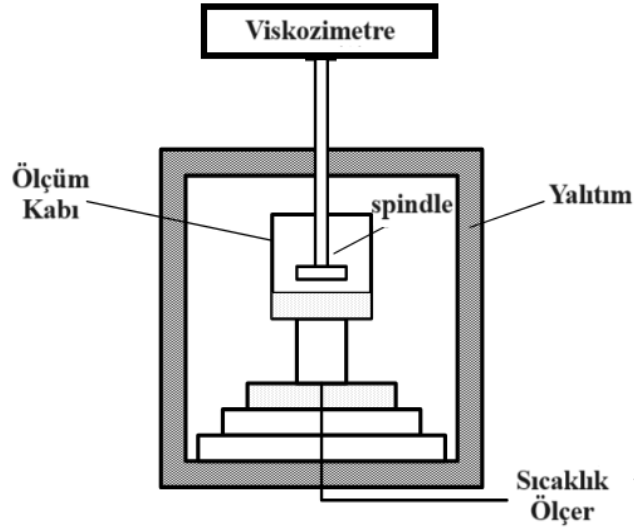
3.2.1. Fiziksel analizler

3.2.1.1. Yoğunluk

Yoğunluk, termoset reçinelerin karakterizasyonunda ve kalite kontrol süreçlerinde önemli bir parametredir ve genel olarak bir piknometre ile ölçülmektedir [59].

3.2.1.2. Viskozite

Viskozite, maddelerin karakteristik bir özelliğidir ve akışkanların aktığı sırada akışa karşı sergilediği direncin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır Viskozite ölçümü; kılcal, delikli, dönel, düşen top ve titreşimli viskozimetreler ile gerçekleştirilmektedir. Farklı kimyasal proses ve işlemlerde optimum koşulların belirlenmesi için termoset polimerlerin viskozitesinin ölçülmesi önemlidir [60-61]. Şekil 3.3’te $10-10^6$ Pas aralığında ölçüm yapabilen ve kullanımı en yaygın olan dönel viskozimetre şematik olarak verilmektedir.



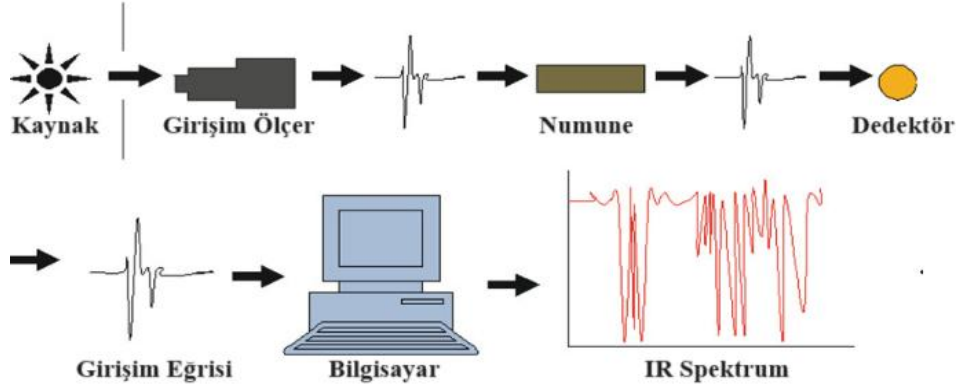
Şekil 3.3. Dönel viskozimetre [61]

3.2.1.3. Reaktivite

Bu test ile çapraz bağlanma tepkimelerinin ekzotermik olması sebebiyle açığa çıkan ısı ve süresi ölçülmektedir. Çapraz bağlanma tepkimeleri ilerledikçe esnek ve akışkan olmayan bir yapı oluşmaktadır. Bu yapı oluşuncaya kadar geçen süre jelleşme süresi olarak bilinmektedir. Çapraz bağlanma tepkimeleri ekzotermik olduğundan dolayı ısı açığa çıkmaktadır ve bu tepkimeler ilerlemeye devam ettikçe ısı yükselmekte ve giderek katı bir yapı oluşmaktadır. Bu tepkimelerin tamamlandığında çevre sıcaklığı sebebiyle ısı düşmeye başlamaktadır. Başlangıç noktasından ($t=0$) ısıнын düşmeye başladığı ilk ana kadar geçen süre maksimum pik süresi olarak bilinmektedir [62-63].

3.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR spektrometresi, malzemelerin kimyasal yapılarını incelemek amacı ile kullanılmaktadır. IR spektrumları ile kimyasal bağlar ve bu bağlara ait dalga sayıları gözlemlenmektedir. FTIR analizinde; moleküler titreşimler, bağlardaki elektron dağılımı değişimini sağlayarak dipol momentte bir değişime neden olmaktadır. Uygun frekanstaki elektromanyetik ışıma ile enerji seviyeleri arasındaki geçişler uyarılmaktadır. Titreşen dipol ile ışımanın elektrik vektörü aynı fazda olduğunda titreşimler artmakta ve moleküle enerji aktarımı olmaktadır. Gerçekleşen enerji emilimi sonucunda kızılötesi spektrumlar oluşmaktadır (Şekil 3.4) [64].

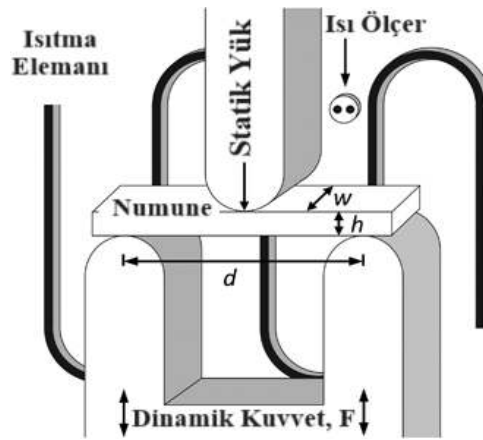


Şekil 3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi [65]

3.2.3. Mekanik analizler

3.2.3.1. Camı geçiş sıcaklığı (T_g)

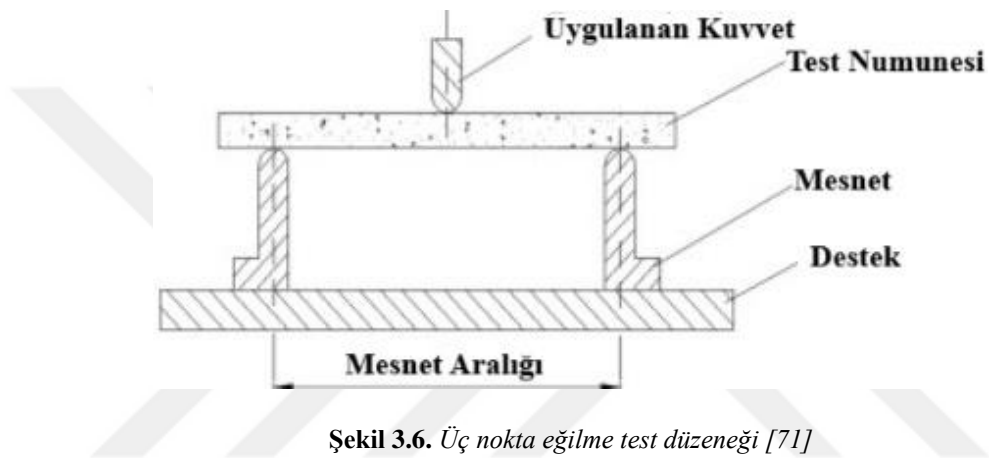
DMA ile polimerlerin moleküler düzeydeki mekanik davranışları incelenmektedir. Bu analiz ile depolama modülü (E''), kayıp modülü (E') ve sönümlenme faktörü [$\tan(\delta)$] ölçülmektedir. Depolama modülü sertlik ve Young modülü ile ilişkiliyken kayıp modülü moleküler düzeydeki hareketlilik, gevşeme süreleri ve iç sürtünmeyle ilişkilidir. $\tan(\delta)$ ise kayıp modülü ile depolama modülünün birbirine oranını ifade etmekte ve sönümlenme faktörü olarak adlandırılmaktadır. Camı geçiş sıcaklığı, polimer segmentlerinin hareket etmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanmakta ve yaygın olarak $\tan(\delta)$ eğrisi kullanılarak belirlenmektedir. Polimer segmentleri, camı geçiş sıcaklığının altında iken yüksek sertlik gösterdiklerinden dolayı zayıf bir hareketlilik sergilemektedir [66-67]. Şekil 3.5'te DMA test düzeneği şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.5. Dinamik mekanik analiz [68]

3.2.3.2. Eğilme

Eğilme testiyle termoset reçinelerin eğilme dayanımı, eğilme modülü ve uzaması ölçülmektedir. Eğilme testi için yaygın olarak üç nokta eğilme test düzeneği (Şekil 3.6) kullanılmaktadır. Bu testte; numuneler, bir destek açıklığı üzerine yerleştirilerek merkez noktasına belirli hızda yük uygulanmaktadır. Eğilme dayanımı, malzemenin yük sebebi ile oluşacak deformasyona direnme yeteneğidir. Eğilme modülü, malzemeye uygulanan yük sonucu oluşan gerilimle bu gerilim sebebiyle gerçekleşen deformasyonun birbirine oranıdır yani malzemenin eğilmeye karşı sergilediği direncin bir ölçüsüdür [69-70].



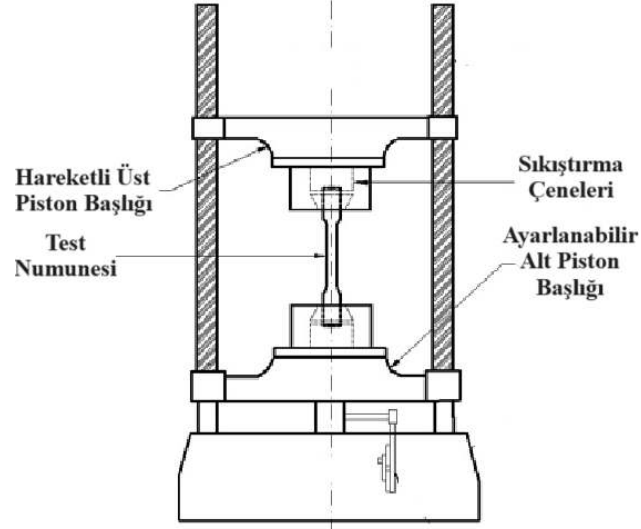
Şekil 3.6. Üç nokta eğilme test düzeneği [71]

3.2.3.3. Sertlik

Sertlik, malzemelerin lokal deformasyona karşı direnci olarak tanımlanan mekanik bir özelliktir. Sertlik, polimer ve kompozit malzemelerin penetrasyona ve çizilmeye karşı direncinin ölçüsüdür. Bu test, metal bir ucun plastik malzemeni yüzeyine batırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Sertlik ölçümleri için genellikle Shore A, Shore D ve Barcol test cihazları kullanılmaktadır [72].

3.2.3.4. Çekme

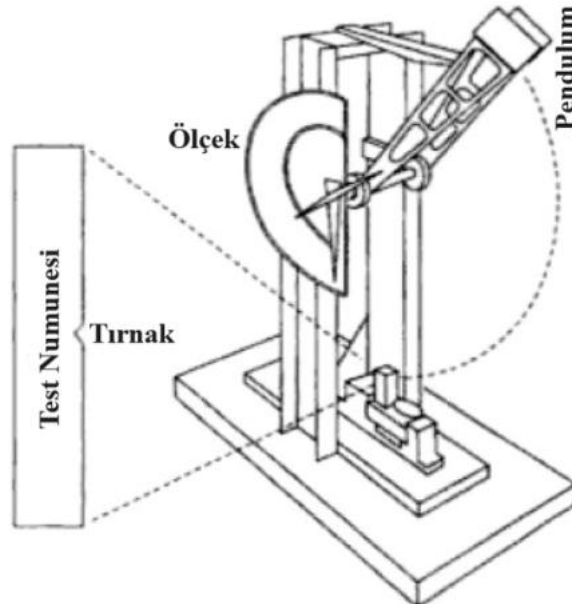
Çekme testi ile termoset ve termoplastiklerin çekme dayanımı, çekme modülü ve kopmada uzaması belirlenmektedir. Çekme dayanımı, malzemeye uygulanan maksimum yükün malzemenin orijinal kesit alanına bölünmesiyle hesaplanırken çekme modülü de uygulanan bir yük sonucunda ölçülen maksimum gerilim ile kopmada uzamanın birbirine oranıyla belirlenmektedir [69, 73]. Çekme test düzeneği Şekil 3.7’de verilmektedir.



Şekil 3.7. Çekme test düzeneği [74]

3.2.3.5. Darbe

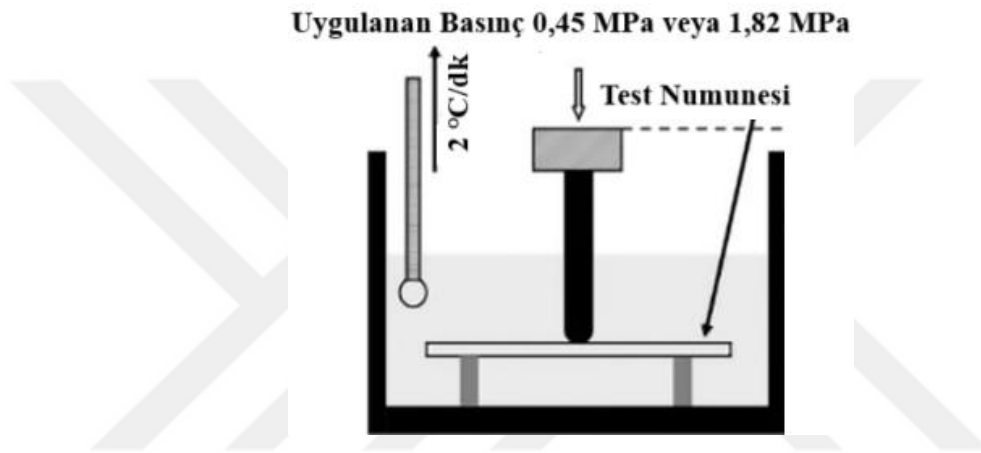
Darbe testi ile malzemelerin kırılması için gereken enerji miktarı belirlenmektedir. Darbe dayanımı, ucunda çekiç bulunan bir sarkacın belirli bir yükseklikten hareket ederek numuneye çarpması ile gerçekleşen enerji kaybının ölçülmesiyle belirlenmektedir [69]. Şekil 3.8’de darbe test düzeneği şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.8. Darbe dayanımı test düzeneği [75]

3.2.3.6. Yük altında eğilme (HDT) sıcaklığı

HDT sıcaklığı, polimerlerin üzerine yük uygulanırken yumuşamaya ve deforme olmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Bu testle dar bir sıcaklık aralığında yük taşıma kapasitesini ve sertliğini kaybeden polimerler belirlenebilmektedir. HDT testi, yaygın olarak polimerlerin ısıl direncini gözlemlemek için kullanılan pratik bir yöntemdir ve polimerlerin kalite kontrolünde sıklıkla kullanılır. Yük taşıyan bir polimerin çalışma sıcaklığı “*service temperature*”, polimerin HDT sıcaklığından daha düşük olmalıdır [76]. HDT test düzeneği Şekil 3.9’da verildiği gibidir.

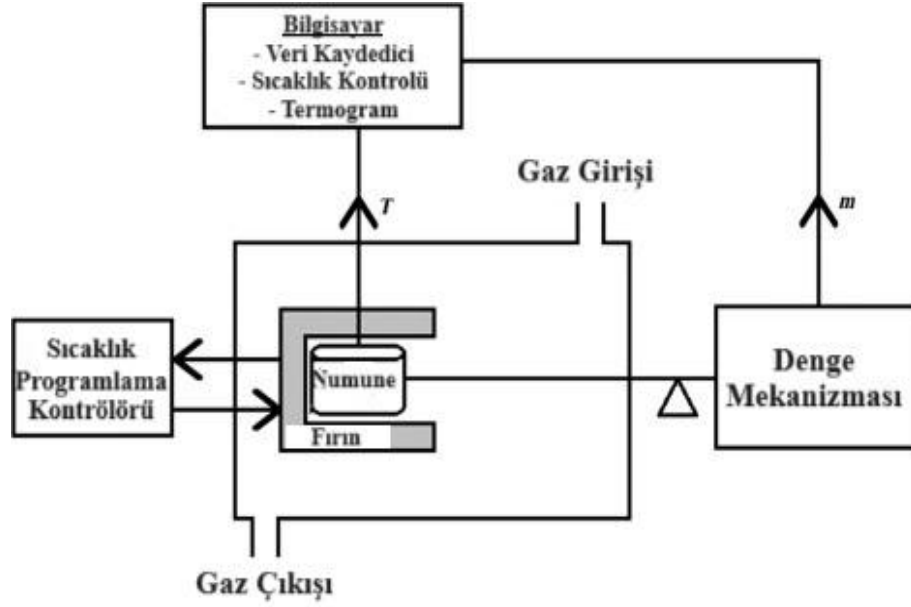


Şekil 3.9. Yük altında eğilme (HDT) test düzeneği [77]

3.2.4. Termal analizler

3.2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

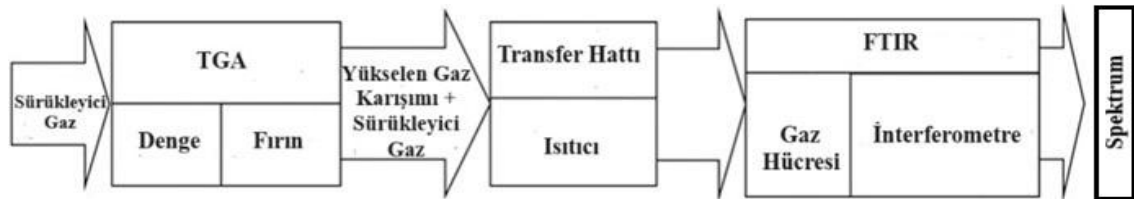
TGA ile herhangi bir malzemenin artan sıcaklığa bağlı olarak ağırlığında meydana gelen değişim belirlenmektedir. Böylece malzemenin termal kararlılığı incelenmektedir. TGA, temelde ağırlık değişimini ölçen çok hassas bir terazi ve ısı kontrolünü sağlayabilen programlanabilir bir fırından oluşmaktadır (Şekil 3.10). TGA analizleri, belirli sıcaklık aralıklarında belirli ısıtma hızlarıyla uygulanmaktadır. Malzemenin kütlesindeki değişim, sıcaklığın artması ile uçucu ürünlerin ve ağır reaksiyon ürünlerinin açığa çıkmasına sebep olan kimyasal ve fiziksel bağların hem kopmasının hem oluşmasının sonucudur [78-79]. Şekil 3.10’da TGA test düzeneği şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.10. Termogravimetrik analiz [80]

3.2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine bağlı termogravimetrik analiz (TGA-FTIR)

TGA-FTIR (Şekil 3.11) ile bir malzemenin termal olarak ayrışmasıyla açığa çıkan ve yükselen gazlar analizi gerçekleştirilmektedir. Bu analiz; TGA fırınından yükselen uçucu gazların ısıtılmış bir gaz transfer hattından geçirilerek FTIR cihazına entegre bir gaz hücresine aktarılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Yükselen gazlar, gaz hücresine N_2 veya O_2 gibi dipol momenti olmayan inert bir gazla sürüklenmektedir. Bu gazların yoğunlaşmasını engellemek amacıyla transfer hattı ve gaz hücresi $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmaktadır. TGA-FTIR spektrumları, verilerin sürekli ve hızlı kaydedilmesiyle elde edilmektedir [81].

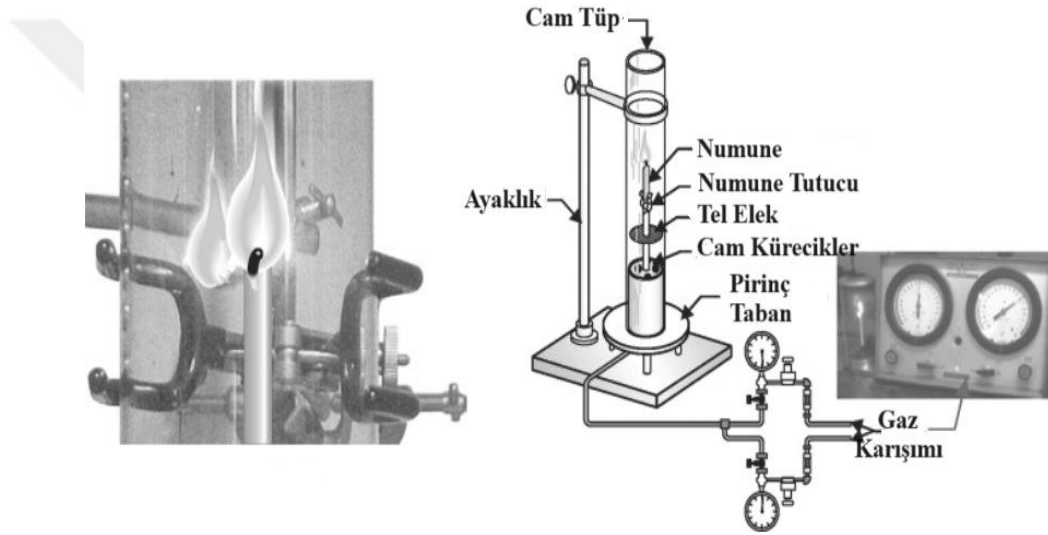


Şekil 3.11. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine bağlı termogravimetrik analiz diyagramı [81]

3.2.5. Yanma analizleri

3.2.5.1. Oksijen indeksi (LOI)

LOI testi ile plastiklerin yanmaya karşı direnci ölçülmektedir. LOI, bir malzemenin tutuşabilmesi için ihtiyaç duyulan hacimce minimum oksijen derişimidir $[O_2/(O_2+N_2)]$. Havadaki oksijen derişimi hacimce yaklaşık %21 olduğundan dolayı LOI değeri daha düşük malzemeler kolayca yanarken LOI değeri daha yüksek malzemeler harici bir enerji kaynağı olmadan ortam koşullarında yanmamaktadır. Bu test, kontrollü atmosfere dikey olarak konumlandırılan bir numunenin üst kısmının bir brülör yardımıyla yakılmasıyla gerçekleştirilmektedir [82]. Şekil 3.12’de LOI test düzeneği şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.12. Oksijen indeksi test düzeneği [83]

Plastiklerin LOI testleri, ISO 4589-2 standardına göre gerçekleştirilmektedir. Bu standarda göre; farklı malzeme formlarından alınmış test numunelerin boyutları ve değerlendirme kriterleri Tablo 3.1’de verildiği gibidir. Test numuneleri, tabloda verilen değerlendirme kriterlerine uygunsa O harfiyle işaretlenirken uygun değilse X harfiyle işaretlenmektedir. Bu veriler, ISO 4589-2 standardına göre değerlendirilerek k sabiti belirlenmektedir. En son uygulanan LOI değeri C_f olarak kaydedilmektedir. d ise test sırasında tercih edilen hacimce oksijen derişimlerinin arasındaki farktır (0,2). Plastiklerin LOI değerleri, Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmaktadır [84].

$$LOI (\%) = C_f + k \cdot d \quad (3.1)$$

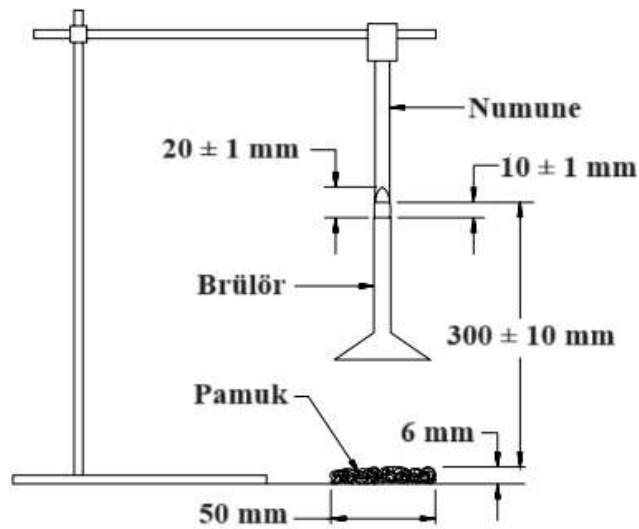
Tablo 3.1. ISO 4589-2 standardına göre malzeme formları, boyutları ve değerlendirme kriterleri [84]

Alındığı Şekliyle Malzeme Formları	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)	Yanma Süresi (sn.)	Yanma Mesafesi (mm)
Kalıplama Malzemeler	80 - 150	$10 \pm 0,5$	$4 \pm 0,25$	180	Numune üst ucundan 50 mm aşağıya kadar
Gözenekli Malzemeler	80 - 150	$10 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$	180	Numune üst ucundan 50 mm aşağıya kadar
Alındığı Şekli ile Levha Malzemeler	80 - 150	$10 \pm 0,5$	$\leq 10,5$	180	Üst referans çizgisinden 50 mm aşağıya kadar
Elektrik Yalıtımında Kullanılan ve Dik Durabilen Kalıplama ve Levha Malzemeler	70 - 150	$6,5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,25$	180	Numune üst ucundan 50 mm aşağıya kadar
Esnek Film, Levha ve Kumaş Malzemeler	135 - 140	$52 \pm 0,5$	$\leq 10,5$	180	Üst referans çizgisinden 80 mm aşağıya kadar
Alındığı Şekliyle Standart Bir Çubuğa Sarılabilen İnce Film	140 - 200	20	0,02 - 0,1	180	Numune üst ucundan 50 mm aşağıya kadar

3.2.5.2. Dikey yakma (UL-94)

UL 94 standardı, Underwriters Laboratories tarafından geliştirilmiştir. Bu standart, plastik malzemelerin yanıcılıklarını ölçmek için dikey yakma, yatay yakma ve radyan panel alev yayılması gibi testler içermektedir. UL-94 testi, yaygın uygulanmaktadır [82]. Bu standarda göre; dikey olarak konumlandırılan plastik malzemenin alt yüzeyine bir brülörle 10 saniye alev uygulanmakta ve çekilmektedir. Eğer tutuşma gerçekleşiyse numune kendiliğinden sönmüleninceye kadar geçen süre kaydedilmektedir. Ek olarak; yanarak düşen damlacıkların olabilmesi ihtimaliyle numunenin alt yüzeyine bir pamuk konulmaktadır. Damlacıklar, pamuğu tutuşturursa not edilmektedir; eğer tutuşturmadıysa damlacıkların düşmesine izin verilmektedir. Takiben; numune alt yüzeyine ikinci kez 10 saniye alev uygulanmakta; yine aynı şekilde kendiliğinden sönmüleninceye kadar geçen süre, varsa damlatma ve pamuk tutuşması kaydedilmektedir. Bu testin uygulanma süreci böylece tamamlanmakta ve aşağıdaki kriterlere göre sınıflandırılmaktadır. Bu standarda göre; V0, plastik malzemenin yanmaya karşı sergilediği en yüksek derecedir.

- Plastik malzeme, 10 saniyelik dilimlerle uygulanan alev gereği tutuştuktan sonra eğer 10 sn. içerisinde kendiliğinden sönümleniyorsa ve damlatma gerçekleşmedi ise V0 derecesi ile sınıflandırılmaktadır.
- Plastik malzeme, 10 saniyelik dilimlerle uygulanan alev gereği tutuştuktan sonra eğer 30 sn. içerisinde kendiliğinden sönümleniyorsa ve damlatma gerçekleşmedi ise V1 derecesi ile sınıflandırılmaktadır.
- Plastik malzeme, 10 saniyelik dilimlerle uygulanan alev gereği tutuştuktan sonra eğer 30 sn. içerisinde kendiliğinden sönümleniyorsa ancak damlatma gerçekleşmiş ve bu duruma bağlı olarak pamuk tutuşmuşsa V2 derecesi ile sınıflandırılmaktadır. UL-94 standardına göre dikey yakma test düzeneği Şekil 3.13'te verilmektedir.
- Plastik malzeme, 10 saniyelik dilimlerle uygulanan alev gereği tutuştuktan sonra eğer 30 sn. üzerinde kendiliğinden sönümleniyorsa veya tükeninceye kadar yanıyorsa yani sönüyorsa HB olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür plastik malzemeler için UL-94 standardına göre yatay yakma testi gerçekleştirilmesi daha uygundur.
- Bu standarda göre; yatay yakma testinde yatay olarak konumlandırılan plastik malzemenin yan yüzeyine bir brülör ile 30 sn. alev uygulanmakta ve çekilmektedir. Eğer tutuşma gerçekleşmediyse HB olarak sınıflandırılmakta eğer tutuşma gerçekleşti ise yanma hızı ölçülmektedir [76, 85].



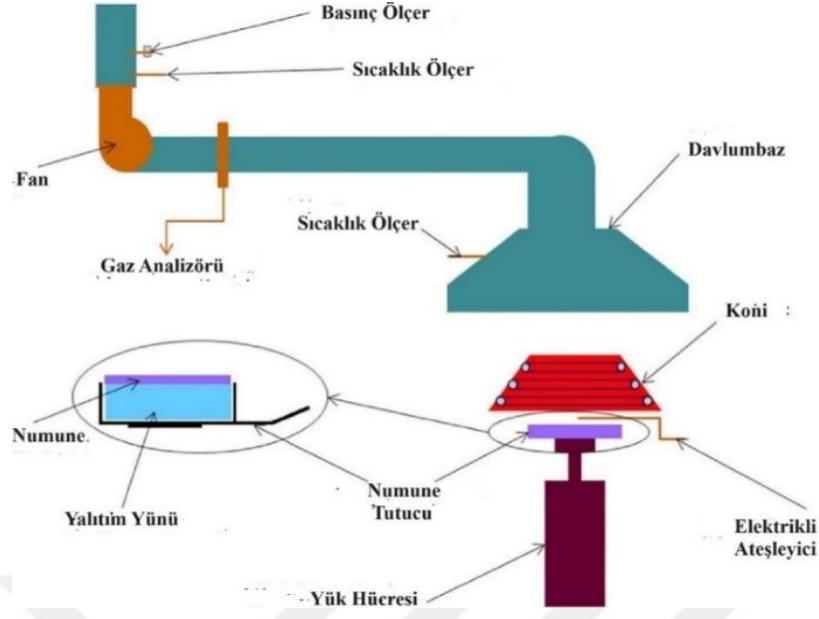
Şekil 3.13. UL-94 standardına göre dikey yakma test düzeneği [85]

3.2.5.3. Yanma davranışları (CCT)

Konik kalorimetre testi (CCT), termoset ve termoplastiklerin yanma davranışlarını incelemek amacı ile gerçekleştirilmektedir. Bu testin ana prensibi, malzemelerin 10-100 kW/m² arasında belirlenen farklı ısı akılarında yakılmasıyla açığa çıkan gazların oksijen tüketimlerinin ölçülmesine dayanmaktadır. Bu test, genellikle 35 kW/m² veya 50 kW/m² ısı akılarında yürütülmektedir. CCT ile polimerlerin yanma davranışlarını yorumlamada kullanılan veriler (Tablo 3.2) elde edilmektedir [76, 86]. Şekil 3.14'te konik kalorimetre şematik olarak verilmektedir.

Tablo 3.2. CCT ile elde edilen ve yanma davranışlarını incelemede kullanılan veriler [87]

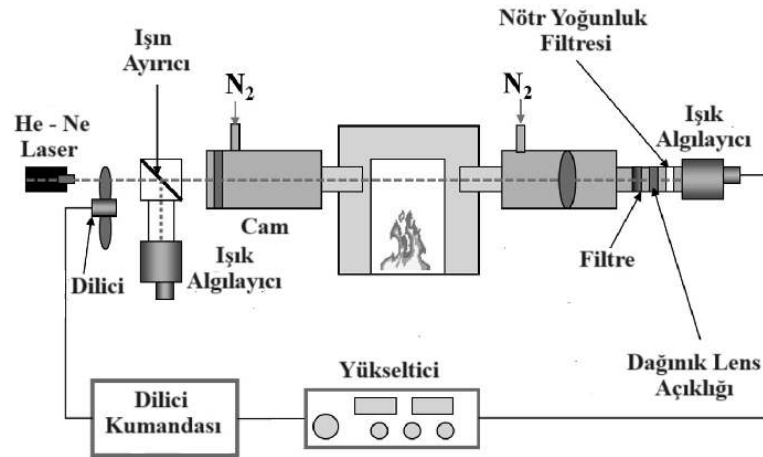
Parametreler	Açıklamalar
Isı Salınım Hızı (HRR)	• Yangın tehlikesini yönetmede en önemli parametredir • Yükselen gazların yanması ile açığa çıkan toplam ısı miktarına ve katı fazda endotermik ayrışma tepkimeleri yolu ile ısı emilimine bağlı bir veridir.
Makimum Pik Isı Salınım Hızı (PHRR)	• Yanma sırasında açığa çıkan en yüksek ısı salınımı değeridir • Genellikle ateşlemeden hemen sonra gerçekleşir. • Malzeme özelliklerine ve yakma koşullarına bağlıdır.
Yangın Büyüme Oranı (FIGRA)	• En yüksek ısı salınım hızı ile bu hıza ulaşmak için gereken sürenin birbirine oranıdır (pHRR/t_{PHRR}). • Yangının yayılma potansiyelini değerlendirmek için kullanılmaktadır. FIGRA büyükse yangının yayılma riski de büyüktür.
Toplam Isı Salınımı (THR)	• HRR eğrisinin zamana bağlı olarak integralidir. • Büyük ölçüde; yanma etkinliğine, uçucu ürünlerin etkili yanma ısısına (EHC) ve toplam kütle kaybına bağlıdır.
Tutuşma Süresi (TTI)	• Sürekli ısı akısı altındaki malzemenin tutuşuncaya kadar geçirdiği süredir.
Yangın Performans İndeksi (FPI)	• Bir malzemenin yangın riski derecesini belirtir. • Tutuşma süresi ile en yüksek ısı salınım hızının birbirine oranıdır (pHRR/t_{PHRR}). • FPI değerinin yüksek olması yüksek yanma dayanımına işaret eder. • Ani alevlenmeye ulaşma süresine bağlıdır.
Kütle Kaybı	• Bir malzemenin yanma sırasında ne kadar ayrıştığını ifade etmektedir.
Duman Yoğunluğu	• CO, CO₂, H₂O, asit gazları, is ve uçucu diğer hacimlerden oluşan tam ve kısmi yanma türlerinin bir karışımıdır.



Şekil 3.14. Konik kalorimetre çalışma prensibi [87]

3.2.5.4. Duman yoğunluğu

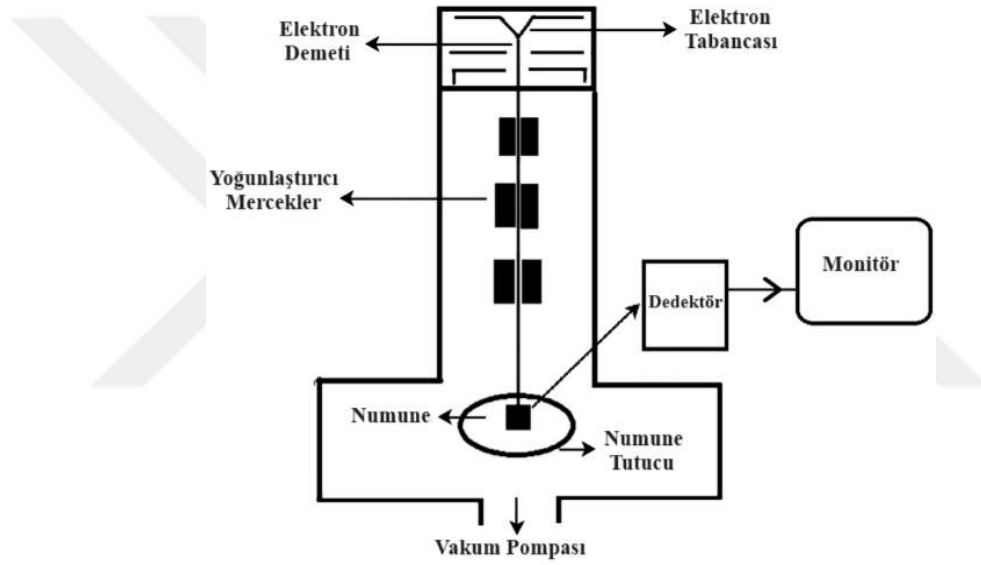
Plastik malzemelerin yanmasıyla oksitlenmiş uçucu maddeler, kısmen oksitlenmiş uçucu maddeler, CO_2 , CO , HCN , hidrojen halojenürler, su ve diğer gazlardan oluşan bir duman karışımı yükselmektedir. Hava açısından zengin ortamlarda; yapılarında C, H ve O içeren alifatik polimerler yandıklarında daha az duman çıkarken yapısında aromatik halka taşıyan aromatik polimerler yandıklarında çok daha yoğun ve koyu renkli bir duman çıkmaktadır. Duman yoğunluğu testiyle edinilen veriler; en yüksek özgül optik yoğunluk (D_s), ilk dört dakikadaki optik yoğunluk ($D_{s,4}$), en yüksek özgül optik yoğunluk 16 birime ulaşınca kadar geçen süre yani başlangıçtaki duman üretim hızıdır (tD_{16}) [88, 89].



Şekil 3.15. Duman yoğunluğu ölçüm prensibi [90]

3.2.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizlerinde malzemelerin morfolojik yapısı hakkında bilgi edinilmektedir. Bu analizde; malzeme bir elektron demetiyle taranarak bu elektronların malzeme yüzeyi ile etkileşime girmesi sağlanmaktadır. Bu etkileşimlerin sonucunda yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar, düşük enerjili ikincil elektronlar ve X-ışınlarını içeren sinyaller oluşmaktadır. Morfolojik yapıların görüntülenmesi amacıyla genellikle ikincil elektronlar özel bir dedektörde toplanmaktadır. Toplanan sinyaller, bilgisayar yardımıyla işlenerek sayısallaştırılabilen bir görüntüye dönüştürülmektedir [80, 91]. Şekil 3.16'da SEM analizi çalışma prensibi şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibi [80]

3.2.6. Antimikrobiyal aktivite

Modern Dünyada; antimikrobiyal etkinlik sergileyen polimerler öncelikli araştırma alanı olmuştur. Yüksek termal kararlılığa sahip ve içerdiği gümüş nanopartikülleri nedeni ile antimikrobiyal aktivite sergileyen polimerler biyosidal malzeme olarak davranabilme özelliği sergileyebildikleri için akademik ve endüstriyel çalışma alanlarında büyük ilgi görmektedir. Günümüzde gümüş esaslı nanopartiküller kullanılarak yüzeyi antiseptik ve antimikrobiyal aktivite sergileyen termoset reçineler hazırlanabilmektedir [92].

3.3. GFRP Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Fiziksel analizler

3.3.1.1. Yoğunluk

Bilindiği üzere Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçülebilmektedir. Bu prensibe göre; cismin su içerisine daldırılmasıyla gözlemlenen hacimsel değişim tespit edilmekte ve cismin ağırlığı ile bu hacim birbirine oranlanarak yoğunluk hesaplanmaktadır.

3.3.2. Mekanik analizler

3.3.2.1. Camı geçiş sıcaklığı (T_g)

GFRP kompozit malzemeler, en başta yapısal uygulamalarda ve birçok endüstriyel alanda kullanıldığı için DMA analizleriyle incelenmektedir. Bu analizle sabit frekansta ve belirli sıcaklık aralığında kompozit malzemelerin mekanik tepkileri ve camı geçiş sıcaklıkları karakterize edilmektedir. Bu analizlerle, elyaf türünün ve matris-elyaf arayüz uyumunun mekanik özellikler üzerine etkileri de incelenebilmektedir [69, 93].

3.3.2.2. Eğilme

GFRP kompozit malzemeler; tabakalar arası mukavemet sebebiyle eğilme testinde uygulanan yüke karşı yüksek bir direnç sergilemektedir. Bu sebeple; eğilme özelliklerini belirlemek amacıyla 3 nokta veya 4 nokta eğilme testi uygulanmaktadır. GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı ve eğilme modülü tabakalar arası kayma mukavemetinin bir sonucudur [94].

3.3.2.3. Sertlik

Sertlik testi ile kompozit malzemelerin lokal deformasyona karşı sergilediği direnç ölçülmektedir. GFRP malzemelerin sertlik değerleri; akma dayanımı, çekme dayanımı ve eğilme modülüne bağlıdır. Sertlik testi; ucuz ve basit cihazlar ile gerçekleştirilebilmekte ve özel numune hazırlığı gerektirmemektedir. Bu test, ayrıca malzemenin elastikliğini ve aşınmasını değerlendirmek için oldukça pratiktir. Bu sebeple; kompozit malzemelere en yaygın uygulanan mekanik testlerden bir tanesidir [94].

3.3.2.4. Darbe

Darbe testi, kompozit malzemelere uygulanan en önemli mekanik testlerden biridir. Kompozitler, darbe yolu ile uygulanan enerjiye yeterli bir dayanım sergileyemediklerinde kırılmaktadır. Bu test ile kompozitlerin darbe dayanımı belirlenmekle birlikte ek olarak toklukları hakkında fikir sahibi olunabilmektedir [94].

3.3.3. Yanma analizleri

3.3.3.1. Oksijen indeksi (LOI)

GFRP kompozit malzemeler, genellikle polyester, vinil ester veya epoksi reçineler gibi termoset reçinelerin matris olarak kullanılmasıyla hazırlandıklarından dolayı oldukça yanıcıdır. Bu reçineler, kömürleşmedikleri için düşük LOI değeri sergilemektedir. Bu kompozit malzemelerin LOI değerleri; elyaf türü ve miktarı ve matrisin kurlenme derecesine göre değişebilmektedir [6].

3.3.3.2. Dikey ve yatay yakma (UL-94)

Dikey yakma test prosedürü daha önceki bölümlerde detayları ile açıklanmaktadır. GFRP kompozit malzemelerin UL-94 standardına göre yatay yakma testine tabi tutulması ve sınıflandırılması aşağıda açıklandığı gibidir.

- Kalınlığı 3-13 mm arasında olan test numuneleri, alevin ilerleme hızı 40 mm/dk'nın altında ise HB olarak sınıflandırılmaktadır.
- Kalınlığı 3 mm'nin altında olan test numuneleri, alevin ilerleme hızı 75 mm/dk'nın altında ise HB olarak sınıflandırılmaktadır [85].

3.3.3.3. Yanma davranışları (CCT)

GFRP kompozit malzemelerin yanma davranışları daha önceki bölümlerde detaylı olarak verildiği üzere (Tablo 3.2) yine aynı şekilde incelenmektedir [95].

3.3.3.4. Duman yoğunluğu

GFRP malzemeler yandıklarında çapları 0,3 ile 3 µm arasında değişen ultra ince ve havada asılı kalan partiküllerden oluşan bir duman yükselmektedir. Bu partiküllerin boyut ve miktarı, GFRP malzemenin kimyasal bileşenlerine ve kömürleşme miktarına bağlıdır. Duman ile ilgili en temel endişeler; toksik gazların yükselmesi, yangında görünürlüğü büyük ölçüde sınırlanması dolayısı ile insanların kaçabilme ihtimalinin zayıflaması ve itfaiyecilerin yangın bölgesini tespitinin zorlaşmasıdır. Duman, herhangi bir malzemenin doğal bir yangın özelliği olmadığı için testte ölçülen duman seviyesi yakma koşullarına ve test aparatlarına bağlıdır. Bu sebeple; geliştirilmiş farklı duman yoğunluğu testleri mevcut olsa da gerçek yangın sırasında çıkan duman karışımı kapsamlı şekilde önceden tanımlanamamaktadır. Malzemelerin duman yoğunluğu; konik kalorimetre, yanal panel testleri ile incelenebilse de en doğru şekilde NBS duman odasında incelenmektedir [6].

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Cherian ve Thachil, çalışmalarında MA, PA ve PG monomerlerini farklı oranlarda kullanarak doymamış polyester makromoleküllerini sentezlemişlerdir. Çalışmalarda; MA:PA oranları 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 (ağırlıkça) tutulmuştur. Glikol olarak ise PG monomeri kullanılmıştır. Sentezlenen makromoleküller stiren monomeriyle seyreltilerek doymamış polyester reçineler hazırlanmıştır. En yüksek çekme dayanımı ve çekme modülü MA:PA oranı 60:40 iken sırasıyla 43,4 MPa ve 1890 MPa belirlenmiştir. Kopmada uzama ve darbe dayanımı da sırasıyla % 2,35 ve 13,8 kJ/m² olarak ölçülmüştür. MA:PA oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu artmış ve buna bağlı olarak kırılabilirlik da artmıştır. MA:PA oranı 60:40 üzerindeyken kopmada uzama değeri düşmüştür. MA:PA oranı 50:50 iken EG:PG oranı ağırlıkça 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 tutularak da çalışmalar yürütülmüştür. En yüksek çekme dayanımı EG:PG oranı 30:70 iken 43,5 MPa olarak ölçülürken çekme modülü ve kopmada uzama sırasıyla 2310 MPa ve % 2,1 olarak ölçülmüştür. Darbe dayanımı da 12,8 kJ/m² ölçülmüştür. MA:PA oranı 50:50 iken DEG/PG oranı 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 ve 80:20 tutularak gerçekleştirilen çalışmalarda DEG arttıkça çekme modülü düşmüştür. DEG/PG oranı ağırlıkça 20:80 ve 80:20 iken çekme modülü sırasıyla 1825 ve 500 MPa ölçülmüştür. Ayrıca; DEG/PG oranı 20:80 iken kopmada uzama % 2,5 ve darbe dayanımı 14,5 kJ/m² ölçülmüştür [96].

Benzer bir çalışmada ise PG varlığında MA:PA oranı ağırlıkça 20:80, 30:70, 40:60, 70:40, 80:20 iken doymamış polyester makromolekülleri sentezlenerek stiren monomeri ile seyreltilmiştir. En yüksek çekme dayanımı, en yüksek çekme modülü ve en yüksek darbe dayanımı MA/PA oranı sırasıyla 70:30, 60:40 ve 70:30 iken gözlemlenmiştir [97].

Guo ve ark., MA/PA/PG/DEG mol oranı 1,00/1,00/2,20/0,00, 1,00/1,00/1,75/0,55, 1,00/1,00/1,10/1,10, 1,00/1,00/0,55/1,75, 1,00/1,00/0,00/2,10 iken doymamış polyester makromoleküllerini sentezlemiş ve stiren ile karıştırmışlardır. Çekme dayanımı; sırasıyla 24,8, 38,7, 46,8, 52,1 ve 15,5 MPa ölçülürken eğilme dayanımı sırasıyla 41,7, 73,0, 92,4, 82,8 ve 6,5 MPa olarak ölçülmüştür. Darbe dayanımı ise sırasıyla 15,1, 1,3, 6,5, 11,5 ve 15,9 J/m² ölçülmüştür [98].

Rot ve ark., farklı MA/PA/PG/DEG mol oranlarında çalışmalar gerçekleştirmiştir (Tablo 4.1.) DEG yüksek miktarda kullanıldığında makromolekülün yapısındaki doğrusal glikol eter grupları arttığı için esnek yapıda reçineler elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada; optimum stiren miktarı da ağırlıkça % 40 olarak belirlenmiştir [99].

Tablo 4.1. *Doymamış polyester reçinelerin içeriğine bağlı olarak çekme özellikleri [99]*

Monomer Oranları MA/PA/PG/DEG	Stiren Monomeri Miktarı (% wt.)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
1,00/0,97/0,85/0,98	42,1	53 ± 3,0	3400 ± 200	1,9 ± 0,2
1,00/0,59/0,93/0,51	37,4	70 ± 2,0	3400 ± 40	3,2 ± 0,4
1,00/2,17/2,01/1,19	46,3	58 ± 4,0	3400 ± 100	2,4 ± 0,3
1,00/1,78/1,11/1,72	37,4	35 ± 1,0	1800 ± 100	4,5 ± 0,1
1,00/0,63/0,56/0,95	46	60 ± 4,0	3200 ± 200	2,6 ± 1,0
1,00/1,76/1,67/0,69	38,1	51 ± 0,2	2500 ± 200	4,0 ± 0,05
1,00/0,62/0,99/0,41	44,6	56 ± 8,0	3400 ± 100	2,1 ± 0,5
1,00/0,63/0,58/0,93	35,9	61 ± 1,0	2800 ± 100	4,5 ± 0,1
1,00/1,94/1,03/1,64	46,5	40 ± 1,0	2100 ± 100	4,2 ± 0,1
1,00/1,01/0,91/1,02	41,4	58 ± 4,0	2900 ± 100	3,0 ± 0,5

Doymamış polyester reçineler, maalesef oldukça yanıcıdır. Bu reçinelerin yanma özelliklerini iyileştirmek için aşağıda verildiği üzere üç yaklaşım söz konusudur:

- Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezinde halojenli reaktif monomerler ve son yıllarda geliştirilen fosfor içerikli reaktif monomerler (Tablo 4.2) kullanılarak yanma dayanımı yüksek doymamış polyester reçineler hazırlanabilmektedir.
- Doymamış polyester reçinelerin yanma özellikleri, alev geciktirici reaktif seyrelticiler (Tablo 4.3) ile karıştırılarak iyileştirilebilmektedir.
- Bu reçineler, alev geciktirici katkı malzemeleriyle (Tablo 4.4) karıştırılabilmektedir. Böylece; yanma özellikleri iyileştirilebilmektedir [100].

Tablo 4.2. *Alev geciktirici reaktif monomerler [100]*

Reaktif Monomerler	Açıklamalar
Klarendik Asit (HET)	Halojen (Cl) İçerikli
Tetrakloroftalik Anhidrit (TCPA)	Halojen (Cl) İçerikli
Tetrabromoftalik Anhidrit (TBPA)	Halojen (Br) İçerikli
Dibromo Neopentil Glikol (DBNPG)	Halojen (Br) İçerikli
Tetrabromo Bisfenol A (TBBP-A)	Halojen (Br) İçerikli
2-[10-(9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafeantren-10-oksit-10-il)]-maleik asit (DOPO-MA)	Fosfor (P) İçerikli
9,10-dihidro-10[2,3-di(hidroksikarbonil) propil]-10-fosfafeantren-10-oksit (DDP)	Fosfor (P) İçerikli
Magnezyum hidroksit modifiye maleik asit (OMH)	Magnezyum (Mg) İçerikli

Robitschek ve Bean, 1954'te halojen içerikli HET ve TCPA reaktif monomerleriyle yanma dayanımı yüksek doymamış polyester makromoleküllerini ilk defa sentezlenmiş ve stiren monomeriyle seyrelterek doymamış polyester reçineler (UPR) hazırlamışlardır. Ayrıca; halojen içermeyen doymamış polyester reçine de hazırlamışlardır. UPR, yatay yakma testinde oldukça hızlı ve tamamen yanarken HET ve TCPA esaslı reçineler sırası ile 5,1 mm/dk ve 6,6 mm/dk yanma hızı sergilemiştir. Ancak; bu reçinelerin pirolizinde CO ve CO₂ gazları ile yüksek oranda HCl gaz salınımı gerçekleşmiştir [101]

İlerleyen çalışmalarda; TBBP-A, TBPA ve DBNPG reaktif monomerler doymamış polyester makromoleküllerinin sentezinde kullanılmıştır. TBBP-A, TBPA ve DBNPG içerikli reçinelerin LOI değerleri sırası ile 26,9, 27,5 ve 27,5 ölçülürken yanma süreleri de sırası ile 3,8, 18,7 ve 19,7 sn. olarak ölçülmüştür. Halojenler, yanma sırasında serbest radikal yakalayıcı olarak davrandıkları için halojen radikallerin oluşumuna sebep olarak yanma dayanımını geliştirmektedir. C-Br ve C-Cl bağlarının kırılması için gereken enerji miktarı sırasıyla 65 kcal/mol ve 81 kcal/mol'dür. Bu sebeple brom içerikli reaktif monomerler daha iyi sonuç vermektedir ancak brom içerikli reçineler kürlenirken HBr emisyonu ve çapraz bağlı ağların kırılması gerçekleşmekte, reçinelerin kimyasal yapıları deforme olmaktadır; dolayısı ile düşük mekanik değerlerle sonuçlanmaktadır [102].

Zhang ve ark., çalışmalarında DOPO-MA reaktif monomerini doymamış polyester makromoleküllerinin sentezinde kullanarak yapılarında ağırlıkça 0,56, 1,12, 1,68 ve 2,24 (%) fosfor içeren doymamış polyester reçineleri hazırlamışlardır. Bu reçinelerin LOI değerleri sırasıyla 19,0 (UPR), 23,1, 24,6, 25,0 ve 25,4 olarak ölçülmüştür. Bu reçinelerin yanıcılıkları sırasıyla UPR (NR), NR, NR, V2 ve V1 olarak sınıflandırılmıştır. Fosfor miktarı attıkça termal kararlılık ve kalıntı miktarı artmıştır [103].

Makromoleküllerin sentezi sırasında DOPO-MA yerine DDP reaktif monomeri de kullanılabilir. Bu makromoleküller stiren monomeriyle seyreltilerek yapısında % 0,54, % 1,08 ve % 1,62 fosfor içeren doymamış polyester reçineler hazırlanmıştır. LOI; sırasıyla 19 (UPR) 22, 26 ve 29 ölçülürken yanıcılıkları sırasıyla NR (UPR), V2, V1 ve V0 olarak sınıflandırılmıştır. CCT, 50 kW/m² ısı akısında gerçekleştirilerek *p*HRR sırası ile 655 (UPR), 495, 380 ve 375 kW/m² ölçülmüştür. Polifosforik asitlerin kondens fazdaki etkinliğinin sonucu olarak yanma dayanımı üstün derecede iyileşmiş ve SEM analizleri ile fosfor miktarınca zengin morfolojiler gözlemlenmiştir [104].

He ve ark., yapmış oldukları çalışmalarda OMH reaktif monomerini kullanılarak yapısında Mg içeren doymamış polyester makromoleküllerini hazırlayarak stiren ile seyreltilmiştir. LOI; UPR için 20,5 ölçülürken ağırlıkça % 1, % 2 ve % 4 OMH içeren doymamış polyester reçineler için sırası ile 21,7, 21,5, 20,1 ölçülmüştür. Tüm reçineler, UL-94 standardına göre HB olarak sınıflandırılmıştır. $pHRR$, 50 kW/m² ısı akısında sırasıyla 860 (UPR), 842 (% 1) ve 803 kW/m² (% 4) ölçülmüştür. OMH, yanma sırasında ayrışarak yanma ve alev bölgeleri arasında koruyucu bir görev gören MgO tabakalarının oluşumuna sebep olarak yanma dayanımını bir nebze iyileştirmiştir [105].

Tablo 4.3. Alev geciktirici reaktif seyreltici monomerler [100]

Reaktif Seyreltici Monomerler		Açıklamalar
Diallil Ester, Di(Aliloksibisfenol sülfon) Fenoksi Fosfonat	(DASPP)	Kükürt (S) ve Fosfor (P) İçerikli
Dimetil- Vinilbenzil Fosfonat	(DMVBP)	Fosfor (P) İçerikli
2-(((6-Oksidodibenzo[c,e][1,2]Oksafosfinin-6-ıl) Metoksi (Fenoksi)Fosforil)Oksi)Etilakrilat	(DHP)	Fosfor (P) İçerikli
Triallil Fosfat	(TAP)	Fosfor (P) İçerikli
Dietilen Glikol Modifiye Tetra-Alil Fosfat	(DTAP)	Fosfor (P) İçerikli
1-Okso-2,6,7- Trioksa- 1-Fosfabisiklo- [2.2.2] Oktan- Metil Diallil Fosfat	(PDAP)	Fosfor (P) İçerikli
1,4-Fenilen-Bis((6-Oksido-6h-Dibenz[c,e][1,2]-Oksafos Forinil) Metilen) Diakrilat	(TDCAA-DOPO)	Fosfor (P) İçerikli
Bis(Akriolil Etil Difenil Fosfat)	(BADPS)	Kükürt (S) ve Fosfor (P) İçerikli

Dai ve ark., doymamış polyester reçine ile DASPP reaktif seyreltici monomerini ağırlıkça 90:10, 85:15 ve 80:20 oranlarında karıştırmıştır. Ölçülen LOI değerleri sırasıyla 20,5 (UPR), 24,5, 25,0 ve 26,0'dır. Konik kalorimetre testleri; 35 kW/m² ısı akısında gerçekleştirilerek $pHRR$ sırasıyla 969 (UPR), 660, 604 ve 536 kW/m² olarak ölçülürken THR sırasıyla 76 (UPR), 66, 62 ve 59 MJ/m² ölçülmüştür. Yanma sonrası kömürleşmiş tabakalar SEM analizleriyle incelenmiştir. UPR/DASPP oranı ağırlıkça 80:20 iken konik kalorimetre testi sonrasında alınan kalıntı yüzeyinin pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. DASPP, çapraz bağlı ağ yapısına katılmıştır ve yanma sırasında termal iletkenliği düşük koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. Böylece; yanıcı gazların oluşmasını ve yükselmesini engellemiştir [106].

Tibiletti ve ark., doymamış polyester makromolekülleriyle hem stiren monomerini hem de DVMBP reaktif seyreltici monomerini ağırlıkça 61,0:29,5:9,5 ve 62,0:19,0:19,0 ve 62,0:38,0:0,0 oranında karıştırmıştır. Konik kalorimetre testleri 35 kW/m² ısı akısında yürütülmüştür. *p*HRR sırasıyla 309 ve 301 ve 592 kW/m² olarak belirlenirken THR sırası ile 89, 81 ve 74 MJ/m² olarak belirlenmiştir. DMVBP, kondens fazda etkinlik sergilemiş ve yanıcı tür ve miktarların azalmasına sebep olan koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. TGA ile DMVBP monomerinin kısmen gaz faza geçtiği de tespit edilmiştir [26].

Lin ark., UPR:DHP oranını sırasıyla ağırlıkça 90/10, 85:15 ve 80:20 oranlarında tutarak LOI değerlerini sırasıyla 23,0 (UPR), 28,5, 28,5 ve 29,0 ölçmüşlerdir. Bu reçineler UL-94 standardına göre dikey yakma testleriyle incelenmiş ve sırasıyla NR (UPR), NR, NR, V0 olarak sınıflandırılmıştır. P-O-C bağları C-C bağlarına göre daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu için fosfor esaslı reaktif seyreltici monomerler kısmen gaz faza geçmiştir. DHP, kondens fazda etkin davranarak kömürleşmenin daha erken başlamasını sağlamış, O₂ ve ayrıca yanıcı gazların transferini engellemiştir [107].

Bir başka çalışmada; UPR ile TAP ve DTAP reaktif seyreltici monomerleri farklı miktarlarda karıştırılmıştır. UPR/TAP oranları; 100:5, 100:10 ve 100:15 (phr) iken LOI sırasıyla 21 (UPR), 25, 28 ve 30 olarak ölçülmüştür; yanıcılıkları da sırasıyla NR (UPR), V2, V0 ve V0 olarak belirlenmiştir. UPR/DTAP oranları; 100:5, 100:10 ve 100:15 iken LOI değerleri sırasıyla 27, 29 ve 32 olarak belirlenmiştir. Bu reçineler, dikey yakma testi sonrasında V1, V0 ve V0 ile d sınıflandırılmıştır. Her iki reaktif seyreltici de yanma sırasında polifosforik asitlere ayrılmıştır [108].

Dai ve ark., gerçekleştirdikleri çalışmalarda doymamış polyester reçine ile PDAP reaktif seyreltici monomerini 90:10, 85:15 ve 80:20 oranlarında karıştırmışlardır. LOI sırasıyla 20,0 (UPR), 26,5, 27,0 ve 27,5 olarak ölçülmüştür. Yanma özelliklerindeki iyileşmeler kararlı polifosfatların oluşumu ve yüksek kömürleşmeye atfedilmiştir [109].

Bir diğer çalışmada; TCAA-DOPO reaktif seyreltici monomeriyle doymamış polyester reçine farklı oranlarda karıştırılmıştır. UPR/TDCAA-DOPO oranı 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 ve 80:20 iken LOI sırasıyla 22,0, 24,8, 25,3, 25,8 ve 27,2 olarak ölçülmüştür. 50 kW/m² ısı akısında gerçekleştirilen konik kalorimetre testleriyle *p*HRR sırasıyla 794, 641, 582, 512 ve 442 kW/m²; THR sırasıyla 82, 60, 54, 52 ve 47 MJ/m² ölçülmüştür. Bu reaktif seyreltici monomerin çapraz bağlı ağ yapısına katılmasıyla yanma sırasında uçucu türlerin oluşması yerine daha kararlı türler oluşmuştur [110].

Dai ve ark., doymamış polyester reçine ile BADPS reaktif seyreltici monomerini 90:10, 85:15 ve 80:20 oranlarında karıştırarak yapısında hem kükürt hem de fosfor içeren termoset reçineler hazırlamışlardır. Bu termoset reçinelerin konik kalorimetre testi 35 kW/m² ısı akısında gerçekleştirilmiştir. pHRR sırasıyla 944 (UPR), 869, 793 ve 657 kW/m² ölçülürken THR de sırasıyla 80, 66, 61 ve 58 MJ/m² ölçülmüştür. LOI, sırasıyla 20,5 (UPR), 24,5, 25,5 ve 26,5 olarak belirlenmiştir [111].

Tablo 4.4. Alev geciktirici katkı malzemeleri [100]

Alev Geciktirici Katkı Malzemeleri		Açıklamalar
Amonyum Polifosfat	(APP)	Azot (N) ve Fosfor (P) İçerikli
Schiff Bazlı Kaplamalı Amonyum Polifosfat	(MAPP)	Azot (N) ve Fosfor (P) İçerikli
Melamin Polifosfat	(MPP)	Azot (N) ve Fosfor (P) İçerikli
Genleşen "Expendable " Grafit	(G)	Azot (N) ve Fosfor (P) İçerikli
Aluminyum Hidroksit	(ATH)	Aluminyum (Al) içerikli
Aluminyum Dietil Fosfinat	(AlPi)	Aluminyum (Al) ve fosfor (P) içerikli
Magnezyum Hidroksit	MDH	Magnezyum (Mg) İçerikli
Dimetil Metil Fosfonat	(DMMP)	Fosfor (P) İçerikli
Trietil Fosfat	TEP	Fosfor (P) İçerikli

Zhang ve ark., UPR/APP oranı ağırlıkça 100:0, 85:15 ve 83:17 iken LOI değerlerini sırasıyla 19,6, 28,1, 28,7 ölçmüşlerdir. UL-94 standardına göre yürütülen dikey yakma testlerinde ise sırasıyla NR, NR, V1 seviyelerine ulaşılmıştır. Konik kalorimetre testi 35 kW/m² ısı akısında yürütülerek pHRR sırasıyla 769, 468 ve 430 kW/m² ölçülürken THR sırasıyla 73,4, 46,6 ve 51,1 MJ/m² olarak belirlenmiştir. Ayrıca; UPR/MAPP oranı 85:15 ve 83:17 olacak şekilde termoset reçineler hazırlanmıştır. Bu termoset reçineler, V1 ve V0 olarak sınıflandırılmıştır; LOI ise sırasıyla 28,2 ve 28,6 ölçülmüştür. Eşdeğer şartlarda pHRR sırasıyla 344 ve 544 kW/m² iken THR sırasıyla 54,8 ve 44,4 MJ/m² dir. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri, kondens fazda etkindir ve yanma sırasında ısı ve O₂ transferini engelleyerek yanıcı gaz salınımını azaltmıştır [112].

Bir diğer çalışmada; farklı türdeki alev geciktirici katkı malzemeleri karıştırılmıştır [APP:MPP:G:3:5:1, MPP:ATH:G:3:5:1, MPP:G:8:1 (ağırlıkça)] ve doymamış polyester reçineye (UPR) eklenmiştir. UPR:(APP:MPP:G), UPR:(MPP:ATH:G) ve UPR:(MPP:G) oranları ağırlıkça 60:40'tır. pHRR değerleri; 50 kW/m² ısı akısında sırasıyla 870,3 (UPR), 145,8, 166,1 ve 179,5 kW/m² ölçülmüştür; THR değerleri sırasıyla 141,6 (UPR), 101,8, 144,3 ve 161,9 MJ/m² olarak belirlenmiştir [113].

Reuter ve ark., çalışmalarında UPR:ATH oranını ağırlıkça 60:40 ve 40:60 olarak belirlemişlerdir. 50 kW/m² ısı akısında pHRR sırasıyla 825,0 (UPR), 336,8, 170,3 kW/m² ölçülürken THR sırasıyla 131, 121,7 ve 80,5 MJ/m² ölçülmüştür. Bu termoset reçineler, NR (UPR), NR ve V0 olarak sınıflandırılmıştır [114].

Bir başka çalışmada; UPR:DMMP:ATH oranları ağırlıkça 100:0:0, 100:10:5, 100:10:10, 100:10:15, 100:10:20 ve 100:10:25 (phr) iken LOI sırasıyla 19,8, 24,8, 24,9, 25,5, 25,6 ve 25,8 ölçülmüştür. Bu reçineler; UL-94 standardına göre sırasıyla NR, V2, V2, V1, V1 ve V1 olarak sınıflandırılmıştır [115].

Nametz, doymamış polyester makromolekülleri ile hem stiren monomeri hem akrilonitril hem de TEP alev geciktirici katkı malzemesini ağırlıkça 66:11:17:6 oranında karıştırarak yatay yakma testiyle incelemiş ve yanma süresini 8 sn. ölçülmüştür. TEP tek başına kullanıldığında ise yanma dayanımında hiç iyileşme gözlemlenememiştir [116].

Wazery ve ark., el yatırması yöntemiyle hacimce 15, 30, 45 ve 60 (%) oranında rastgele düzenli cam elyaf içeren kompozit malzemeleri hazırlamıştır. Eğilme dayanımı sırasıyla 35,33 (UPR), 44,65, 83,08, 90,55 ve 119,23 MPa olarak ölçülmüştür [117].

Bir diğer çalışmada; el yatırması ile ağırlıkça % 30 dokuma cam elyaf takviyeli kompozit malzemeler hazırlanarak basınçla kalıplamayla 40 ton yükü sıkıştırılmıştır. Doymamış polyester reçine ve kompozit malzemenin eğilme dayanımı sırasıyla 102 MPa ve 216 MPa ölçülürken eğilme modülü sırasıyla 5,1 GPa ve 14,6 GPa ölçülmüştür [118].

Zhang ve ark., el yatırması yöntemiyle ağırlıkça % 70 oranında cam elyaf takviyeli ve vinil ester matrisli kompozit malzemeler üretmişlerdir. LOI, vinil ester ve kompozit malzeme için sırasıyla 22,3 ve 24,0 ölçülmüştür. Dikey yakma testi gerçekleştirilerek her iki malzeme de NR olarak sınıflandırılmıştır. Konik kalorimetre testi 50 kW/m² ısı akısı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. pHRR sırasıyla 1044 ve 235 kW/m² olarak belirlenirken THR sırasıyla 84,7 ve 33,4 MJ/m² olarak belirlenmiştir. Ayrıca; vinil ester reçine, DOPO esaslı 1-vinilimidazol tuzu (VIDOP) ve cam elyaf ağırlıkça 22,5, 7,5, 70,0 oranlarında kullanılarak kompozit malzeme hazırlanmıştır pHRR, THR ve LOI sırasıyla 161 kW/m², 26,4 MJ/m² ve 38,3 ölçülmüştür. VIDOP reaktif seyreltici monomeri hem vinil ester makromoleküllerine hem de polistiren segmentlerinin çapraz bağlı ağ yapısına katılarak hem gaz hem kondens fazda etkinlik sergilemiştir [119].

Paciornik ve ark., pultrüzyon yöntemiyle kesit alanında 1308 cam elyaf fitili içeren kompozitin eğilme dayanımı, eğilme modülü ve uzamasını sırasıyla 286,8 MPa, 11,6 GPa ve % 2,53 ölçülmüştür [120].

Benzer bir çalışmada; pultrüzyon ile üretilen hacimce % 30 cam elyafı kompozit malzemenin eğilme dayanımı ve modülü sırasıyla 358 MPa ve 20 GPa ölçülmüştür [121]

Sakin ve ark., reçine transfer kalıplama yöntemini kullanarak hem dokuma kumaş hem dokuma iplik matı takviyeli kompozit malzemeler hazırlamışlardır. Cam elyafların miktar ve türü aynıken lif yönü 0/90 olduğunda ölçülen eğilme dayanımı lif yönü 0/45 olduğunda ölçülen eğilme dayanımından yüksektir. Tablo 4.5'te kompozit malzemelerin içerikleri, eğilme dayanımları verilmektedir [122].

Tablo 4.5. Reçine transfer kalıplama ile üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri [122]

Lif Yönleri	Cam Elyaf Oranı (Hacimce)	İşlenmiş Elyaf Formu	Eğilme Dayanımı (MPa)
± 45	44,00	3 kat 800 g/m ² dokuma kumaş 4 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı 4 kat 500 g/m ² dokuma kumaş	203,1
± 45	44,67	4 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı 1 kat 450 g/m ² dokuma iplik matı 5 kat 300 g/m ² dokuma kumaş	258,3
± 45	44,00	4 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı 2 kat 450 g/m ² dokuma iplik matı	278,3
± 45	42,67	3 kat 800 g/m ² dokuma kumaş 8 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı	265,5
0/90	44,00	3 kat 800 g/m ² dokuma kumaş 4 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı 4 kat 500 g/m ² dokuma iplik matı	353,5
0/90	44,67	4 kat 225 g/m ² dokuma kumaş 1 kat 450 g/m ² dokuma iplik matı 5 kat 300 g/m ² dokuma iplik matı	375,2
0/90	44,00	4 kat 225 g/m ² dokuma kumaş 2 kat 450 g/m ² dokuma iplik matı	348,2
0/90	42,67	7 kat 200 g/m ² dokuma kumaş 8 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı	311,5
Rastgele	44,0	6 kat 225 g/m ² dokuma iplik matı 1 kat 600 g/m ² dokuma iplik matı	295,5

Çeçen ve Sarıkanat, vakum infüzyon yöntemini kullanarak ürettikleri ve hacimce % 49,2 dokuma cam elyaf kumaş ve % 37,6 dokuma cam elyaf matı takviyeli kompozit malzemeler için eğilme dayanımını sırasıyla 310,85 MPa ve 276,80 MPa ölçerken eğilme modülü de sırasıyla 15,4 GPa ve 10,1 GPa ölçmüştür [123].

Kaleg ve ark., UPR/ATH/Kırpılmış Cam Elyaf oranları ağırlıkça 75:25:0; 75:23:2, 75:21:4, 75:19:6 ve 75:17:8 olan kompozit malzemeleri hazırlayarak yatay yakma testi sırasında yanma hızlarını sırasıyla 6,9, 8,4, 8,5, 8,6 ve 9,2 mm/dk ölçmüşlerdir [124].

Reçine transfer kalıplama yöntemiyle 3 kat dokuma iplik matı kullanılarak ağırlıkça % 20 elyaf içeren GFRP malzeme hazırlanmıştır. UPR ve GFRP için $pHRR$; 50 kW/m² ısı akısında sırasıyla 787 ve 439 kW/m² ölçülmüştür. Cam elyaflar, yanma sırasında bir bariyer görevi gördüğü için ani alevlenmeyi engelleyerek $pHRR$ değerlerinin düşmesine neden olmuştur. LOI; sırasıyla 21,4 ve 21,7 ölçülürken yatay yakma testi ile yanma hızları da sırasıyla 19,5 ve 13,3 mm/dk ölçülmüştür [125].

Kandola ve ark., doymamış polyester reçine için LOI ve 50 kW/m² ısı akısı altında $pHRR$ ve THR değerlerini sırasıyla 18,0, 729 kW/m² ve 75,8 MJ/m² ölçmüşlerdir. Ek olarak; bu reçineyi kullanarak ağırlıkça % 43,8 rastgele düzenli cam elyaf içeren bir kompozit malzeme hazırlamışlardır. Bu kompozit malzeme için LOI ve eşdeğer koşullar altında $pHRR$ ve THR değerlerini sırasıyla 20,5, 269 kW/m² ve 59,5 MJ/m²'dir [126].

Filament sarma yöntemi ile cam fitiller farklı açılarda sarılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı Tablo 4.6'da verilmektedir. Fitillerin 45° açıyla sarılmasıyla en yüksek eğilme dayanımı elde edilmiştir [127].

Tablo 4.6. *Filament sarma ile üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı [127]*

Sarım Açısı	Kat Sayısı	Eğilme Dayanımı (MPa)
-	-	90,0
± 45	5	123,1
± 55	6	98,0
± 70	7	84,6
± 45	9	98,6
± 55	10	97,0
± 70	11	98,0

5. DENEYSEL YÖNTEM

Tablo 5.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve fiziksel özellikleri verilmektedir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve fiziksel özellikleri

Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler	Safılık (%)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Üretici Firmalar
Maleik Anhidrit (MA)	≥ 99,5	52,8	202,0	Qixiang Tengda
Ftalik Anhidrit (PA)	≥ 99,8	131,6	285,0	PETKİM
Propilen Glikol (PG)	≥ 99,5	-59,0	188,2	LyondellBasel
Etilen Glikol (EG)	≥ 99,8	-12,9	197,3	PETKİM
Dietilen Glikol (DEG)	≥ 99,8	-6,5	244,9	PETKİM
Hidrokinon (HQ)	≥ 99,4	172,0	286,0	Eastman
Toluen	≥ 99,5	-95,0	110,6	PETKİM
Stiren	≥ 99,6	-30,7	145,0	PETKİM
Toluhidrokinon (THQ)	≥ 99,0	127,0	279,0	Tellus Chemical
Trietil Fosfat (TEP)	≥ 99,5	-56,0	215,0	Lanxess
Difenil Kresil Fosfat (DPK)	≥ 99,5	-38,0	230,0	Lanxess
Aluminyum Hidroksit (ATH)	≥ 99,7	-	-	Eti Aluminyum
Kobalt Oktoat	1,0	-	-	EGE Kimya
Metil Etil Keton Peroksit (MEKP)	30-37	-	-	AKPA
Antimikrobiyal İnorganik Toz (PAG C-0085)	≥ 99,0	-	-	NanoTech
Cam Elyaf Kumaş (0/90 -300 g/m ²)	-	-	-	Metyx

5.1. Termoset Reçinelerin Üretilmesi

5.1.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezlenmesi

Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezi için 20 kg kapasiteli ceketli bir tepkime kazanı, bir karıştırıcı, bir dikey ve bir yatay eşanjör, geri döngü kolonu, sıcaklık ölçerler, bir ısıtma yağı ünitesi, bir yağ sirkülasyon pompası, bir kontrol ünitesi ve 30 kg kapasiteli bir karıştırma kazanından oluşan paslanmaz çelik ve pilot ölçekli bir reaktör sistemi kullanılmıştır. Görsel 5.1’de, 20 kg kapasiteli reaktör sistemi verilmektedir.



Görsel 5.1. 20 kg kapasiteli paslanmaz çelik pilot reaktör sistemi [128]

Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezi için tepkime kazanına; MA, PA, PG, EG, DEG monomerleri ile tepkime sırasında jelleşmeyi engellemek amacıyla ayrıca HQ inhibitörü de eklenmiştir. Tablo 5.2’de doymamış polyester makromoleküllerinin sentezinde kullanılan monomerler ve miktarları verilmektedir. Ayrıca; tepkime yan ürünü olarak form bulan su moleküllerinin tepkime ortamından daha hızlı uzaklaştırılabilmesi için tepkime kazanına 300 g toluen eklenmiştir.

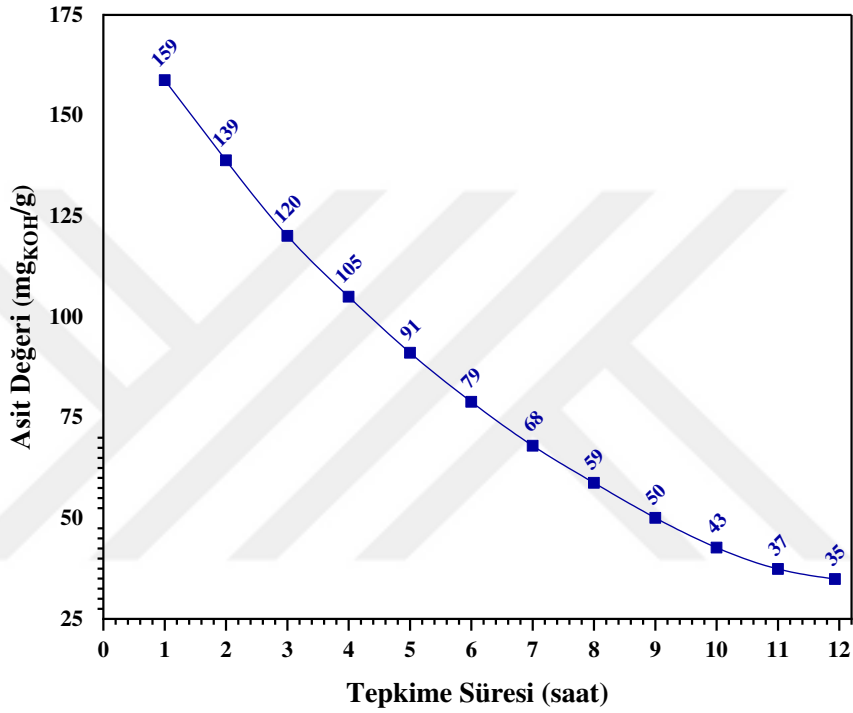
Tablo 5.2. *Doymamış polyester makromoleküllerinin içeriği*

Monomerler	Miktar (g)	Miktar (mol)
Maleik Anhidrit (MA)	4867	49,60
Ftalik Anhidrit (PA)	7350	49,60
Propilen Glikol (PG)	4154	54,60
Etilen Glikol (EG)	2311	37,23
Dietilen Glikol (DEG)	1318	12,42
HQ İnhibitörü Miktarı	0,12	
Toplam Monomer Miktarı	20000	-

Polikondenzasyon tepkimesi, 200 ± 5 °C sıcaklıkta ve 125 rpm’de yürütülmüştür. Tepkime kazanından saatte bir numune alınarak tepkime ortamı asit değeri ISO 2114 standardına göre düzenli olarak takip edilmiştir. Bu standarda göre; numuneler, hacimce 2:1 oranda toluen/etanol çözeltisine eklenmiştir. Her bir ölçümde kullanılan numune ve çözelti miktarı sırasıyla 2 g ve 50 ml’dir. Numuneler, çözündürüldükten sonra fenolftalein indikatörü varlığında 0,1 N KOH çözeltisiyle pembe bir renk gözlemlenene kadar titre edilmiştir. Tepkime, asit değeri 35 mg_{KOH}/g asit değerine ulaştığında sonlandırılmıştır [8]. Tepkimenin tamamlanmasıyla toplam su çıkışı miktarı 1562 g ölçülür iken doymamış polyester makromoleküllerinin toplam miktarı 18437 g olarak ölçülmüştür. Asit değerleri Denklem 5.1 yardımıyla hesaplanmaktadır. Burada; V_1 ve V_2 sırası ile büret üzerinden okunan ilk ve son hacimleri, 56,1 KOH mol ağırlığını, c KOH çözeltisinin normalitesini ve m tartılan numune miktarını ifade etmektedir.

$$\text{Asit Değeri} \left(\frac{\text{mg}_{\text{KOH}}}{\text{g}} \right) = \frac{(V_2 - V_1) \times 56,1 \times c}{m} \quad (5.1)$$

Şekil 5.1’de, tepkime süresine bağlı olarak hesaplanan asit değerleri verilmektedir. Tepkime kazanı tepkime sonlandırıldıktan sonra mevcut tepkime sıcaklığında (200 °C) 15 dk süreyle vakuma alınarak su, toluen ve diğer uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. Takiben; doymamış polyester makromolekülleri 180 °C’ye soğutulmuştur. Böylece; bu makromoleküllerin donarak katı ve kırılğan polimerik yapılara dönüşmesi engellenmiş ve karıştırma kazanına akışkan bir şekilde aktarımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Tepkime süresine bağlı olarak ölçülen tepkime ortamı asit değerleri

5.1.2. Doymamış polyester reçinenin hazırlanması

Doymamış polyester makromolekülleri, stiren monomeri ve THQ inhibitörüyle önceden yüklenmiş karıştırma kazanına kademeli olarak aktarılmıştır. Makromoleküller, stiren ve THQ inhibitörü 125 rpm’de oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırılmıştır.

Tablo 5.3. Doymamış polyester reçinenin içeriği

Doymamış Polyester Reçine (UPR) İçeriği	Miktar (g)
Doymamış Polyester Makromolekül Miktarı	18437
Stiren Monomeri Miktarı	9928
THQ İnhibitörü Miktarı	120 (mg)

Doymamış polyester reçineler, ISO 3251 standardına göre test edilerek içerdikleri doymamış polyester makromolekülleri miktarı “katı madde miktarı” ve reaktif seyreltici monomer miktarı “monomer miktarı” deneysel olarak belirlenmektedir. Bu standarda göre; UPR, darası alınmış bir tartım kabına 2 g tartılmış ve 150 °C’de 1 saat bekletilerek reaktif seyreltici monomerin buharlaşarak uzaklaşması sağlanmıştır. Katı madde miktarı ve monomer miktarı sırasıyla Denklem 5.2 ve Denklem 5.3 ile hesaplanmıştır. Burada; A_T tartım kabının ağırlığı, A_1 tartım kabı ve tartılan numune miktarının başlangıçtaki toplam ağırlığı, A_2 ise tartım kabı ve tartılan numune miktarının 150 °C sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra ölçülen ağırlığıdır [129]. UPR için katı madde miktarı ve monomer miktarı sırasıyla ağırlıkça % 64,9 ve % 35,1 ölçülmüştür.

$$\text{Katı Madde Miktarı (\%)} = 100 * [(A_2 - A_T) / (A_1 - A_T)] \quad (5.2)$$

$$\text{Monomer Miktarı (\%)} = 100 - \text{Katı Madde Miktarı (\%)} \quad (5.3)$$

5.1.3. Termoset reçinelerin hazırlanması

UPR termoset reçinesi ile TEP, DPK ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin belirli oranları 2,2 kW gücünde Depares marka bir mekanik karıştırıcıyla karıştırılarak yanma dayanımı yüksek termoset reçineler hazırlanmıştır. Bu reçineler, yaklaşık 45 dk dinlendirilerek güçlü karıştırma nedeniyle oluşan hava kabarcıkları uzaklaştırılmıştır. Tablo 5.4’te, termoset reçinelerin içerikleri verilmektedir. Tablodaki UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçinesi de yine aynı karıştırma prosedürü ile hazırlanmıştır.

Tablo 5.4. Termoset reçinelerin içerikleri

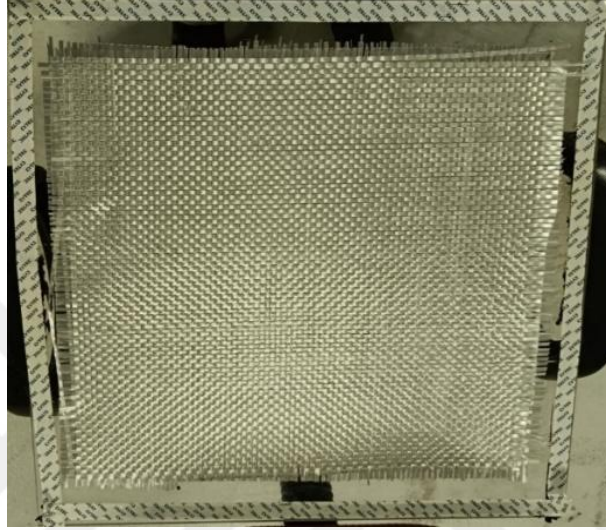
Alev Geciktirici Katkılı Termoset Reçineler	UPR	TEP	DPK	ATH	PAG C-0085*
UPR	100	-	-	-	-
UPR-T5	95	5	-	-	-
UPR-T10	90	10	-	-	-
UPR-T15	85	15	-	-	-
UPR-D5	95	-	5	-	-
UPR-D10	90	-	10	-	-
UPR-D15	85	-	15	-	-
UPR-T10-A5	85	10	-	5	-
UPR-T10-A10	80	10	-	10	-
UPR-T10-A10 ^{Ant.}	79,8	10	-	10	0,2
UPR-T10-A15	75	10	-	15	-

*PAG C-0085: Antimikrobiyal katkı malzemesi

5.2. GFRP Kompozit Malzemelerin Üretilmesi

GFRP kompozit malzemeler, vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiştir. Aşağıda; vakum infüzyon ile kompozit üretimi başmakları sırasıyla verilmektedir.

Görsel 5.2’de verildiği üzere; köşeleri sızdırmazlık bantlarıyla yapıştırılmış bir pleksi levha üzerine 2 kat 300 g/m² ağırlıklı ve 0/90 yönlü kumaş elyaf yerleştirilmiştir.



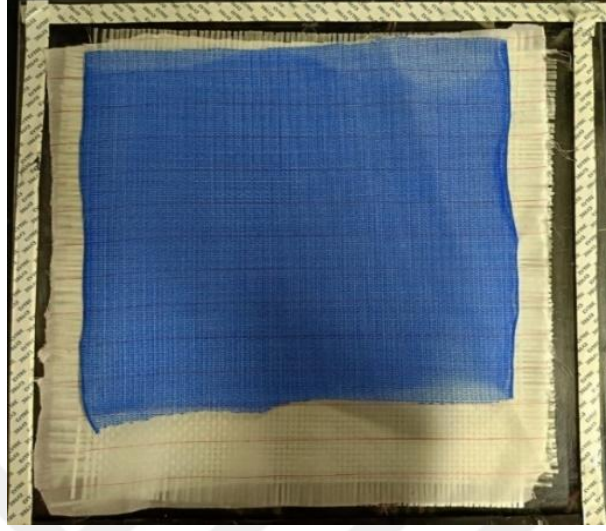
Görsel 5.2. *Pleksi levha üzerine yerleştirilmiş cam elyaf kumaşlar*

Cam elyafların üzerine kompozit malzemenin yüzeyinde keskin köşe oluşumlarını engellemek amacıyla tek kat soyma kumaşı “*peel ply*” örtülmüştür (Görsel 5.3).



Görsel 5.3. *Cam elyaf kumaşların soyma kumaşı ile örtülmesi*

Termoset reçinenin homojen dağılımını sağlamak için soyma kumaşı üzerine tek kat infüzyon filesi serilmiştir (Görsel 5.4).



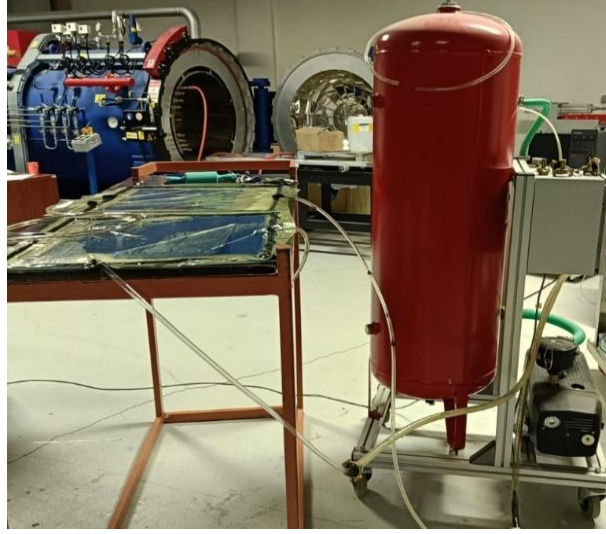
Görsel 5.4. Soyma kumaşı üzerine infüzyon filesi serilmesi

Pleksi levha köşelerindeki sızdırmazlık bantlarına infüzyon naylonu yapıştırılarak vakum infüzyon sistemi kaplanmıştır (Görsel 5.5).



Görsel 5.5. Pleksi levhanın infüzyon naylonu ile kaplanması

UPR ve UPR-T10-A10^{Ant} termoset reçineleri kobalt oktoat ve MEKP ile 100:1:1 (phr) oranında karıştırılmış ve bir vakum motoru yardımıyla reçine transfer hatlarından geçirilerek elyafların ıslatılması yani kaplanması sağlanmıştır (Görsel 5.6).



Görsel 5.6. Cam elyaf kumaşların vakum uygulanarak termoset reçinelerle ıslatılması

GFRP kompozit malzemeler oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra sırasıyla infüzyon naylonu, infüzyon filesi, soyma kumaşları kompozitlerin yüzeyinden ayrılarak kompozit levhalar hazırlanmıştır. Tablo 5.5'te, bu kompozitlerin içerikleri verilmektedir.

Tablo 5.5. GFRP kompozit malzemelerin içerikleri

GFRP Kompozit Malzemeler	Cam Elyaf Kumaşlar (Ağırlıkça)	UPR	UPR-T10-A10 ^{Ant.}
UPR-GFRP	20,4	79,6	-
UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP	18,2	-	81,8

5.3. Karakterizasyon

5.3.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin karakterizasyonu

5.3.1.1. Makromolekül yapısının analizi (¹H-NMR)

Doymamış polyester makromoleküllerinin ¹H-NMR spektrumu Bruker Avance III (400 MHz) cihazıyla elde edilmiştir. Makromoleküller, d-asetonda çözündürülmüştür.

5.3.1.2. Sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi (GPC)

Doymamış polyester makromoleküllerinin M_n, M_w ve PDI değerlerini belirlemek amacı ile RI ve UV dedektörlü Agilent 1200 jel geçirgenlik kromatografisi kullanılmıştır. Bu test cihazı, analiz öncesinde molekül ağırlıkları 1390 ile 112000 g/mol arasında değişen polimetil metakrilat homopolimer standartları ile kalibre edilmiştir. Test sırasında ise sürükleyici faz olarak 2,6-di-t-bütil-4-metil fenol ile stabilize edilmiş tetrahidrofuran kullanılmış ve cihaza 1 ml/dk akış hızıyla beslenmiştir.

5.3.2. Termoset reçinelerin karakterizasyonu

Termoset reçinelerin fiziksel özelliklerini belirlemek için uygulanan yoğunluk ve viskozite testleri başlatıcı (kobalt oktoat) ve hızlandırıcı (MEKP) eklenmeden önce yani çapraz bağlanma tepkimeleri başlatılmadan önce gerçekleştirilmiştir. Reaktivite testleri ise ilerleyen bölümlerde detaylarıyla verildiği üzere başlatıcı ve hızlandırıcı varlığında gerçekleştirilmiştir.

Termoset reçinelerin kimyasal yapılarının (FTIR) analizi, mekanik özelliklerinin (DMA, eğilme, sertlik, çekme, darbe, HDT) belirlenmesi, termal ayrışmalarının (TGA, TGA-FTIR) incelenmesi, yanma özelliklerinin (LOI, UL-94, CCT, duman yoğunluğu) belirlenmesi için test numuneleri aşağıda verilen basamaklar uygulanarak hazırlanmıştır.

- Termoset reçineler, 25 °C sıcaklıkta sırasıyla kobalt oktoat ve MEKP ile 100:1:1 (phr) oranında el ile karıştırılarak çapraz bağlanma tepkimeleri başlatılmıştır.
- Termoset reçineler, çapraz bağlanma tepkimeleri başladığı için hiç bekletilmeden cam kalıplara dökülmüştür.
- Termoset reçineler, cam kalıplarda oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve sonra cam kalıplardan 20 cm x 30 cm x 4 mm levhalar halinde çıkarılmıştır.
- Bu levhalar, U.S mekatronik CNC test cihazıyla devam eden bölümlerde ayrıntılı verildiği üzere ölçüm standartlarına göre istenilen boyutlara kesilerek test numuneleri hazırlanmıştır.
- Test numuneleri, 90 °C'deki bir etüvde 3 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.
- Termoset reçineler, kurlenme süreçlerinin böylece tamamlanmasıyla karakterizasyon testlerine hazır hale getirilmiştir.
- Ek olarak; yalnızca UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçineleri yukarıda verilen işlemlere tabi tutulmanın yanı sıra antimikrobiyal testler için Pulverisette 14 model test cihazıyla öğütülerek toz haline getirilmiştir.

DMA, eğilme, sertlik, çekme, darbe, HDT, LOI, UL-94, CCT ve duman yoğunluğu test numunelerinin boyutları ilerleyen bölümlerde verilmiştir. FTIR, TGA, TGA-FTIR analizleri için kurlenmiş parçalardan yaklaşık 20 mg kesilerek alınmıştır.

5.3.2.1. Termoset reçinelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Yoğunluk ölçümü

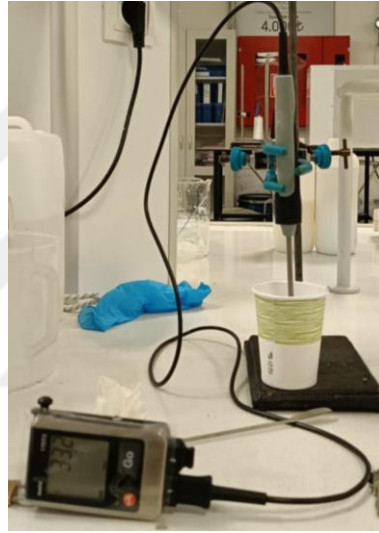
Termoset reçinelerin yoğunlukları, UVE marka 100 ml bir piknometre ile 20 °C'de üç kez gerçekleştirilen ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Viskozite ölçümü

Termoset reçinelerin viskoziteleri, Brookfield DV2T cihazıyla 25 °C’de 3 spindle ve 100 rpm’de üç kez gerçekleştirilen ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Reaktivite ölçümü

Termoset reçineler, 25 °C’de sırasıyla kobalt oktoat ve metil etil keton peroksit (MEKP) ile 100:1:1 (phr) oranında karıştırılmıştır. Çapraz bağlanma tepkimeleri böylece başlatılmıştır. Maksimum pik sıcaklığı ve pik süresi termoset reçinelerin merkezine daldırılan K-tipi sıcaklık ölçerle bağlı Testo 176T4 model veri kaydedici ile ölçülmüştür. Görsel 5.7’de reaktivite ölçüm sistemi verilmektedir.



Görsel 5.7. *Reaktivite ölçüm sistemi*

5.3.2.2. Termoset reçinelerin kimyasal yapılarının incelenmesi (FTIR)

Termoset reçinelerin kimyasal yapılarına ilişkin bilgiler alabilmek amacıyla Bruker Tensor II cihazıyla 700-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında 4 cm⁻¹ çözünürlük ve 64 cm⁻¹ tarama hızında ATR-FTIR spektrumları elde edilmiştir.

5.3.2.3. Termoset reçinelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi

Termoset reçinelerin kayıp modülü ve depolama modülü ve Tan(δ) eğrileri, camsı geçiş sıcaklıkları ve çapraz bağ yoğunlukları; TA Q800 DMA cihazı ile 3 °C/dk sıcaklık artış hızı, 10 amplitud, 1 Hz frekansta üç-nokta eğme başlığı kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler, Görsel 5.8’deki gibi 50 mm x 10 mm x 4 mm boyutlarında hazırlanmıştır.



Görsel 5.8. DMA test numunesi

Eğilme özelliklerinin belirlenmesi

Termoset reçinelerin eğilme özellikleri, Zwick Roell marka Z010 model test cihazı ile ISO 178 standardına göre 1 N ön yük ve 2 mm/dk hızla belirlenmiştir. Görsel 5.9’da verildiği üzere; test numuneleri ISO 178, ISO 7619, ISO 180, ISO 75 ve ISO 4589-2 standartlarına uygun bir şekilde 80 mm x 10 mm x 4 mm boyutlarında hazırlanmıştır



Görsel 5.9. ISO 178 (eğilme), ISO 7619 (sertlik), ISO 180 (darbe), ISO 75 (HDT), ISO 4589-2 (LOI) standartlarına göre test numunesi

Sertlik değerlerinin belirlenmesi

Sertlik testleri, Insize marka Shore D sertlik ölçer test cihazı kullanılarak ISO 7619 standardına göre belirlenmiştir. Termoset reçinelerin sertlik değerleri; numunelerin başı, ortası ve sonundan alınan ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Çekme özelliklerinin belirlenmesi

Termoset reçinelerin çekme özelliklerini belirlemek amacıyla Shimadzu AGS-X model test cihazı kullanılmıştır. Test numuneleri, ISO 527 standardına göre hazırlanarak (Görsel 5.10) 10 N ön yük ve 5 mm/dk hızı altında analiz edilmiştir.



Görsel 5.10. Tip 1A çekme test numunesi

Darbe dayanımı değerlerinin belirlenmesi

Termoset reçinelerin darbe dayanımı, 5,5 J kapasiteli Zwick Roell HIT 5.5P test cihazıyla ISO 180 standardına göre çentiksiz numuneler test edilerek belirlenmiştir.

HDT sıcaklıklarının ölçülmesi

Termoset reçinelerin HDT değerleri, Schenzen Sans HDT Tester cihazı kullanılarak ISO 75 standardına göre 2 °C/dk sıcaklık artış hızı altında belirlenmiştir.

5.3.2.4. Termoset reçinelerin termal ayrışma özelliklerinin incelenmesi

Termal ayrışma sıcaklıklarının belirlenmesi (TGA)

Termoset reçinelerin sıcaklığa bağlı olarak kütlelerinde meydana gelen değişimler, TA Q 500 cihazı kullanılarak N₂ atmosferi altında oda sıcaklığından 800 °C sıcaklığa kadar 10 °C/dk sıcaklık artış hızında gözlemlenmiştir.

Termal ayrışma ile açığa çıkan ürünlerin analizi (TGA-FTIR)

Termoset reçinelerin termal ayrışması sebebiyle yükselen gazlar N₂ atmosferinde 10 °C/dk sıcaklık artış hızıyla SDT Q600 model TGA ile bağlantılı Carry 600 model FTIR spektrometresi ile karakterize edilmiştir.

5.3.2.5. Termoset reçinelerin yanma özelliklerinin belirlenmesi

Oksijen indeksi değerlerinin belirlenmesi (LOI)

Termoset reçinelerin LOI değerleri, Concept Equipment Oxygen Index cihazıyla ISO 4589-2 standardına göre belirlenmiştir. LOI testlerinde hacimce oksijen derişimi basamağı % 0.2 [O₂/(O₂+N₂)] olarak belirlenmiştir.

Dikey yakma testleri (UL-94)

Termoset reçinelerin UL-94 standardına göre dikey yakma testleri Arçelik A.Ş. (Eskişehir) firmasında yürütülerek yanıcılık sınıflandırmaları yapılmıştır. Görsel 5.11’de verildiği üzere 125 mm x 13 mm x 4 mm ebatlarında test numunesi hazırlanmıştır



Görsel 5.11. UL-94 standardına göre dikey yakma test numunesi

Yanma davranışlarının belirlenmesi (CCT)

Termoset reçinelerin yanma davranışları FTT marka konik kalorimetri test cihazı ile ISO 5660-1 standardına göre 35 kW/m² ısı akısında incelenmiştir. Numuneler, ebatları 100 mm x 100 mm x 4 mm olacak şekilde hazırlanmıştır (Görsel 5.12).



Görsel 5.12. Konik kalorimetre test numunesi

Duman yoğunluklarının ölçülmesi

75 mm x 75 mm x 4 mm ebatlarında hazırlanan numunelerinin (Görsel 5.13) duman yoğunluğu testleri FTT marka NBS Smoke Density Chamber cihazıyla ASTM E 662 standardına göre 25 kW/m^2 ısı akısı altında gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.13. Duman yoğunluğu test numunesi

Yanma sonrası kalıntı yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi (SEM)

UPR, UPR-T10 ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerinin konik kalorimetre testi sonrası kalıntıları Agar Sputter cihazı kullanılarak 30 sn. süreyle altınla kaplanarak Supra marka V50 model SEM cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

5.3.2.6. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçinesinin *Escherichia Coli* ve *Staphylococcus Aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinlikleri UPR-T10-A10 matrisi referans alınarak test edilmiştir. Her iki termoset reçine 100 mg alınarak 1 ml distile suyla karıştırıldıktan sonra bir otoklavda sterilize edilmiştir. Termosetlerin derişimi $4.76 \text{ mg toz/ml'ye}$ ayarlanmış ve tüplere 5'er ml alınmış ve üzerlerine $10 \mu\text{L}$ *E. Coli* ve *S. Aureus* mikroorganizmaları

ekilmiştir. Pozitif kontrol (besi ortamı + m/o), örnek (besi ortamı + toz + m/o) ve negatif kontrol (besi ortamı + toz) olmak üzere üç ayrı tüp hazırlanarak 30 °C’de ve 100 rpm çalkalama hızında 24 saat inkübe edilmiştir. Solüsyonlar, canlı hücreleri tespit etmek için 10000 kat steril su ile seyreltilerek petri kaplarına 100µL alınarak steril hücre yayıcıyla yayılmıştır. Petri kapları, 30 °C’de inkübe edilerek testler tamamlanmıştır.

5.3.3. GFRP kompozit malzemelerin karakterizasyonu

Kompozit malzemelerinin fiziksel özelliğinin (yoğunluk), mekanik özelliklerinin (DMA, eğilme, sertlik, darbe) belirlenmesi ve yanma özelliklerinin (LOI, UL-94, CCT, duman yoğunluğu) belirlenmesi için test numuneleri aşağıdaki basamaklar uygulanarak hazırlanmıştır.

- Kompozit levhalar, oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve takiben 90 °C sıcaklıktaki bir etüvde 3 saat bekletilmiştir.
- Daha sonra Felder FB 740 marka şerit testere kullanılarak karakterizasyon testleri için istenilen boyutlara kesilmiştir.

Bu kompozit malzemelerin yoğunluk, DMA, eğilme, sertlik, darbe, LOI, UL-94, CCT ve duman yoğunluğu test numunelerinin boyutları ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

5.3.3.1. GFRP kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Yoğunluk ölçümü

GFRP kompozit malzemelerin yoğunluklarını ölçmek için 50 ml kapasiteli bir mezüre 20 °C sıcaklıktaki ultra DI su eklenmiştir. GFRP malzemeler tartılarak mezüre daldırılmıştır. Mezürde yükselen hacim kaydedilmiştir. GFRP kompozit malzemelerin tartılan ağırlıklarıyla (g) yükselen hacimler (cm³) oranlanarak yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 5.8’de yoğunluk testlerinde kullanılan test numunesi verilmektedir.

5.3.3.2. GFRP kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi

Kompozit malzemelerin DMA analizleri ODTÜ Merkez laboratuvarında Perkin Elmer Diamond DMA cihazıyla 3 °C/dk sıcaklık artış hızı, 10 amplitude ve 1 Hz frekansta üç-nokta eğme başlığı kullanılarak belirlenmiştir. Test numunesi, Görsel 5.14’te verildiği gibi 50 mm x 10 mm x 4 mm ebatlarında hazırlanmıştır.



Görsel 5.14. DMA test numunesi

Eğilme özelliklerinin belirlenmesi

GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri Instron 5581 model test cihazıyla ISO 14175 standardına göre 1 N ön yük ve 2 mm/dk hız ile belirlenmiştir. Bu testler için Görsel 5.15'teki gibi 60 mm x 15 mm x 1 mm boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır.



Görsel 5.15. Eğilme test numunesi

Sertlik değerlerinin belirlenmesi

GFRP kompozit malzemelerin sertlikleri Insize marka Shore D cihazıyla ISO 7619 standardına göre belirlenmiştir. Bu kompozit malzemelerin sertlikleri; test numunelerinin (Görsel 5.16) başı, ortası, sonundan alınan ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Görsel 5.16. ISO 7619 (sertlik) ve ISO 4589-2 (LOI) standartlarına göre test numunesi

Darbe dayanımı değerlerinin belirlenmesi

Kompozit malzemelerin darbe dayanımı, 6 J kapasiteli Devotrans marka test cihazı ile ASTM D256 standardına göre çentiksiz numuneler üzerinden belirlenmiştir. Darbe dayanımı için Görsel 5.17'de verildiği üzere 65 mm x 13 mm x 1 mm boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır.



Görsel 5.17. Darbe test numunesi

5.3.3.3. GFRP kompozit malzemelerin yanma özelliklerinin belirlenmesi

Oksijen indeksi değerlerinin belirlenmesi (LOI)

Kompozit malzemelerin LOI değerleri Concept Equipment Oxygen Index cihazıyla ölçülmüştür. LOI testleri sırasında; hacimce oksijen derişimi % 0.2 $[O_2/(O_2+N_2)]$ olarak belirlenmiştir. LOI testleri ISO 4589-2 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu standarda göre 80 mm x 10 mm x 1 mm (Şekil 5.10) boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır.

Dikey ve yatay yakma testleri (UL-94)

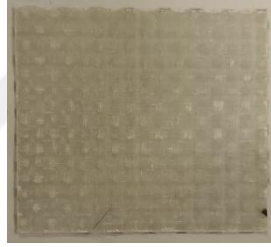
GFRP malzemelerin hem dikey yakma hem de yatay yakma testleri Arçelik A.Ş. (Eskişehir) firmasında UL-94 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Görsel 5.18’de, test numunesi (125 mm x 13 mm x 1 mm) görsel olarak verilmektedir.



Görsel 5.18. UL-94 standardına göre dikey yakma ve yatay yakma test numunesi

Yanma davranışlarının belirlenmesi (CCT)

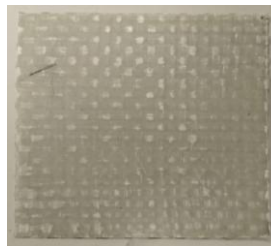
Kompozit malzemelerin yanma davranışları, FTT marka konik kalorimetri test cihazı ile ISO 5660-1 standardına göre 35 kW/m² ısı akısında incelenmiştir. Bu standarda göre; Görsel 5.19’da görsel olarak verildiği üzere 100 mm x 100 mm x 1 mm boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır.



Görsel 5.19. Konik kalorimetre test numunesi

Duman yoğunluklarının ölçülmesi

GFRP malzemelerin duman yoğunluğu, FTT marka NBS Smoke Density Chamber cihazı kullanılarak ISO 5659-2 standardına göre 25 kW/m² ısı akısında belirlenmiştir. Bu standarda göre; test numuneleri, Görsel 5.20’de verildiği üzere 75 mm x 75 mm x 1 mm boyutlarında hazırlanmıştır.



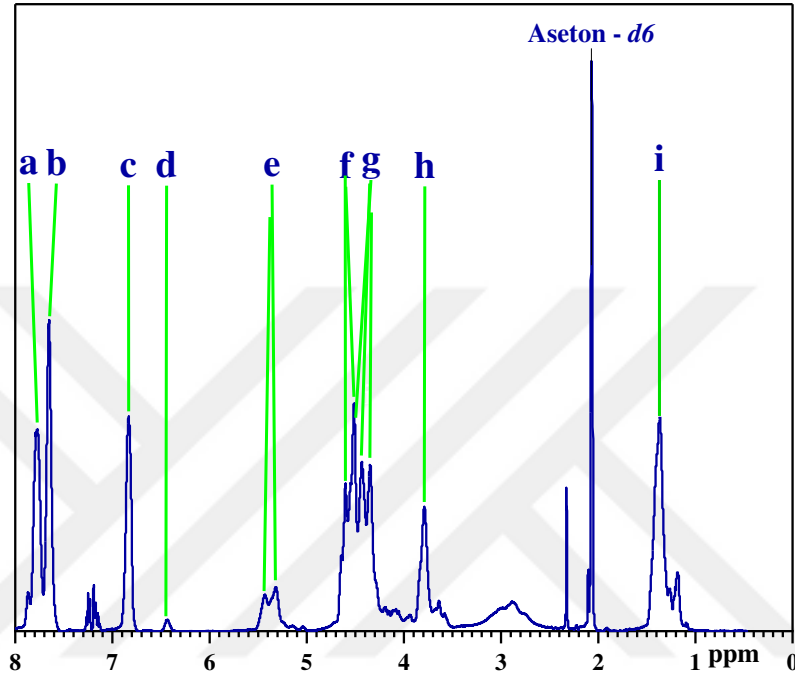
Görsel 5.20. Duman yoğunluğu test numunesi

6. BULGULAR

6.1. Doymamış Polyester Makromoleküllerinin Özellikleri

6.1.1. Makromolekül yapısı (^1H -NMR)

Şekil 6.1’de makromoleküllerin ^1H -NMR spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.1. Doymamış polyester makromoleküllerinin ^1H -NMR spektrumu

Doymamış polyester makromoleküllerinin zincir yapısında yer alan monomerlere ait pikler ve alanları aşağıdaki gibidir. Pik alanları, hidrojen atomlarının eşdeğer sayısı ile orantılı bağıl değerlerdir.

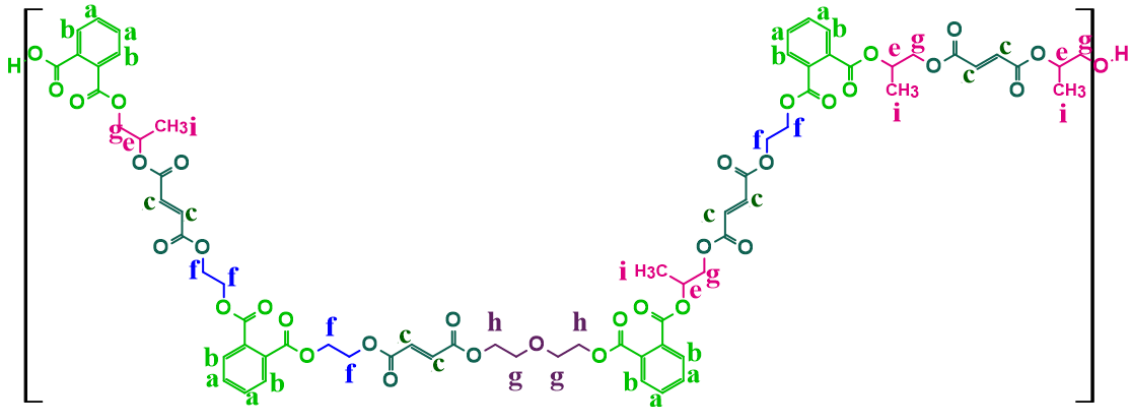
- PA bir monomer olarak kullanıldığı için doymamış polyester makromoleküllerinin yapısında aromatik halkalar yer almaktadır. 7,77 (a) ve 7,65 ppm’de (b) beliren pikler, aromatik halkalardaki $\text{HC}=\text{CH}$ sinyallerine aittir [130-131]. Bu piklerin altındaki alanlar sırası ile 2,2 ve 2,5 ölçülmüştür.
- 6,83 (c) ve 6,44 ppm’de beliren (d) pikler sırası ile fumarat ve maleat gruplarına aittir [130-131]. Bu piklerin altında kalan alanlar sırasıyla 1,9 ve 0,1 ölçülmüştür. Tepkime sırasında maleat gruplarının fumarat gruplarına izomerizasyonundan dolayı fumarat grupları maleat gruplarına göre oldukça baskındır [132].

- PG monomer olarak kullanıldığından makromoleküllerin yapısındaki CH ve CH₃ gruplarına ait sırası ile 5,38 (e) ve 1,37 ppm'de (i) çift tepeli bir pik ve geniş tabanlı bir pik belirmiştir [131]. Bu piklerin altında kalan alanlar ise sırasıyla 3,4 ve 1,1 olarak hesaplanmıştır. Bu monomerinin kullanılmasıyla makromoleküllerin yapılarında CH₂ grupları mevcuttur. Literatürde; MA, PA ve PG monomerleri kullanılarak sentezlenen doymamış polyester makromoleküllerinin yapısındaki CH₂ gruplarına ait sinyaller 4,0 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiştir [98].
- EG monomerinden kaynaklanan makromoleküllerin yapısındaki CH₂ gruplarına ait sinyaller de 4,1- 4,8 ppm arasında gözlemlenmiştir [131].
- DEG bir monomer olarak kullanıldığı için alifatik eter grubuna bağlı bulunan CH₂ bağına ait olmak üzere 3,79 ppm'de (h) pik gözlemlenmiştir [133]. Bu pik altındaki alan 1,4 ölçülmüştür. Bu monomerin kullanılmasıyla makromoleküllerin yapısındaki alifatik eter gruplarına bağlı CH₂ gruplarının yanı sıra alifatik eter gruplarına bağlı olmayan CH₂ grupları da yer almaktadır. Bu gruplara ait sinyaller de 4,0 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiştir [98].
- Makromoleküllerin sentezinde kullanılan glikollerin tümü yapısında CH₂ gruplarını taşımaktadır. CH₂ gruplarına ait piklerin tümü 4,0 -4,5 ppm arasında gözlemlenmiştir. Bu piklerin toplam alanı 6,6 olarak hesaplanmıştır.

¹H-NMR spektrumu ile edinilen bilgiler doğrultusunda her bir monomerin molekül yapısındaki H sayılarına bağlı olarak ölçülen pik alanları oranlanarak makromoleküllerin bileşimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken HC=CH, CH₃, CH ve CH₂ (alifatik eter) gruplarına ait piklerin altında kalan alanlar referans alınmıştır. Çünkü; bu gruplar, yalnızca MA (HC=CH), PG (CH₃ ve CH) ve DEG [CH₂ (alifatik eter)] monomerlerinin kullanımıyla makromolekül yapısında yer alabilmektedir.

- 6,83 ve 6,44 ppm'deki piklerin (HC=CH) toplam alanı (2,0) referans alındığında MA/PA/PG/EG/DEG mol oranları 1,00:1,18:1,10:0,83:0,35 olarak hesaplanmıştır.
- 1,37 ppm'deki pikin (CH₃) alanı (1,6) referans alındığında MA/PA/PG/EG/DEG mol oranı 0,96:1,13:1,10:0,79:0,34 olarak hesaplanmıştır.
- 5,38 ppm'deki (CH) pikin alanı referans alındığında MA/PA/PG/EG/DEG mol oranı 1,00:1,18:1,10:0,83:0,35 olarak hesaplanmıştır.
- 3,79 ppm'deki pikin [CH₂ (alifatik eter gruplarına bağlı)] alanı referans alındığında ise MA/PA/PG/EG/DEG mol oranı 0,71:0,84:0,71:0,78:0,25 olarak hesaplanmıştır.

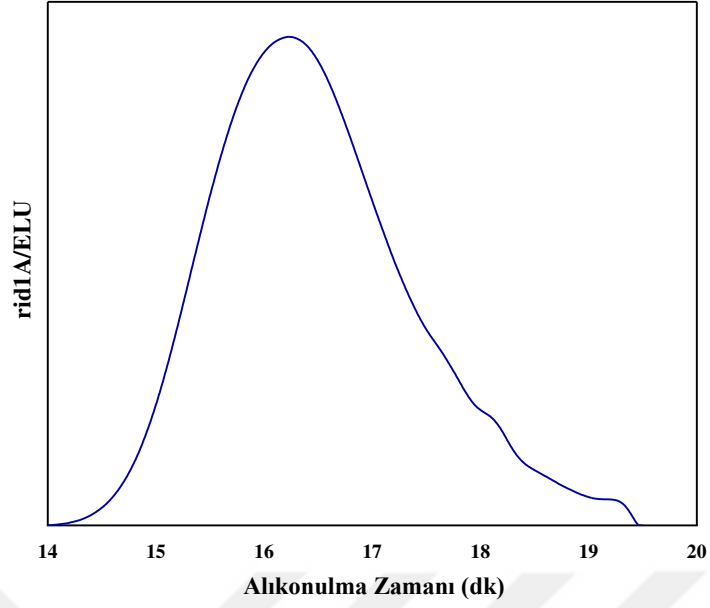
Doymamış polyester makromoleküllerinin sentezi için MA/PA/PG/EG/DEG mol oranları başlangıçta 1,0:1,0:1,10:0,75/0,25 (MA/PA/PG/EG/DEG) olarak belirlenmiştir. ¹H-NMR ile elde edilen verilere göre bu orana en yakın oran ise 0,96:1,13:1,10:0,79:0,34 olarak hesaplanmıştır. Bu durum; PA monomerinin MA monomerine göre yüksek oranda tepkimeye girdiğini gösterirken PG ve EG monomerlerinin de PA ve MA monomerlerinin tepkime sırasındaki tüketimiyle uyumlu bir sonuç verdiğini göstermektedir. DEG monomerinin kaynama noktası, tepkime sıcaklığının (200 °C) üzerindeyken PG ve EG monomerlerinin kaynama noktaları ise bu tepkime sıcaklığının altındadır. Bu sebeple; tepkime sırasında PG ve EG monomerlerinin kaçak miktarı DEG miktarından yüksektir. Bu yüzden tepkime ortamındaki DEG monomeri miktarı derişimi artacağı için ¹H-NMR analiziyle belirlenen DEG miktarı başlangıçtaki teorik miktarının üzerinde kalmaktadır. Şekil 6.2’de doymamış polyester makromoleküllerinin hipotetik yapısı verilmektedir.



Şekil 6.2. Doymamış polyester makromoleküllerinin hipotetik yapısı

6.1.2. Sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklar (GPC)

Şekil 6.3’te doymamış polyester makromolekülleri için alıkonulma zamanına karşı logaritmik molar kütle eğrisi verilmektedir. Bu eğriye göre; logaritmik kütle dağılımının zamana bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Doymamış polyester makromolekülleri, farklı moleküler ağırlıklı polimer zincirlerinin bir karışımıdır. Bu makromoleküllerin M_n , M_w değerlerinin tepkimede kullanılan monomerlerin reaksiyon derecesi ve stokiometrik oranlarına bağlı olarak M_n , M_w , PDI değerleri sırasıyla 1420 g/mol, 3150,2 g/mol ve 2,22 olarak ölçülmüştür. Bu makromoleküllerin M_n değerleri 500-5000 g/mol arasında değişirken M_w değerleri 1000-4000 g/mol arasında değişebilmektedir [7, 134].



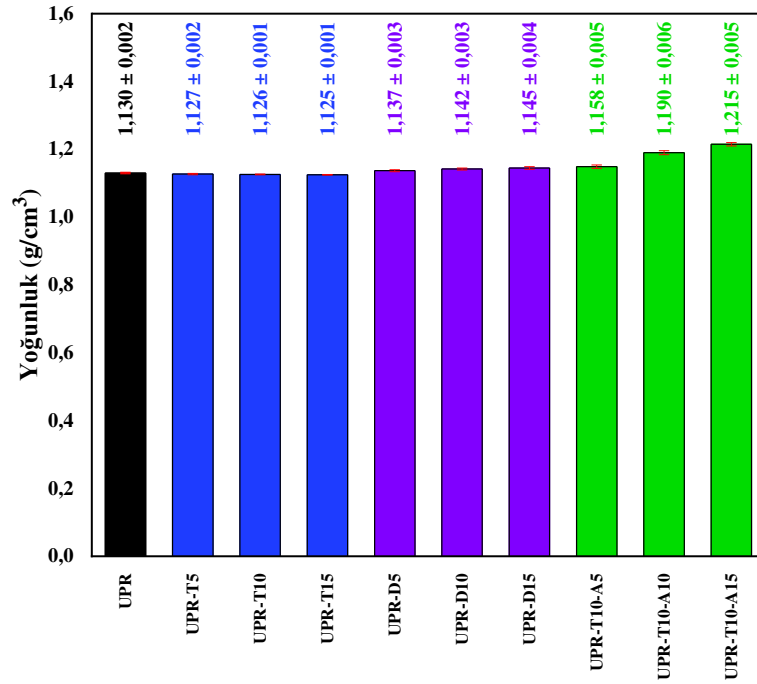
Şekil 6.3. Doymamış polyester makromoleküllerinin akıkonulma zamanı-logaritmik kütle dağılımı eğrisi

6.2. Termoset Reçinelerin Özellikleri

6.2.1. Termoset reçinelerin fiziksel özellikleri

6.2.1.1. Yoğunluk sonuçları

Şekil 6.4'te, termoset reçinelerin yoğunlukları verilmektedir.

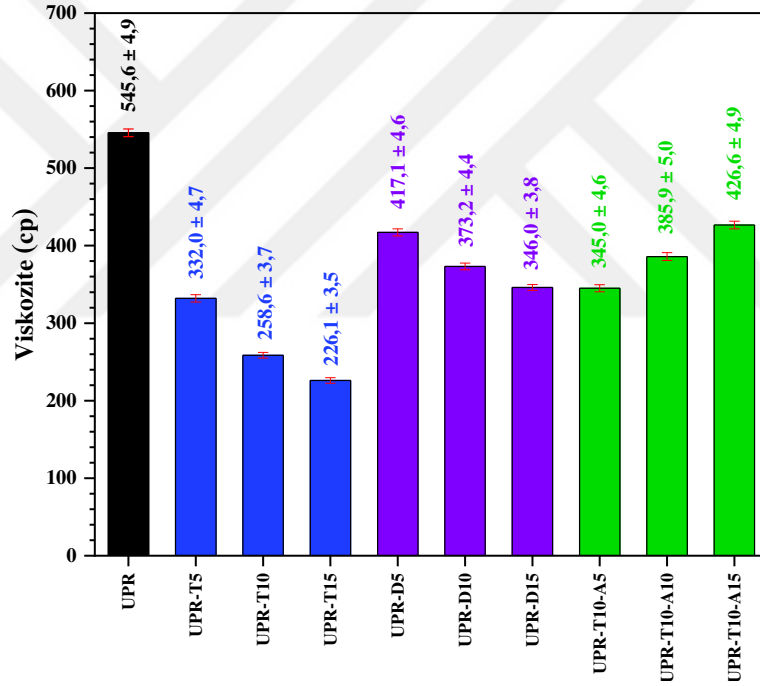


Şekil 6.4. Termoset reçinelerin yoğunlukları

UPR için yoğunluk $1,130 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu reçinelerin yoğunlukları, doymamış polyester makromolekülleri ile reaktif seyreltici monomerin miktarına ve yoğunluğuna bağlı olarak $1,100\text{-}1,430 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir [135]. TEP, DPK ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin 20°C 'deki yoğunlukları sırasıyla, 1,07, 1,21 ve $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'tür. TEP ilavesiyle yoğunluk düşerken DPK ilavesiyle yoğunluk artmıştır. Yoğunluk, sabit sıcaklık ve basınçta karışımdaki bileşenlerin miktar ve yoğunluğuna bağlı olduğundan dolayı TEP miktarı sabitken ATH miktarı arttıkça yoğunluk artmıştır.

6.2.1.2. Viskozite sonuçları

Şekil 6.5'te termoset reçinelerin viskoziteleri verilmektedir.



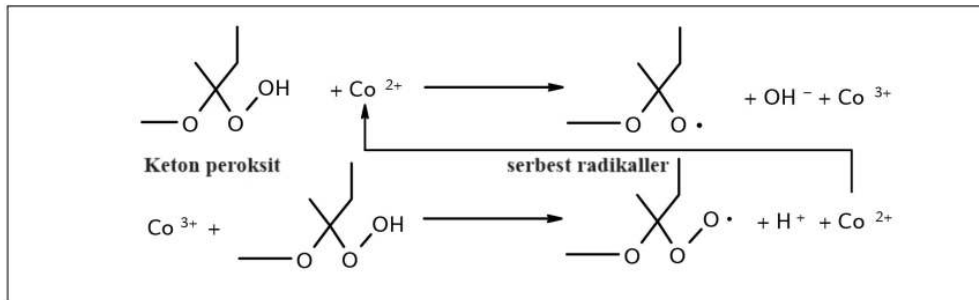
Şekil 6.5. Termoset reçinelerin viskoziteleri

UPR için viskozite 546 cp ölçülmüştür. Bu reçinelerin viskoziteleri, 200-2000 cp arasında değişmektedir. TEP ve DPK ilavesiyle viskozite düşmüştür. Bu durum, boşluk hacminin artmasına ve bu duruma bağlı olarak segmentler arasındaki etkileşimin zayıflamasından kaynaklanmaktadır. TEP miktarı sabit tutulurken ATH miktarının artırılması, iç sürtünmenin artmasına dolayısı ile viskozitenin artmasına sebep olmuştur. Termoset reçinenin viskozitesi, GFRP kompozit malzemelerin üretiminde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Termoset reçinelerin, düşük viskoziteli olması ve buna bağlı

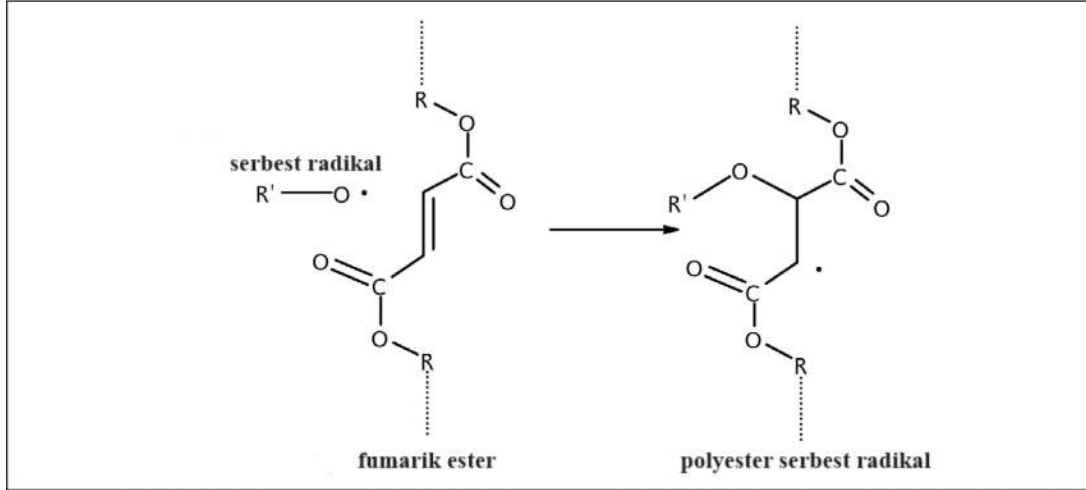
olarak elyafların arasına iyi bir şekilde nüfuz etmesi gerekmektedir. Termoset reçine ne kadar viskozsa liflerin içine nüfuz etmesi o kadar zor olmaktadır. Bu durum, lif-matris arayüzey etkileşimini dolayısı ile kompozit malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Literatürde verilen bilgilere göre; GFRP kompozitlerin üretiminde termoset reçinenin 500 cp veya altında bir viskoziteye sahip olması elyafların daha iyi ıslatılmasını sağlamaktadır [19, 136-137].

6.2.1.3. Reaktivite sonuçları

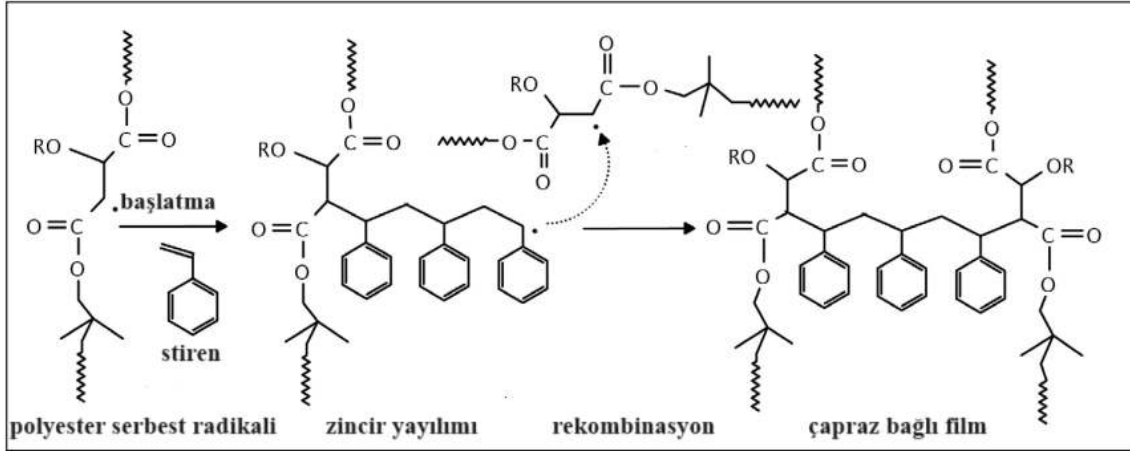
Şekil 6.10'da termoset reçinelerin maksimum pik sıcaklık ve süreleri verilmektedir. UPR için maksimum pik sıcaklığı ve pik süresi 185,6 °C ve 1410 sn. ölçülmüştür. Çapraz bağlanma tepkimeleri sırasında π bağları kırılırken σ bağları oluşmaktadır (264 kJ/mol); dolayısı ile ısı açığa çıkmaktadır [132]. Bu reçinelerin reaktivitesi; doymamış polyester makromolekülleri ve reaktif seyreltici monomerlerin miktarına, inhibitör, hızlandırıcı ve başlatıcıların tür ve miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada; hızlandırıcı ve başlatıcı olarak kobalt tuzu ve MEKP kullanılırken inhibitör olarak HQ ve THQ kullanılmıştır. Reaktif seyreltici monomer olaraksa stiren kullanılmıştır. Peroksitler, hızlandırıcı varlığında gerçekleşen redoks tepkimeleri sebebiyle hidroksil alkoksi serbest radikallere indirgenmekteyken (Şekil 6.6) doymamış polyester makromolekülleri serbest radikallerle tepkimeye girmektedir (Şekil 6.7). Polyester makromolekülü serbest radikali ve stiren monomerinin tepkimesiyle serbest radikal zincir yayılım tepkimeleri (Şekil 6.8) gerçekleşmektedir. Bu tepkimeler, hızlı ilerlediği için tepkime hızını yavaşlatmak amacıyla inhibitörler kullanılmaktadır. İnhibitörler, ilk olarak peroksitlerin ayrışmasıyla oluşan serbest radikallerle tepkimeye girerek yeni bir radikal kompleks oluşturmaktadır; bu yeni radikal kompleksin başka bir serbest radikalle tepkimeye girmesiyle kararlı bileşikler oluşmakta (Şekil 6.9) ve pik süresi uzamaktadır.



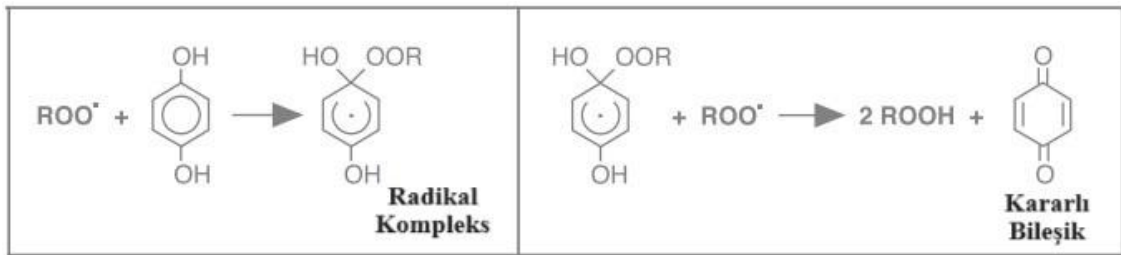
Şekil 6.6. Kobalt tuzları (hızlandırıcı) varlığında gerçekleşen redoks tepkimeleri ile peroksitlerin serbest radikal gruplara ayrışma tepkimesi [138]



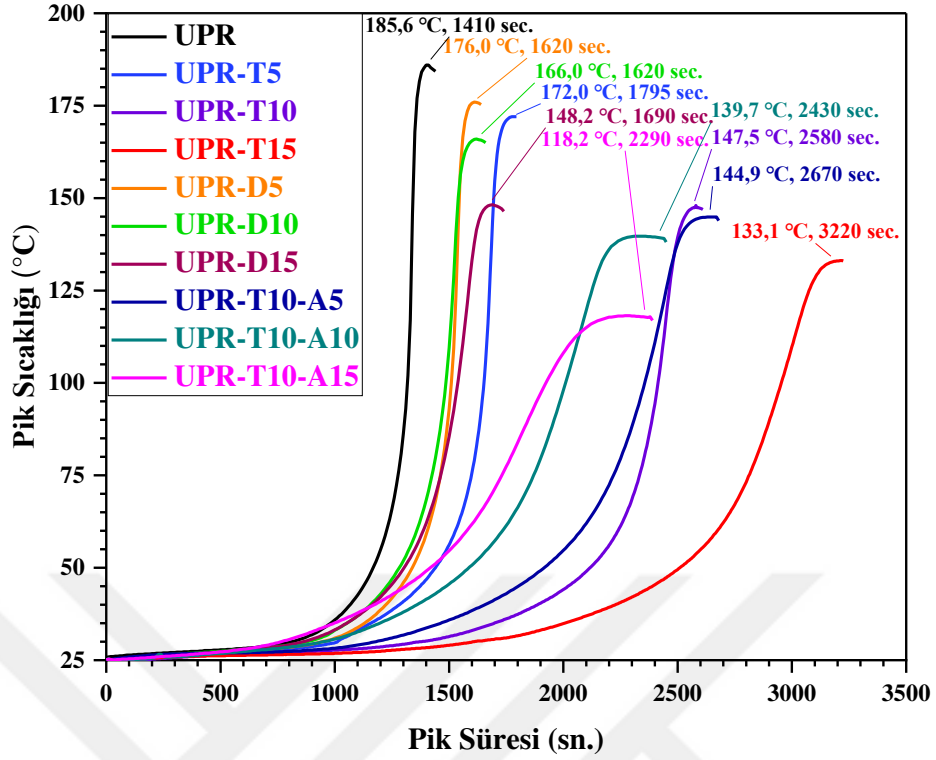
Şekil 6.7. Doymamış polyester makromolekülü ile peroksitlerin ayrışması sebebi ile açığa çıkan serbest radikallerin tepkime mekanizması [138]



Şekil 6.8. Serbest radikal zincir yayılımı yani çapraz bağlı ağ oluşumu tepkime mekanizması [138]



Şekil 6.9. Peroksitlerin ayrışması sonucu açığa çıkan serbest radikaller ile inhibitörlerin tepkime mekanizması [139]

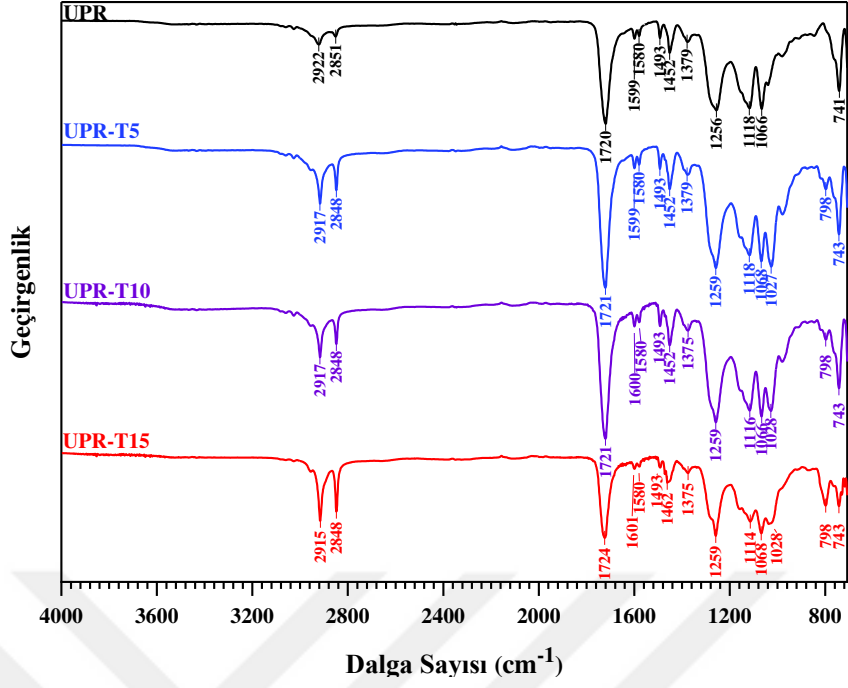


Şekil 6.10. Termoset reçinelerin reaktiviteleri

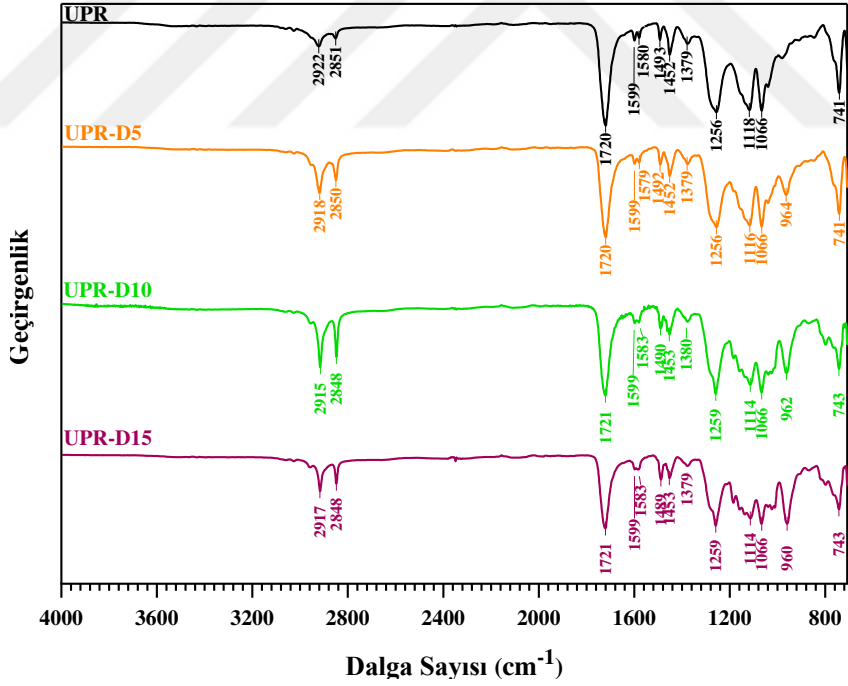
TEP ve DPK ilavesiyle maksimum pik sıcaklığı düşerken pik süresi de uzamıştır. Bu durum, peroksitleri serbest radikallere ayrıştıran Co^{+2} iyonları ile alev geciktirici katkı malzemelerinin fosfat ($\text{P}=\text{O}$) grupları arasındaki etkileşime atfedilmektedir [140-142]. ATH, termoset reçinelerin viskozitesini artırarak erken jelleşmesine sebep olmaktadır. Böylece; pik sürelerinin kısalmasına ve bir ısı tüketici olarak davrandığı için maksimum pik sıcaklığının hafifçe düşmesine neden olmaktadır [143].

6.2.2. Termoset reçinelerin kimyasal yapıları (FTIR)

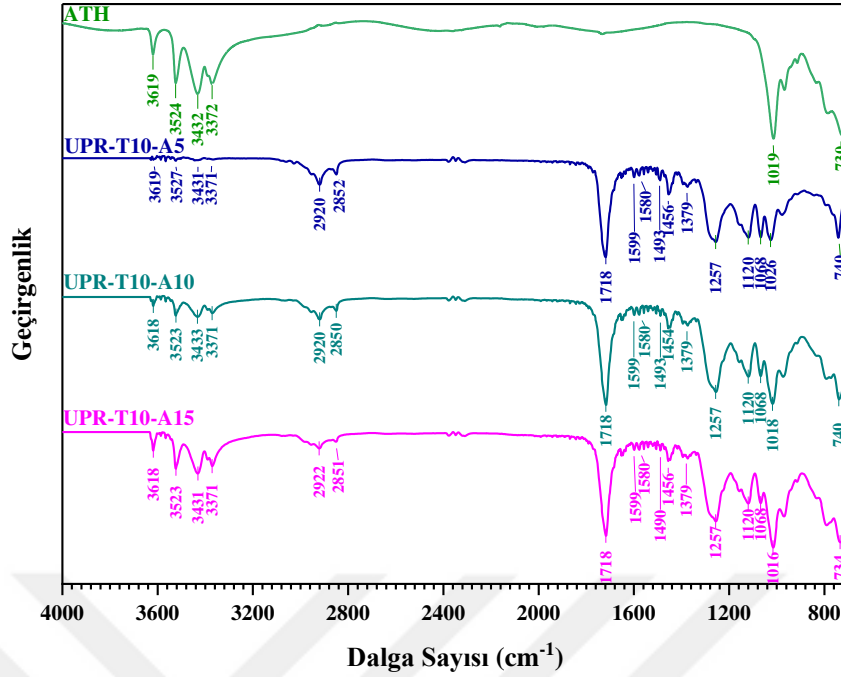
Şekil 6.11-6.13'te termoset reçinelerin ATR-FTIR spektrumları verilmektedir.



Şekil 6.11. UPR, UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin ATR-FTIR spektrumları



Şekil 6.12. UPR, UPR-D5, UPR-D10 ve UPR-D15 termoset reçinelerinin ATR-FTIR spektrumları



Şekil 6.13. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10, UPR-T10-A15 termoset reçinelerin ve ATH alev geciktirici katkı malzemesinin ATR-FTIR spektrumları

Şekil 6.11-6.13 incelendiğinde,

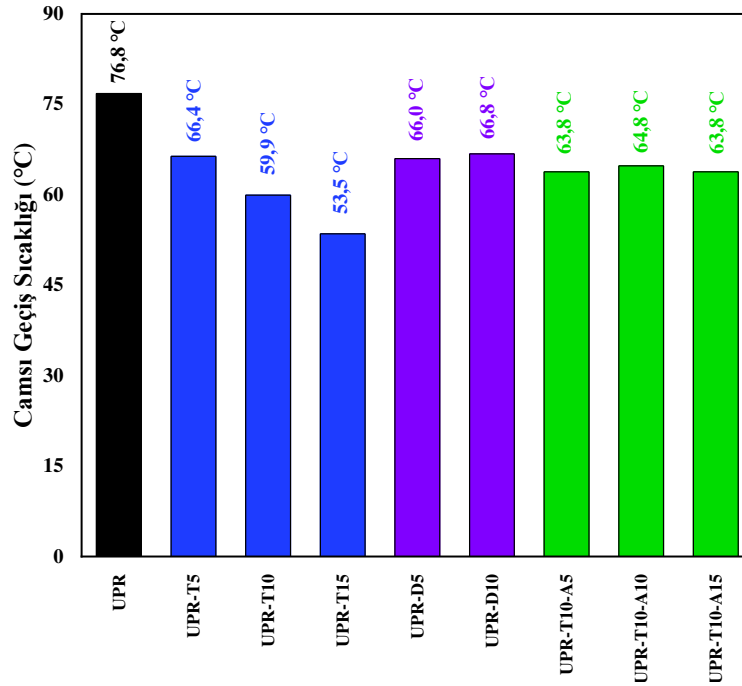
- 2922 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-H gerilim titreşimlerine aittir. Bu titreşimler, sentez sırasında PG monomerinin kullanılmasının bir sonucudur.
- 2851 cm^{-1} dalga sayısındaki pik CH_2 gruplarına ait simetrik titreşimlerdir. Daha önce de belirtildiği üzere tepkime sırasında kullanılan glikollerin tümü yapılarında CH_2 gruplarını içermektedir.
- 1720 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik pik ester gruplarının ($\text{C}=\text{O}$) titreşimini göstermektedir. Bu pik, doymamış polyester makromoleküllerinin başarılı olarak sentezlendiğini ifade etmektedir.
- 1599 ve 1493 cm^{-1} 'deki pikler makromoleküllerin yapısındaki aromatik halkaların $\text{C}=\text{C}$ gerilim titreşimleri atfedilmektedir ve makromoleküllerin sentezinde kullanılan PA monomerine aittir.
- Stiren monomerinin aromatik halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilim titreşimleri ise 1580 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir.
- 1452 ve 1379 cm^{-1} 'deki pikler CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik bükülmelerini ifade etmektedir, makromoleküllerin sentezinde kullanılan PG monomerine aittir.
- 1257 cm^{-1} dalga sayısındaki pik CH_2 gruplarına ait gerilim titreşimleridir.

- 1118 ve 1066 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise C-O simetrik titreşimleri ve C-O-C asimetrik gerilim titreşimlerine aittir.
- 741 cm^{-1} 'deki pik aromatik halkalardaki =C-H bükülme titreşimlerini göstermektedir [130, 144-145].
- 1027 ve 798 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler TEP alev geciktirici katkı malzemesinin yapısındaki O-C ve P-O titreşimlerini belirtmektedir [146-147].
- 964 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik ise DPK alev geciktirici katkı malzemesinin yapısındaki P-O gerilim titreşimlerini ifade etmektedir [148].
- Al atomları ile etkileşim halinde bulunan OH gruplarının karakteristik pikleri sırası ile 3619, 3524, 3432 ve 3372 cm^{-1} dalga sayılarında belirmiştir.
- 1019 ve 730 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik pikler de Al-O ve Al-O-Al gerilim titreşimlerini göstermektedir [114, 149].

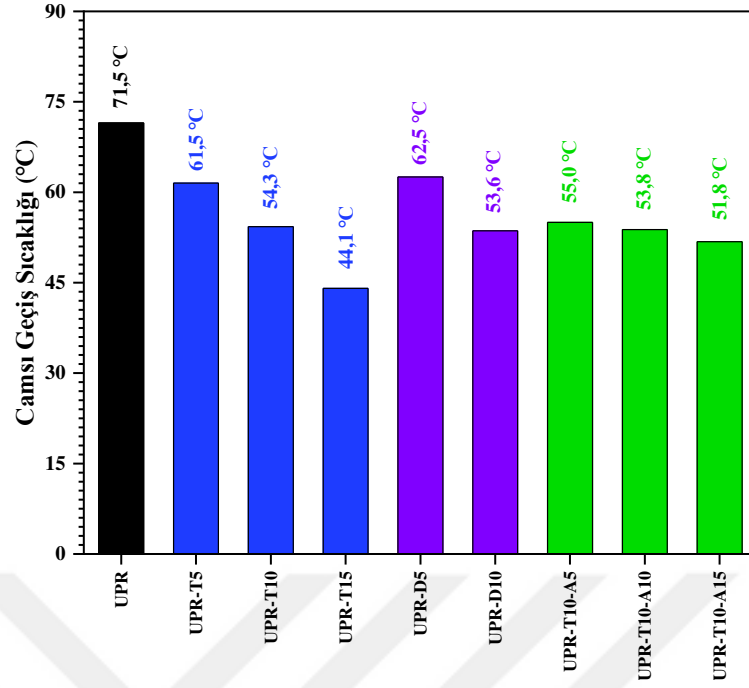
6.2.3. Termoset reçinelerin mekanik özellikleri

6.2.3.1. Camı geçiş sıcaklıkları (T_g)

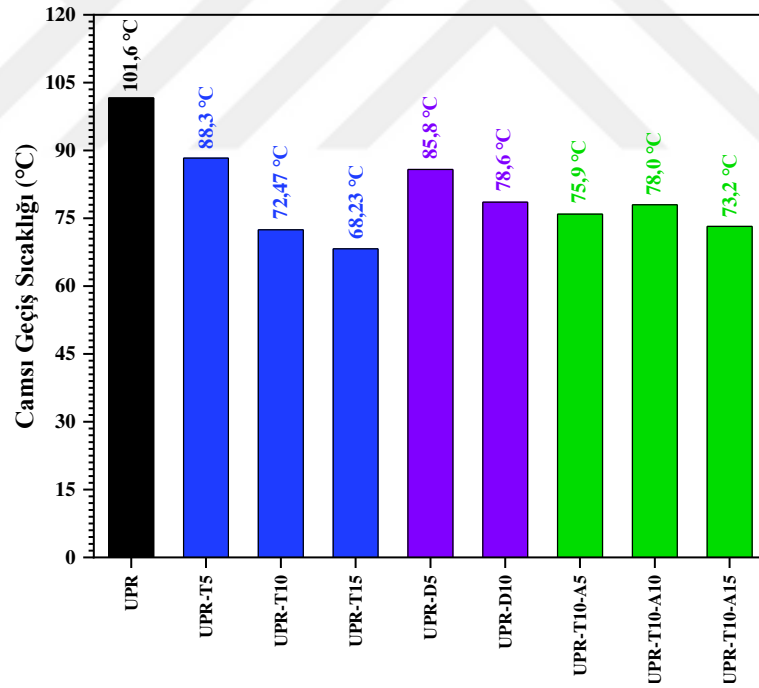
Şekil 6.14-6.16'da termoset reçinelerin kayıp modülü [$\log(E'')$], depolama modülü [$\log(E')$] ve sönümlleme faktörü [$\tan(\delta)$] eğrileri kullanılarak belirlenen camı geçiş sıcaklıkları verilmektedir.



Şekil 6.14. Termoset reçinelerin kayıp modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camı geçiş sıcaklıkları



Şekil 6.15. Termoset reçinelerin depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları



Şekil 6.16. Termoset reçinelerin sönümleme faktörü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları

Şekil 6.14-6.16 incelendiğinde; TEP ve DPK ilavesiyle camsı geçiş sıcaklıklarının düştüğü görülmektedir. Bu durum, bu alev geciktirici katkı malzemelerinin plastikleştirici “plasticiser” etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu tip katkı malzemeleri termoset reçinede çözünerek reçinenin daha düşük sıcaklıklarda yumuşamasına ve dolayısı ile camsı geçiş

sıcaklığının düşmesine sebep olmaktadır [150-151]. UPR-T10-A5, UPR-T15 termoset reçinesine göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı sergilemiştir. Bu durum, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin ilavesiyle serbest boşluk hacminin azalması ve bu duruma bağlı olarak segmentelerin daha zor hareket etmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak; ATH miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı değişmemiştir. Bu durum, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin düşük miktarlarda artırılması sebebiyle boşluk hacminin etkin bir seviyede değişmemesiyle açıklanmaktadır [152].

UPR için camsı geçiş sıcaklığı 101,6 °C olarak ölçülmüştür. Bu reçinelerin camsı geçiş sıcaklığı, doymamış polyester makromoleküllerin doymamış gruplarının derişimine ve reaktif seyreltici monomerin tür ve miktarına bağlı olmak üzere 80 - 185 °C arasında değişmektedir. Palapreg P18, SMC/BMC uygulamaları için ticari olarak üretilen ve camsı geçiş sıcaklığı (185 °C) en yüksek olan doymamış polyester reçinedir. Bu durum, dikarboksilik asit olarak yalnızca MA monomerinin ve maleat gruplarının fumarat gruplarına çok yüksek izomerizasyonu için PG ve NPG glikollerinin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada; makromoleküllerin sentezinde MA monomeri yanı sıra PA monomeri de dikarboksilik asit kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu monomer, doymuş dikarboksilik asit kaynağı olarak kullanıldığı için makromoleküllerin yapısındaki doymamışlık derecesi düşmüştür. Bu durum, çok daha yüksek camsı geçiş sıcaklığının elde edilmesini engellemiştir [21].

Depolama modülü, malzemenin enerji depolama eğilimi olarak kabul edilmektedir [150]. Tablo 6.1’de termoset reçinelerin farklı sıcaklıklarda ölçülen depolama modülleri verilmektedir. UPR için depolama modülü 3926 MPa (35 °C) ölçülmüştür. Bu reçineler, üç nokta eğilme başlığıyla gerçekleştirilen çalışmalarda belirlenen frekansa göre farklı depolama modülü sergilemektedir. Literatürde; bu reçinelerin depolama modülü 35 °C’de 1, 10 ve 100 Hz frekansta sırasıyla 3900, 4100 ve 4400 MPa olarak bildirilmiştir [153]. Bu değerlerden faydalanarak termoset reçinelerin çapraz bağ yoğunlukları Denklem 6.1 kullanılarak hesaplanabilmektedir [154-155].

$$v = \frac{E'_r}{3R(T_g + 30)} \quad (6.1)$$

Burada; v çapraz bağ yoğunluğu (mol/cm³), E'_r, kauçuksu bölgedeki depolama modülü (MPa), R uluslararası gaz sabiti (J/mol.K) ve T_g ise log(E') eğrisi kullanılarak ölçülen camsı geçiş sıcaklığıdır. Tablo 6.1’de termoset reçinelerin çapraz bağ yoğunluğu (v) ve bağıl çapraz bağ yoğunluğu (v_b) verilmektedir.

Tablo 6.1. Termoset reçinelerin depolama modülleri (farklı sıcaklıklarda) ve çapraz bağ yoğunlukları

Termoset Reçineler	Depolama Modülü [Log(E')] (MPa)				Çapraz Bağ Yoğunluğu	
	35 °C	70 °C	105 °C	T _g + 30 °C	v (10 ⁻³ mol/cm ³)	v _b (%)
UPR	3926,0	1660,3	104,9	127,8	13,6	100,0
UPR-T5	3429,2	720,4	66,7	106,4	11,7	86,0
UPR-T10	2078,9	206,2	54,8	75,1	8,4	61,9
UPR-T15	1161,0	92,1	48,2	58,9	6,8	50,0
UPR-D5	3821,0	792,9	58,1	104,0	11,4	83,8
UPR-D10	2945,0	305,4	52,7	95,3	10,7	78,7
UPR-T10-A5	1956,1	292,3	44,6	87,7	9,8	72,1
UPR-T10-A10	1583,8	282,6	50,1	99,0	11,1	81,7
UPR-T10-A15	1069,6	251,9	57,6	113,0	12,8	93,8

TEP ve DPK miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunlukları düşmüştür ancak ATH ilavesi ile artmıştır. Bu durum, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin katı ve rijit formda olmasından kaynaklanmaktadır. Katı dolgu malzemeleri, segmentlerin hareket etmesini kısıtlayarak çekme mukavemeti, sertlik ve camsı geçiş sıcaklığını artırmaktadır [150]. Tablo 6.1'e göre sıcaklık 70 °C'nin üzerinde iken depolama modülü ATH miktarı arttıkça istikrarlı artmaktadır; dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğu ve depolama modülü doğru orantılı olduğundan çapraz bağ yoğunluğu artmış gibi gözükmemektedir. Benzer bir durum, literatürde de tespit edilmiştir [150, 156]. Şekil E.1.1-E.1.3'te Termoset reçinelerin kayıp modülü eğrileri; Şekil E.1.4-E.6.6'da depolama modülü eğrileri ve Şekil E.1.7-E.6.9'da sönümlleme faktörü eğrileri verilmektedir.

6.2.3.2. Eğilme özellikleri

Tablo 6.2'de termoset reçinelerin eğilme özellikleri verilmektedir.

Tablo 6.2. *Termoset reçinelerin eğilme özellikleri*

Termoset Reçineler	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (MPa)	Uzama (%)
UPR	126,5 ± 5,8	4032 ± 108	3,7 ± 0,3
UPR-T5	98,9 ± 3,3	2283 ± 101	4,4 ± 0,4
UPR-T10	56,4 ± 1,0	1788 ± 40	6,2 ± 0,2
UPR-T15	28,7 ± 0,4	978 ± 30	6,6 ± 0,3
UPR-D5	110,0 ± 2,8	3513 ± 90	4,1 ± 0,2
UPR-D10	87,7 ± 1,6	2750 ± 59	5,2 ± 0,4
UPR-D15	56,3 ± 0,5	1800 ± 11	5,8 ± 0,6
UPR-T10-A5	52,8 ± 0,8	1622 ± 124	5,7 ± 0,3
UPR-T10-A10	47,6 ± 3,1	1484 ± 136	5,7 ± 0,1
UPR-T10-A15	43,4 ± 2,0	1418 ± 101	5,2 ± 0,2

UPR için eğilme dayanımı, eğilme modülü ve uzama sırasıyla 126,5 MPa, 4032 MPa, %3,70 ölçülmüştür. Bu reçinelerin eğilme özellikleri, makromoleküllerin doymamışlık derecesine ve reaktif seyreltici monomerin tür ve miktarına bağlı yani dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğuna bağlı değişmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla eğilme modülü artar iken eğilme dayanımı önce artmakta sonra düşmektedir. Bu durum, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça kırılabilirliğin atmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde; doymamış polyester makromoleküllerin sentezinde MA monomer miktarının toplam bileşim içerisinde molce % 50'den fazla olmaması gerektiği bildirilmiştir [157]. Bu çalışmada; MA miktarı toplam mol miktarına göre molce % 24,4 olduğu için UPR düşük kırılabilirlik ve buna bağlı olarak yüksek eğilme özellikleri sergilemiştir. Eğilme dayanımı ve modülü, doymamış polyester makromoleküllerinin rijit davranmasını sağlayan aromatik halkaları yapısında taşıyan PA monomeri miktarına da bağlıdır [158].

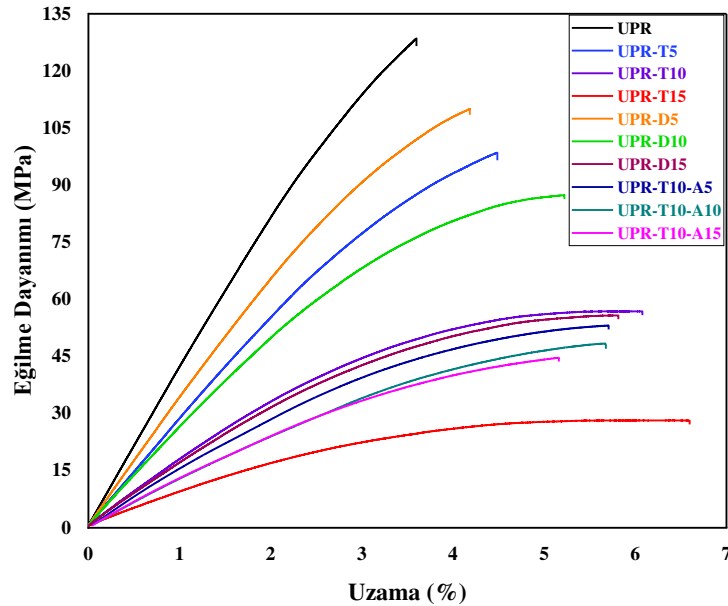
Eğilme özellikleri, makromolekül yapısındaki fumarat gruplarının yüksek derişimi ve tepkimede kullanılan glikollere de bağlıdır. Bu sebeple glikollerin tercihi ve miktarı eğilme özellikleri üzerinde belirleyicidir Tablo 6.3'te farklı glikollere bağlı olarak belirlenen eğilme dayanımı ve eğilme modülü verilmektedir. Makromolekül yapısındaki fumarat gruplarının yoğunluğu arttıkça eğilme modülü artarken maleat gruplarının yoğunluğu arttıkça eğilme dayanımı artmaktadır [7].

Bu reçinelerin uzamaları ağırlıklı olarak makromoleküllerin esnekliğine bağlıdır. Makromoleküller, tepkimede DEG kullanılması halinde esnek olmaktadır. Bu durum, makromoleküllerin yapısında alifatik eter gruplarının yer almasından dolayıdır [99, 159].

Tablo 6.3. Glikollerin doymamış polyester reçinelerin eğilme özelliklerine etkisi [7].

Eğilme Özellikleri	EG	DEG	EG ve PG	EG ve DEG
Ester grupları arasındaki zincir uzunluğu	3	6	6	9
Eğilme Dayanımı (MPa)	129	119	100	83
Eğilme Modülü (MPa)	4200	3400	4100	2100

TEP ve DPK miktarı arttıkça eğilme dayanımı ve eğilme modülü sürekli düşerken uzama da sürekli artmıştır. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri, serbest hacmi artırarak segmentlerin serbest şekilde dönebilmesini sağlayarak segmentlerin kırılma öncesinde kesme akmasına “*shear yielding*” uğramasına ve buna bağlı olarak uygulanan enerjinin dağılmasına sebep olmuştur [140, 151, 160]. Termoset reçinelerin çapraz bağ yoğunluğu düştükçe eğilme dayanımı ve modülü düşerken kırılma azalması sebebiyle de uzama artmıştır. ATH rijit partikülleri sebebiyle eğilme dayanımı ve modülünü artırmıştır [161]. Şekil 6.17’de termoset reçinelerin eğilme dayanımı-uzama eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ayrıca; Şekil E.1.10-E.1.19’da termoset reçinelerin eğilme dayanımı-uzama eğrileri ayrı ayrı verilmektedir.

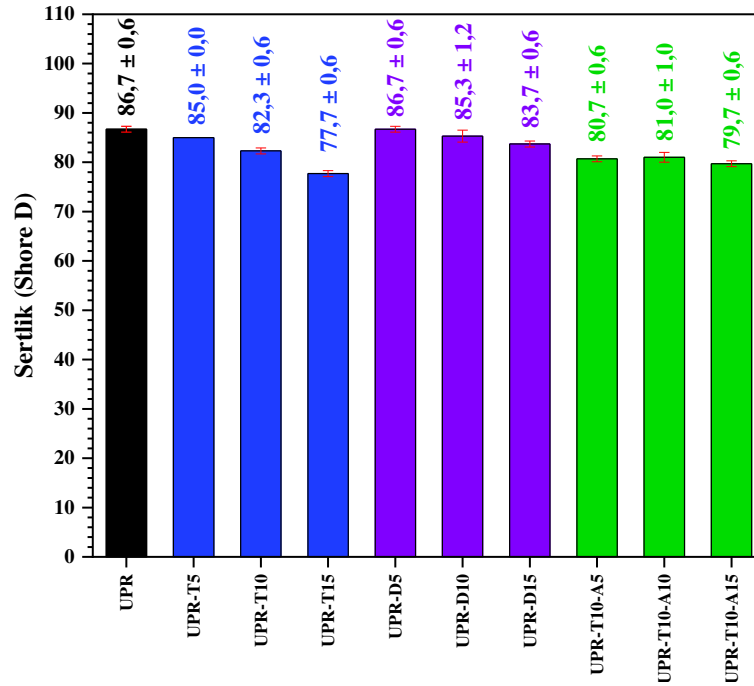


Şekil 6.17. Termoset reçinelerin eğilme dayanımı-uzama eğrilerinin karşılaştırılması

6.2.3.3. Sertlik sonuçları

Şekil 6.18’de, termoset reçinelerin sertlikleri verilmektedir. UPR için sertlik 86,7 ölçülmüştür. Bu reçinelerin sertlikleri doğrudan çapraz bağ yoğunluklarıyla ilişkilidir; ayrıca makromoleküllerin kimyasal yapısına, rijitliğine ve doymamışlık derecesine de bağlıdır. Literatürde yer alan çalışmalara göre; PG ve EG kullanıldığında yüksek sertlik elde edilirken DEG kullanılarak düşük sertlik elde edilmektedir. Ticari doymamış polyester reçinelerin sertlikleri 88,0 civarındadır [97]. Bu reçinelerin sertlikleri reaktif seyreltici monomerin türüne göre de değişmektedir. Stiren monomeri kullanıldığında en yüksek sertlik elde edilirken diğer reaktif seyreltici monomerler kullanıldığında düşük sertlik elde edilmektedir. Bu durum, makromoleküller ile stiren monomeri arasındaki polimerizasyon derecesinin yüksek yani bir diğer ifade ile çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [136].

TEP ve DPK miktarları arttıkça, çapraz bağ yoğunluğu düşmektedir ayrıca bu alev geciktirici katkı malzemeleri plastikleştirici etkilerinden dolayı esnekliği artırmaktadır. Bu duruma bağlı olarak sertlik düşmektedir. UPR-T10-A5, UPR-T15 termoset reçinesine göre daha yüksek bir sertlik sergilemiştir ancak ATH arttıkça sertlikte önemli bir düşüş olmadığı da gözlemlenmiştir.



Şekil 6.18. Termoset reçinelerin sertlikleri

6.2.3.4. Çekme özellikleri

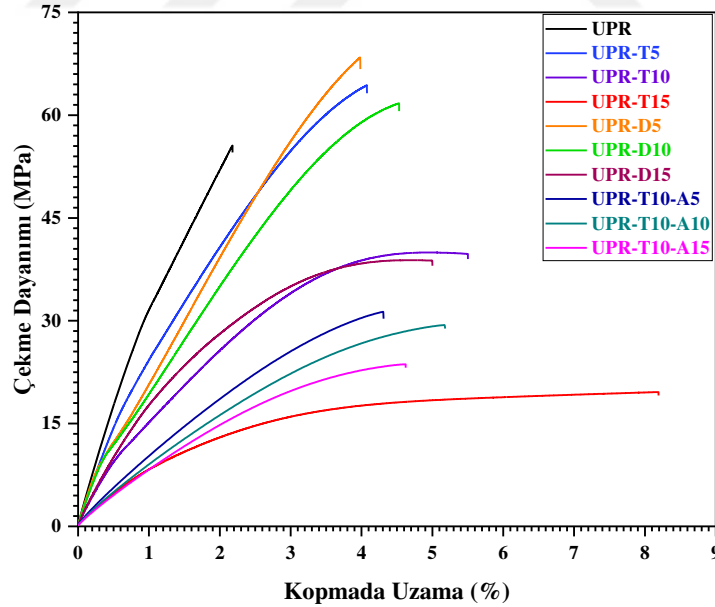
Tablo 6.4'te termoset reçinelerin çekme özellikleri verilmektedir.

Tablo 6.4. Termoset reçinelerin çekme özellikleri

Termoset Reçineler	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
UPR	55,5 ± 1,8	3352 ± 42	2,2 ± 0,1
UPR-T5	63,0 ± 1,2	2911 ± 40	4,1 ± 0,2
UPR-T10	39,1 ± 1,2	1942 ± 21	5,4 ± 0,2
UPR-T15	19,7 ± 0,3	979 ± 28	8,2 ± 0,2
UPR-D5	65,8 ± 1,9	3219 ± 72	3,9 ± 0,1
UPR-D10	60,7 ± 0,9	2763 ± 66	4,5 ± 0,2
UPR-D15	38,2 ± 0,7	2076 ± 11	5,0 ± 0,2
UPR-T10-A5	29,9 ± 2,2	1116 ± 51	4,4 ± 0,4
UPR-T10-A10	29,2 ± 0,9	1084 ± 28	5,2 ± 0,2
UPR-T10-A15	24,6 ± 1,1	957 ± 32	4,6 ± 0,1

UPR için çekme dayanımı, çekme modülü ve kopmada uzaması sırasıyla 55,5 MPa, 3552 MPa ve % 2,2 ölçülmüştür. Ticari doymamış polyester reçinelerin ortalama çekme dayanımı, çekme modülü ve kopmada uzaması sırasıyla 55,0 MPa, 3450 MPa ve % 2,1 olarak bildirilmiştir [19]. Bu reçinelerin çekme özellikleri, esasen makromoleküllerinin kimyasal yapısına bağlıdır. MA/PA oranının yüksek olması halinde çekme dayanımı ve modülü artarken kopmada uzama düşmektedir. Literatürde; yüksek çekme özellikleri için optimum MA/PA ağırlıkça oranı 60:40 olarak belirlenmiştir. Bu oranın daha yüksek olması çekme özelliklerini düşürmektedir. Bu çalışmada önceki bölümlerde belirtildiği üzere doymamış polyester makromoleküllerin sentezinde MA/PA oranı molce 1:1 yani ağırlıkça 40/60 tutularak yüksek oranda PG, EG ve düşük oranda DEG monomerleri kullanılmıştır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda; tepkimede EG kullanılmasıyla çekme dayanımı ve çekme modülü artmaktayken kopmada uzamanın düşmüştür. DEG monomerinin kullanımıyla çekme dayanımı ve kopmada uzama artarken çekme modülü düşmektedir. Optimum MA/PA oranında; en yüksek çekme dayanımı ve modülü sırasıyla EG, PG ve DEG varlığında elde edilirken en yüksek kopmada uzama da sırasıyla DEG, PG ve EG varlığında elde edildiği vurgulanmıştır [97].

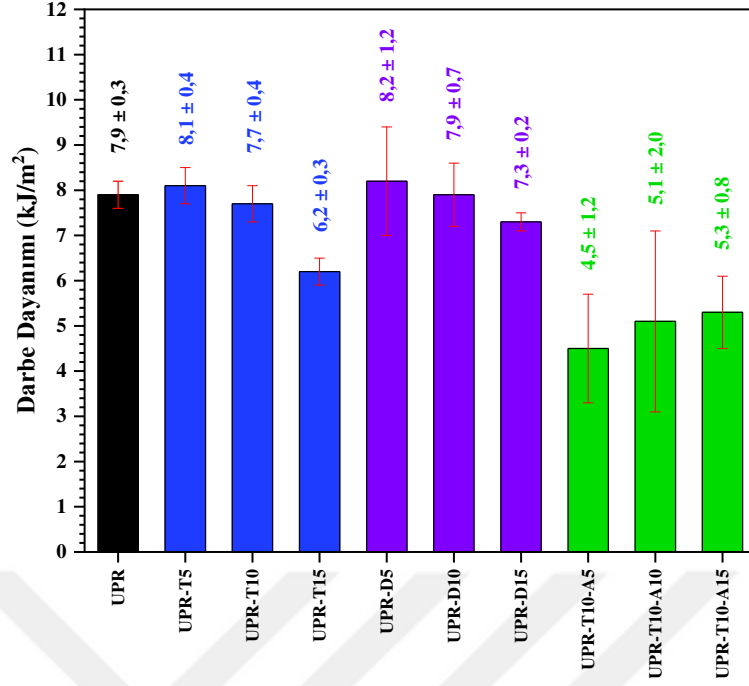
TEP ve DPK arttıkça çekme dayanımı önce artıp sonra düşerken çekme modülü sürekli düşmüştür. Kopmada uzama sürekli olarak artmaktadır. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri, P-O-C grupları sayesinde termoset reçinenin esnemesini sağlayarak çekme yönünde uygulanan enerjinin segmentler arasında dağılmasına neden olmaktadır. Böylece; çatlak oluşumu ve yayılımı gecikmekte ve buna bağlı olarak termoset reçineler kopmaya karşı direnç göstermektedir [140, 160]. UPR-T5, UPR-D5, UPR-D10 termoset reçineleri UPR termoset reçinesine göre daha yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sergilerken daha düşük çekme modülü sergilemiştir. UPR-T10-A5, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin rijit partiküllerinin esnekliği azaltması sebebiyle UPR-T15 termoset reçinesine göre daha yüksek çekme özellikleri sergilemiştir. Ancak; ATH arttıkça çekme özellikleri nazaran değişmiştir. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin çekme dayanımları aynıyken çekme modülleri de yakındır. Kopmada uzama ise çok dar bir aralıkta değişim sergilemiştir. ATH homojen olarak dağılmadığında bazı bölgelerde gerilim birikmesine sebep olabilmektedir. Şekil 6.19’da bu reçinelerin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrileri karşılaştırılmaktadır. Termoset reçinelerin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrileri Şekil E.1.20-E.1.29’da verilmektedir.



Şekil 6.19. Termoset reçinelerin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrilerinin karşılaştırılması

6.2.3.5. Darbe dayanımı sonuçları

Şekil 6.20’de termoset reçinelerin darbe dayanımı verilmektedir.



Şekil 6.20. Termoset reçinelerin darbe dayanımı

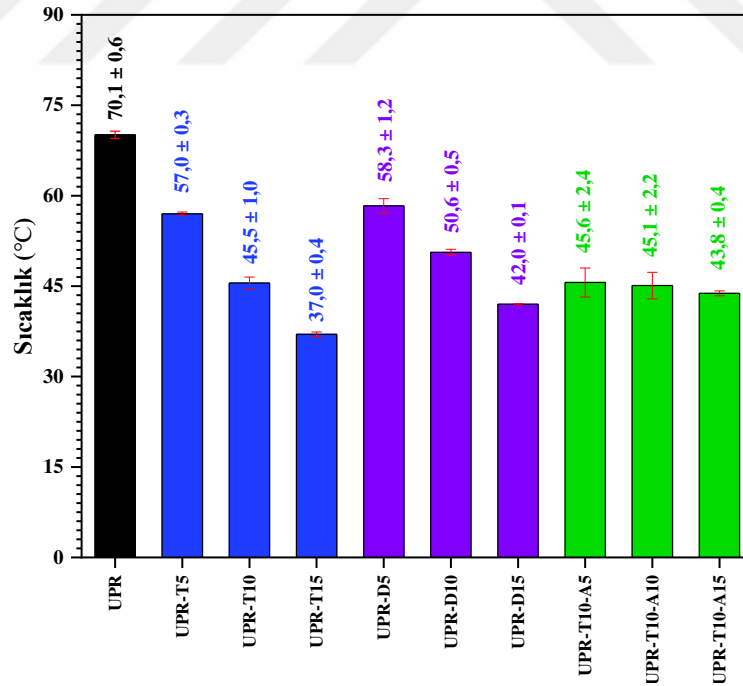
UPR için darbe dayanımı $7,9 \text{ kJ/m}^2$ ölçülmüştür. TEP ve DPK, termoset reçineye esneklik sağlamaktadır. Bu esneklik sebebiyle; ani bir darbeye gelen enerjinin kısmen emilimi gerçekleşmektedir. Böylece; çatlak oluşumu ve yayılımı gecikmektedir ve buna bağlı olarak darbe dayanımı artmaktadır [140 160, 152].

UPR-T15 termoset reçinesi, UPR-T10-A5 termoset reçinesine göre daha yüksek bir darbe dayanımı sergilemiştir. Bu durum, bu alev geciktirici katkı malzemesinin aglomerasyona uğrayarak gerilimi artırması dolayısı ile kırılmayı kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır [163]. Aynı zamanda; literatürde verilen bilgiler doğrultusunda ATH ile polimer matris arasındaki çekme modülü farkından dolayı çatlak oluşumu ve yayılımı mekanizması değişebilmekte ve buna bağlı olarak darbe dayanımı artabilmektedir [164]. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin darbe dayanımları kıyaslandığında ATH miktarı arttıkça darbe dayanımı nazaran artarken standart sapma yükselmektedir. Bu sonuçlar, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin homojen olarak dağılmadığına veya bir diğer ifade ile bazı bölgelerde aglomere olduğunu göstermektedir. TEP miktarı sabitken ATH miktarının artırılması dolayısı ile termoset reçine (UPR) miktarının da azaltılması; UPR ile ATH arasındaki çekme modülü farkının artacağına ve bu sebeple kırılma mekanizmasının değişeceğine işaret etmektedir.

6.2.3.6. HDT sıcaklıkları

Şekil 6.21’de termoset reçinelerin HDT sıcaklıkları verilmektedir. UPR için HDT sıcaklığı 70,1 °C ölçülmüştür. Doymamış polyester reçinelerin HDT sıcaklığı, kimyasal içeriklerine bağlı olarak 55-110 °C arasında değişebilmektedir [20]. HDT sıcaklıkları, esasen termoset reçinelerin çapraz bağ yoğunluğuna ve esnekliğine bağlıdır. Literatürde paylaşılan bilgilere göre; kopmada uzama arttıkça HDT sıcaklığı düşmektedir [165]. Ayrıca; HDT sıcaklıklarının eğilme modülleri ile orantılı olduğu da bilinmektedir; eğilme modülü arttıkça HDT sıcaklığı da artmaktadır [166].

Daha önceki bölümlerde verildiği üzere; TEP ve DPK miktarı arttıkça hem çapraz bağ yoğunluğu hem eğilme modülü düşerken ve hem kopmada uzama artmıştır. Dolayısı ile bu sonuçlar; ölçülen HDT sıcaklıklarını desteklemektedir. UPR-T10-A5 termoset reçinesi, UPR-T15 termoset reçinesine göre yüksek HDT sergilemiştir. Bu durum, ATH ilave edilmesinin bir sonucu olarak eğilme modülünün artması ve kopmada uzamanın azalmasıyla örtüşmektedir. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin eğilme modülü ve buna bağlı olarak HDT sıcaklıkları birbirine yakındır.



Şekil 6.21. Termoset reçinelerin HDT sıcaklıkları

6.2.4. Termoset reçinelerin termal ayrışma özellikleri

6.2.4.1. Termal ayrışma sıcaklıkları (TGA)

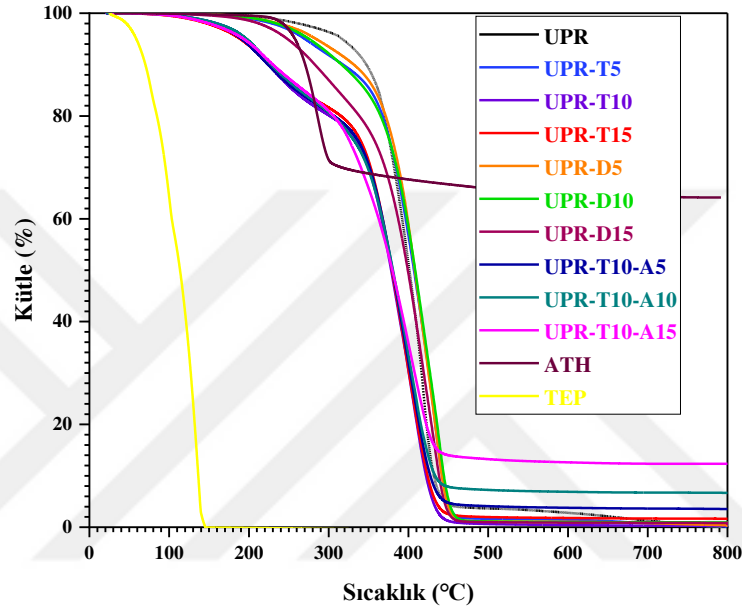
Tablo 6.5'te TEP, ATH ve termoset reçinelerin kütle kayıplarının ağırlıkça (%) 5, 10, 50 ve 90'a ulaştığı sıcaklıklar sırasıyla T₅, T₁₀, T₅₀, T₉₀ olarak verilmiştir.

Tablo 6.5. Termoset reçineler ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA sonuçları

Termoset Reçineler	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Kalıntı Miktarı (%)
UPR	316,6	347,3	401,1	431,8	0,0
UPR-T5	270,0	317,8	406,8	442,5	0,1
UPR-T10	196,4	224,7	378,3	422,0	0,3
UPR-T15	189,0	225,7	379,4	424,0	1,7
UPR-D5	283,9	331,4	407,9	441,8	0,2
UPR-D10	275,3	316,1	408,4	444,5	0,9
UPR-D15	248,0	282,6	399,2	438,3	1,0
UPR-T10-A5	190,7	223,9	380,1	427,4	3,6
UPR-T10-A10	197,0	228,2	380,5	433,6	6,7
UPR-T10-A15	193,3	230,0	379,8	436,8 (T ₈₅)	12,3
TEP	58,7	70,1	113,6	136,5	0,0
ATH	257,7	270,5	575,3 (T ₃₅)		64,1

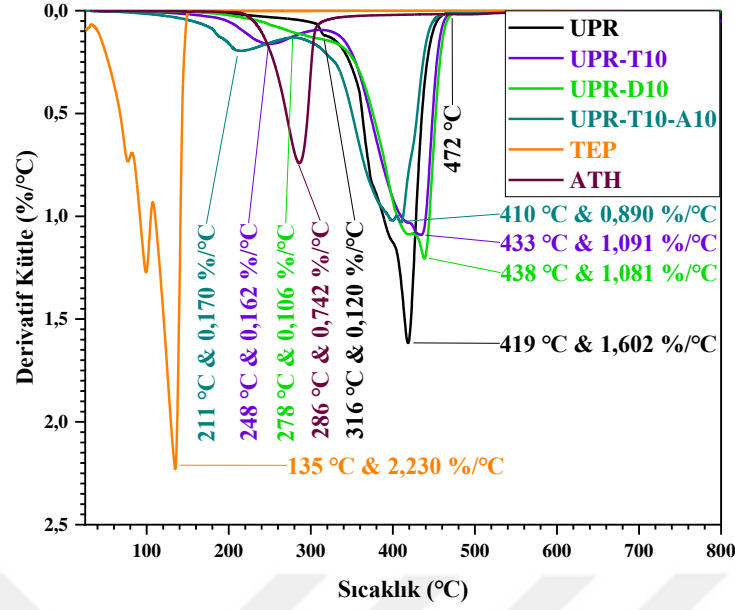
UPR için T₉₀ değeri 431,8 °C olarak ölçülmüştür. Bu termoset reçineler; termal stres altında (> 350 °C) polimer zincirlerinin rastgele kopmasıyla ayrılmakta ve sıcaklık 480 °C'ye ulaştığında kütlelerinin % 95'ini kaybetmektedir [114, 167-168]. TEP ve DPK miktarı arttıkça T₅ ve T₁₀ değerleri düşerken kalıntı miktarı az da olsa artmıştır. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri yüksek sıcaklıkta polyester segmentleriyle tepkimeye girerek kararlı kömür tabakaları oluşturmak yerine buharlaşarak uzaklaşmaktadır [169]. Trialkil fosfat esterlerin (TEP) molekül ağırlıklarıyla uçuculukları arasında doğrudan ilişki olduğu önceki çalışmalarda bildirilmiştir. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri yalnızca bir izomerik konfigürasyona sahiptir yani tek tür molekül yapısına sahiptir ve yüksek sıcaklıkta yüksek uçuculuk sergilemektedir [170]. Literatürdeki verilen bilgilere göre; TEP, N₂ atmosferinde sıcaklık 50 °C'ye ulaştığında kütle kaybetmeye başlamakta ve sıcaklık 170 °C'ye ulaştığında ise kütlelerini tamamen kaybetmektedir [171].

UPR-T10-A5 ve UPR-T15 termoset reçineleri kıyaslandığında T₅, T₁₀, T₅₀ ve T₉₀ aynıyken kalıntı miktarı artmıştır. ATH, 245 °C sıcaklıkta su ve Al₂O₃ fazına ayrışmaya başlamakta ve 370 °C'ye ulaşana kadar hızlı şekilde kütle kaybetmektedir. Bu sıcaklıktan sonra da yavaş bir hızla kütle kaybına devam etmektedir. ATH için 800 °C'deki kalıntı miktarı % 64,2 olarak belirlenmiştir [172-173]. Şekil 6.22'de termoset reçineler ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri karşılaştırılarak verilmektedir.



Şekil 6.22. Termoset reçineler ile ATH ve TEP alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil E.1.30'da UPR, UPR-T5, UPR-T10, UPR-T15 termoset reçineleri ile TEP alev geciktirici katkı malzemesinin TGA eğrileri, Şekil E.1.31'de UPR, UPR-D5, UPR-D10, UPR-D15 termoset reçinelerinin TGA eğrileri, Şekil E.1.32'de ise UPR, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10, UPR-T10-A15 termoset reçineleri ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri verilmektedir. Şekil 6.23'te UPR, UPR-T10, UPR-D10 ve UPR-T10-A10 termoset reçineleri ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin DTG eğrileri verilmektedir.

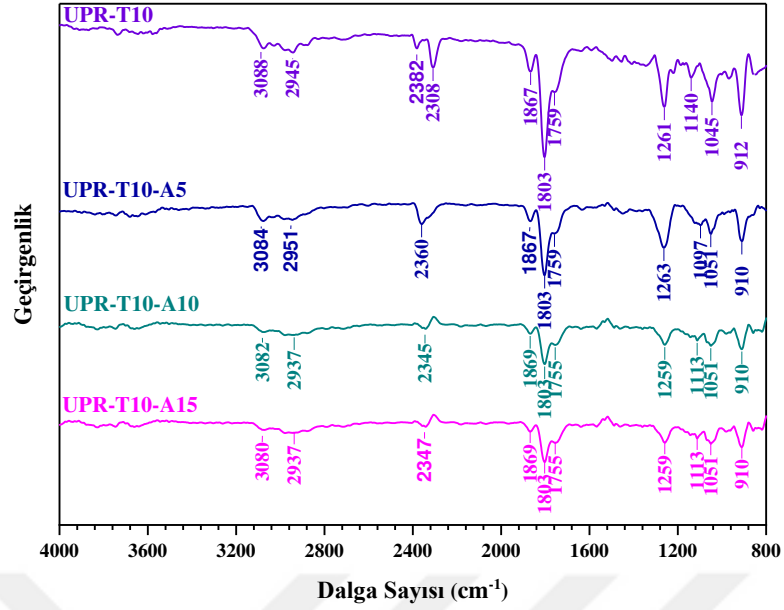


Şekil 6.23. UPR, UPR-T10, UPR-D10, UPR-T10-A10 termoset reçineleri ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin DTG eğrileri

- UPR termoset reçinesi, literatürde de verildiği üzere termal olarak tek basamakta ayrılmıştır. Doymamış polyester makromoleküllerinin termal ayrışması 335 °C’de başlarken polistiren segmentelerinin termal ayrışması 380 °C’de başlamaktadır. Bu iki sıcaklık birbirine yakın olduğu için DTG eğrisinde tek zirve belirmiştir [164]
- TEP ve DPK ilavesiyle termoset reçinelerin termal ayrışma sıcaklığı düşmüştür. Bu alev geciktirici katkı malzemelerinin termoset reçineye (UPR) eklenmesiyle termal ayrışma iki basamakta gerçekleşmiştir. Literatürde bildirildiği üzere; TEP, sıcaklık 135 °C’ye ulaştığında kütlelerinin tamamını kaybetmektedir [171].
- ATH için maksimum kütle kaybı hızına 286 °C’de ulaşılmıştır. ATH, literatürde daha önceki gerçekleştirilen çalışmalarda belirlendiği üzere maksimum kütle kaybı hızına 294 °C’de ulaşılmaktadır [173].

6.2.4.2. Termal ayrışma ürünleri (TGA-FTIR)

UPR-T10, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin termal ayrışmasıyla yükselen gazların TGA-FTIR spektrumları Şekil 6.24’teki gibidir.



Şekil 6.24. UPR-T10, UPR-T10-A5 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin TGA-FTIR spektrumları

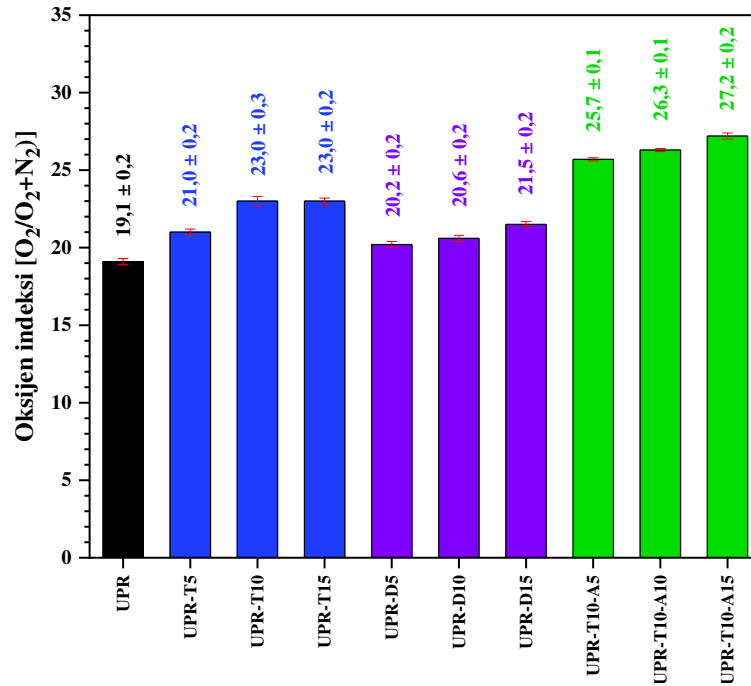
- 3088 ve 2945 cm^{-1} 'deki beliren pikler, C-H gerilim titreşimlerini göstermektedir. Bu titreşimler, UPR termoset reçinesinin termal olarak hidrokarbonlara ayrıştığını işaret etmektedir [174].
- UPR-T10 termoset reçinesinin spektrumunda 2382 ve 2308 cm^{-1} dalga sayılarında beliren pikler, sırasıyla CO_2 ve CO gazlarına aittir. Bu durum, ayrışma sırasında oksidasyonun tamamlanmadığını göstermektedir [109, 174].
- 1870-1740 cm^{-1} dalga sayıları arasında gözlemlenen pikler, yükselen anhidritlerin (CH_3COCH_3 , CH_3COOH) yapısındaki C=O gruplarına aittir.
- 1261 ve 1140 cm^{-1} 'de beliren pikler ester grubuna bağlı C-O-C gruplarına aittir.
- 910 cm^{-1} 'deki pik C-H ve C-O gruplarına aittir ve polyester makromoleküllerinin anhidritlere ayrıştığını göstermektedir [81, 174].
- 1200 - 1000 cm^{-1} arasındaki pikler TEP ve DPK alev geciktirici katkı malzemelerinin termal ayrışmasıyla yükselen PO, P-O ve P-O-P gruplarına ait titreşimlerdir [175].
- UPR-T10-A5 ve UPR-T10 termoset reçinelerinin spektrumları kıyaslandığında 2308 (CO) ve 2832 cm^{-1} (CO_2) dalga sayılarındaki piklerin genişleyerek 2360 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı gözlemlenmiştir. Bu değişim, ATH ilavesiyle gerçekleşmiştir. Daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada hem UPR hem de UPR/ATH karışımlarının termal ayrışmaları incelenmiştir. UPR termoset reçinesinin termal ayrışması ile TGA-FTIR spektrumlarında CO_2 pikine rastlanmamıştır ancak UPR/ATH karışımı aynı şartlarda analiz edildiğinde TGA-FTIR spektrumunda CO ve CO_2 pikleri belirmiştir [174]. Bu

durum ATH malzemesinin ayrışması ile oluşan su moleküllerinin uçucu ürünlerin derişimini seyreltmesi ve duman baskılayıcı olarak çalışmasına atfedilebilir [173].

6.2.5. Termoset reçinelerin yanma özellikleri

6.2.5.1. LOI sonuçları

Şekil 6.25'te termoset reçinelerin LOI sonuçları verilmektedir. UPR, UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin LOI değerleri sırasıyla 19,2 21,0, 23,0 ve 23,0 ölçülmüştür. TEP miktarı arttıkça LOI önce artmış sonra değişmemiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda da aynı durum gözlemlenmiştir [151, 176]. TEP, esasen gaz fazda etkinlik sergilemektedir dolayısı ile kondens fazdaki etkinliği çok zayıf olduğu için matris ve alev bölgesi arasında herhangi bir koruyucu tabaka oluşmamaktadır. Bu duruma bağlı olarak LOI sınırlı bir seviyede artabilmektedir. Ayrıca; DPK miktarı arttıkça LOI değeri çok hafif artmıştır. Bu durum, bu alev geciktirici katkı malzemesinin de esasen gaz fazda etkin olduğuna işaret etmektedir. UPR-T10-A5, UPR-T15 termoset reçinesine göre daha yüksek LOI sergilemiştir. Literatürde verilen bilgilere göre; ATH, 1050 kJ/kg enerji tüketerek gaz fazda sönmüleyici davranış sergileyen su moleküllerine ve alev bölgesiyle termoset reçine arasında koruyucu bir tabaka görevi gören Al_2O_3 fazına ayrışmaktadır [177]. Görsel 6.1'de termoset reçinelerin LOI testi sonrası görüntüleri ve beş numunenin analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.25. Termoset reçinelerin LOI değerleri

UPR	UPR-T5	UPR-T10	UPR-T15	UPR-D5	UPR-D10	UPR-D15	UPR-T10-A5	UPR-T10-A10	UPR-T10-A15
									
18,80 ○	20,80 ○	22,80 ○	23,00 ○	20,00 ○	20,60 ○	21,40 ○	25,20 ○	26,00 ○	27,00 ○
19,00 ○	21,00 ○	23,00 ○	23,20 X	20,20 ○	20,80 X	21,60 X	25,40 ○	26,20 ○	27,20 X
19,20 X	21,20 X	23,20 X	23,00 ○	20,40 X	20,60 ○	21,40 ○	25,60 ○	26,40 X	27,00 ○
19,00 ○	21,00 ○	23,00 ○	23,20 ○	20,20 ○	20,80 ○	21,60 ○	25,80 X	26,20 ○	27,20 X
19,20 X	21,20 X	23,20 X	23,20 X	20,40 X	20,80 X	21,80 X	25,60 ○	26,40 X	27,00 ○

Görsel 6.1. Termoset reçinelerin LOI testi sonrası görüntüleri ve beş analiz sonucunu

6.2.5.2. Dikey yakma test sonuçları (UL-94)

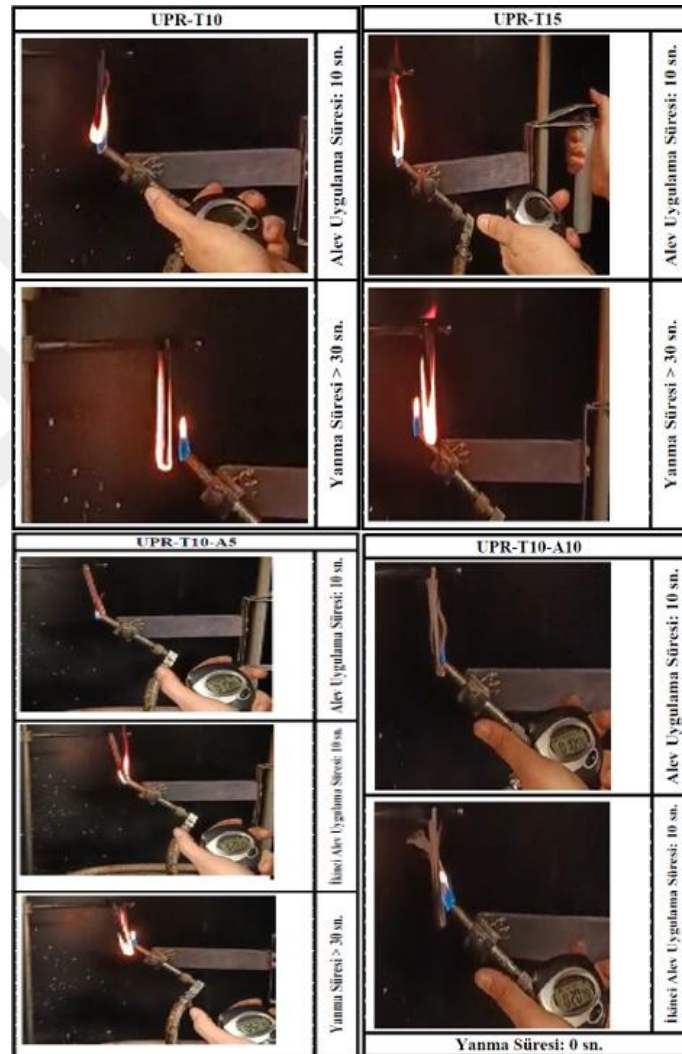
Tablo 6.6’da termoset reçinelerin dikey yakma test sonuçları verilmektedir.

Tablo 6.6. Termoset reçinelerin UL-94 standardına göre dikey yakma test sonuçları

Termoset Reçineler	UL-94 / Dikey Yakma Testi	
	Damlatma	Sınıflandırma
UPR	Hayır	NR
UPR-T5	Hayır	NR
UPR-T10	Hayır	NR
UPR-T15	Hayır	NR
UPR-D5	-	-
UPR-D10	-	-
UPR-D15	-	-
UPR-T10-A5	Hayır	NR
UPR-T10-A10	Hayır	V0
UPR-T10-A15	Hayır	V0

UPR, UPR-T5, UPR-T10, UPR-T15 ve UPR-T10-A5 termoset reçineleri yüksek yanıcılık sergileyerek tamamen yanmıştır ve NR olarak sınıflandırılmıştır. UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 reçineleri zayıf yanıcılık sergilemiştir ve V0 olarak sınıflandırılmıştır. Literatürde verildiği üzere; ATH tek başına kullanıldığı zaman UPR:ATH oranı ancak ağırlıkça 40/60 iken ancak V0 seviyesine ulaşılabilir [114].

Bu çalışmada; UPR:TEP:ATH oranı ağırlıkça 80:10:10 iken (UPR-T10-A10) V0 seviyesine ulaşılmıştır. Bu alev geciktirici katkı malzemelerinin toplam miktarı ağırlıkça % 20 iken bu değere ulaşılması çok iyi bir sonuçtur. Bu durum, TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin arasında sinerjistik bir etkinin olduğuna işaret etmektedir. Görsel 6.2’de UPR-T10, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10, UPR-T10-A15 termoset reçinelerin UL-94 dikey yakma testlerinde alınan görüntüleri verilmektedir.



Görsel 6.2. Termoset reçinelerinin dikey yakma testi sırasında alınan görüntüleri

6.2.5.3. Yanma davranışları (CCT)

Tablo 6.7-6.8’de termoset reçinelerin yanma davranışlarını incelemeye kullanılan konik kalorimetre test sonuçları verilmektedir. Şekil E.1.33-E.1.34’te maksimum ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı eğrileri ve Görsel 6.3’te termoset reçinelerin CCT testi öncesi ve sonrası görüntüleri verilmektedir.

Tablo 6.7. Termoset reçinelerin konik kalorimetre testi sonuçları

Termoset Reçineler	TTI (sn.)	p HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	FIGRA [(kW/m ²)/s]
UPR	59,0 ± 1,0	797,9 ± 8,0	119,6 ± 4,5	4,7 ± 0,0
UPR-T5	53,0 ± 3,0	541,1 ± 20,8	93,4 ± 4,3	3,1 ± 0,0
UPR-T10	46,0 ± 6,0	475,0 ± 18,2	82,0 ± 1,3	2,8 ± 0,1
UPR-T15	38,5 ± 1,5	414,7 ± 3,0	90,3 ± 6,0	2,4 ± 0,1
UPR-T10-A5	50,5 ± 0,5	456,7 ± 6,9	79,7 ± 0,4	2,6 ± 0,1
UPR-T10-A10	46,5 ± 1,5	347,7 ± 11,6	75,7 ± 0,8	2,0 ± 0,3
UPR-T10-A15	47,0 ± 7,0	367,7 ± 5,0	76,0 ± 3,3	1,8 ± 0,2

Tablo 6.8. Termoset reçinelerin TSP değerleri, CO ve CO₂ derişimleri

Termoset Reçineler	TSP (m ²)	CO Derişimi (kg/kg)	CO ₂ Derişimi (kg/kg)	CO ₂ /CO
UPR	38,30 ± 0,30	0,07 ± 0,00	1,97 ± 0,14	30,24 ± 1,00
UPR-T5	48,50 ± 1,50	0,11 ± 0,00	1,40 ± 0,02	13,11 ± 0,12
UPR-T10	44,30 ± 1,40	0,12 ± 0,00	1,32 ± 0,01	10,92 ± 0,08
UPR-T15	48,20 ± 1,70	0,12 ± 0,00	1,32 ± 0,01	10,93 ± 0,10
UPR-T10-A5	45,85 ± 1,65	0,12 ± 0,00	1,29 ± 0,00	10,85 ± 0,27
UPR-T10-A10	46,40 ± 0,70	0,12 ± 0,00	1,23 ± 0,03	10,16 ± 0,08
UPR-T10-A15	39,40 ± 2,30	0,11 ± 0,00	1,30 ± 0,01	12,15 ± 0,08

UPR termoset reçinesi için tutuşma süresi 59 saniye ölçülmüştür. Literatürde verildiği üzere; doymamış polyester reçinelerin 35 kW/m² ısı akısındaki tutuşma süreleri 50-70 saniye arasındadır [156, 178]. TEP, termoset reçinenin ayrışma sıcaklığından önce gaz faza geçmektedir; kondens fazda etkili olamadığı için tutuşma süreleri düşmektedir [179]. UPR-T10-A5 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin tutuşma süreleri sırasıyla 51 ve 39 saniyedir. Bu durum, ATH alev geciktirici katkı malzemesinin hem gaz hem kondens fazda etkin olmasından dolayıdır [114]. Tutuşma süresi, ATH miktarı artmasına rağmen hemen hemen aynı kalmıştır. Bu durum, ATH miktarının ağırlıkça % 5'lik basmaklar ile artırılmasından yani miktar artışının düşük olmasından kaynaklanmakta olabilir.

UPR termoset reçinesi için maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı sırasıyla 798 kW/m² ve 120 MJ/m² ölçülmüştür. Bu reçinelerin 35 kW/m² ısı akısında maksimum pik ısı salınım hızı yaklaşık 800 kW/m² iken toplam ısı salınımı 66-160 MJ/m² arasındadır [156, 180-181]. Bu reçineler, termal olarak ayrıştıkları zaman yanıcı ürünler açığa çıkmaktadır. Bu ürünler yanma sırasında birer yakıt görevi görerek yüksek miktarda ısı salınımına sebep olmaktadır [156].

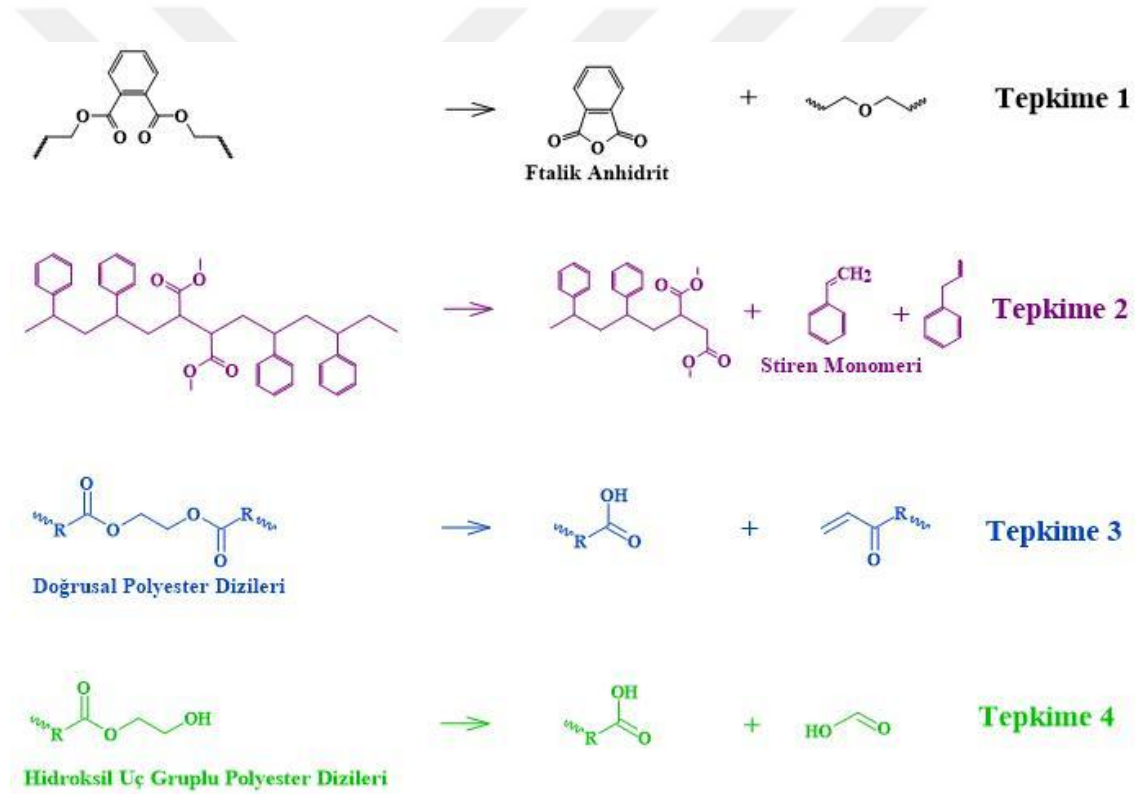
Doymamış polyester reçinelerin termal ayrışması, ester grubuna (C=O) en yakın konumda bulunan C-O bağlarının kırılması ve buna bağlı olarak iki farklı serbest radikal grubunun oluşması ile başlamaktadır. İlk olarak; ftalik anhidrit ve hidroksi ester grupları açığa çıkmaktadır. Bu reçinenin çapraz bağlı ağ yapısındaki zayıf alifatik C-C bağların kırılmasıyla oligomerler ve stiren oluşmaktadır. Stiren monomerinin koparak ayrışması ile doğrusal polyester dizileri oluşmaktadır. Bu dizilerin de daha fazla zincir kopmasına uğramasıyla yapılarında C=O içeren farklı hidrokarbonlar (Tablo 6.9) oluşmaktadır. Bu reçinelerin termal ayrışmasıyla form bulan stiren, α -metil stiren, toluen ve etil benzen gibi çok yanıcı bileşenlerin miktarı oldukça yüksektir [182-183]. Şekil 6.26'da doymamış polyester reçinelerin termal ayrışma tepkimeleri verilmektedir. Ayrıca; hidrokarbonların oksidasyona uğramasıyla da CO ve CO₂ gazları oluşmaktadır [100].

Tablo 6.9. Doymamış polyester reçinelerin termal ayrışması ile açığa çıkan ürünler [182-183]

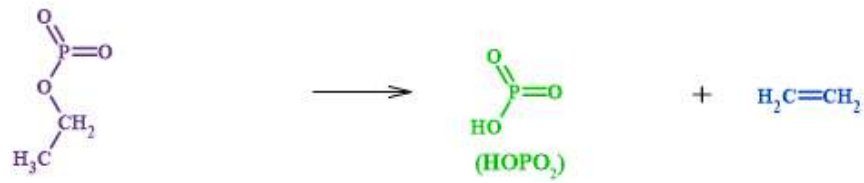
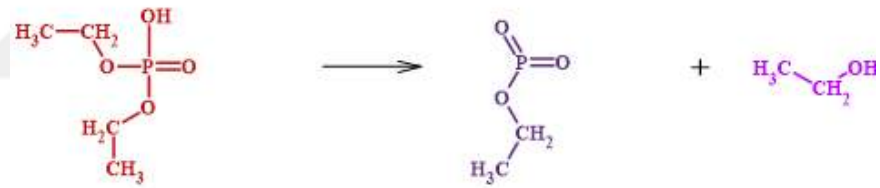
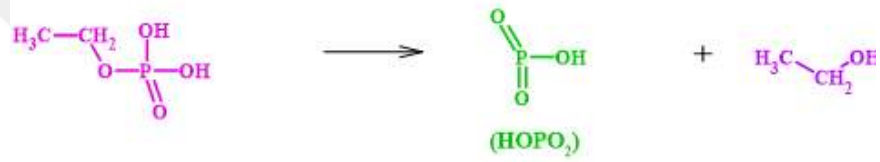
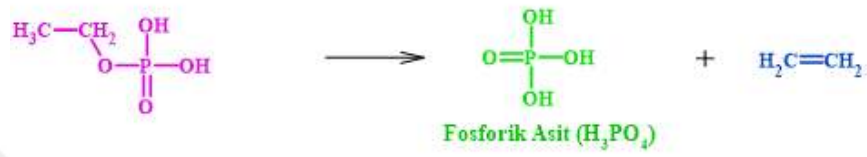
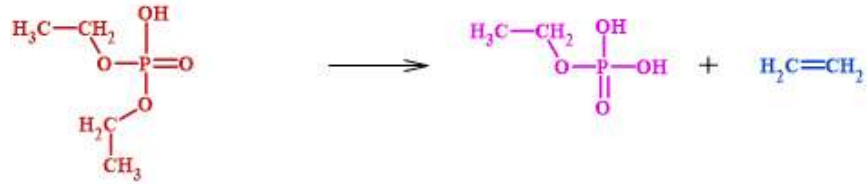
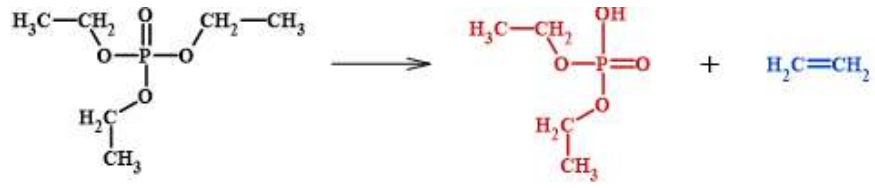
Termal Ayrışma Ürünleri	Yanıcılık Özellikleri	Kapalı Formül
Benzaldehit	yanıcıdır	C ₇ H ₆ O
Benzen	yüksek derecede yanıcıdır	C ₆ H ₆
Dimetil ftalat	tutuşabilir	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
Etilbenzen	yanıcıdır	C ₈ H ₁₀
Fenol	ısı altında yanıcı ürünlere ayrışmaktadır	C ₆ H ₆ O
Ftalik anhidrit	tutuşabilir	C ₈ H ₄ O ₃
Karbondioksit	yanıcı değildir	CO ₂
Karbon monoksit	yanıcıdır	CO
Pentanal	yüksek derecede yanıcıdır	C ₅ H ₁₀ O
Stiren	yanıcıdır	C ₈ H ₈
Toluen	yanıcıdır	C ₇ H ₈
α -Metil stiren	yanıcıdır	C ₉ H ₁₀
Tanımlanamayan ürünler	-	-

TEP arttıkça termoset reçinenin maksimum ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı düşmüştür; yani yanma sırasında açığa çıkardığı termal enerji miktarı düşmüştür. Bu tür alev geciktirici katkı malzemeleri varlığında; hidrojen ve hidroksi radikalleri zayıf radikal gruplara dönüştürülmektedir. TEP, gaz fazda hidrokarbonların oksidasyon tepkimelerine uğramalarını yavaşlatmakta ve böylece alev inhibisyonuna neden olarak termal enerji salınımını düşürmektedir [184]. Şekil 6.27’de TEP alev geciktirici katkı malzemesinin termal ayrışma tepkimeleri verilmektedir.

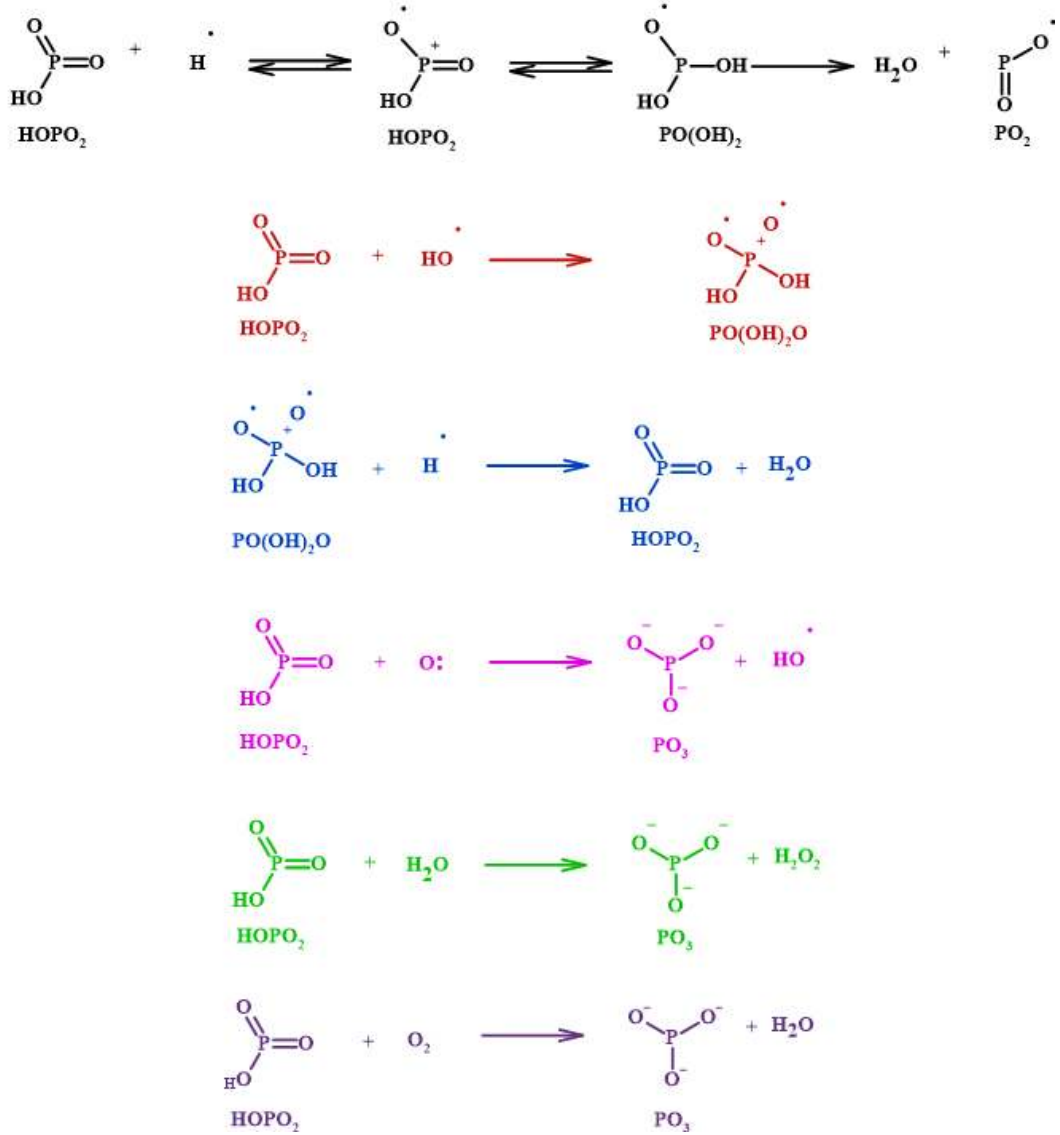
TEP, termal olarak ayrıştığında ağırlıklı olarak HOPO₂ grupları açığa çıkmaktadır. Şekil 6.28’de bu gruplar ile hidrokarbonlar arasındaki tepkimeler yani alev inhibisyon tepkimeleri verilmektedir [184, 186].



Şekil 6.26. Doymamış polyester reçinelerin termal ayrışma tepkimeleri [100]



Şekil 6.27. TEP alev geciktirici katkı malzemesinin termal ayrışma tepkimeleri [185]

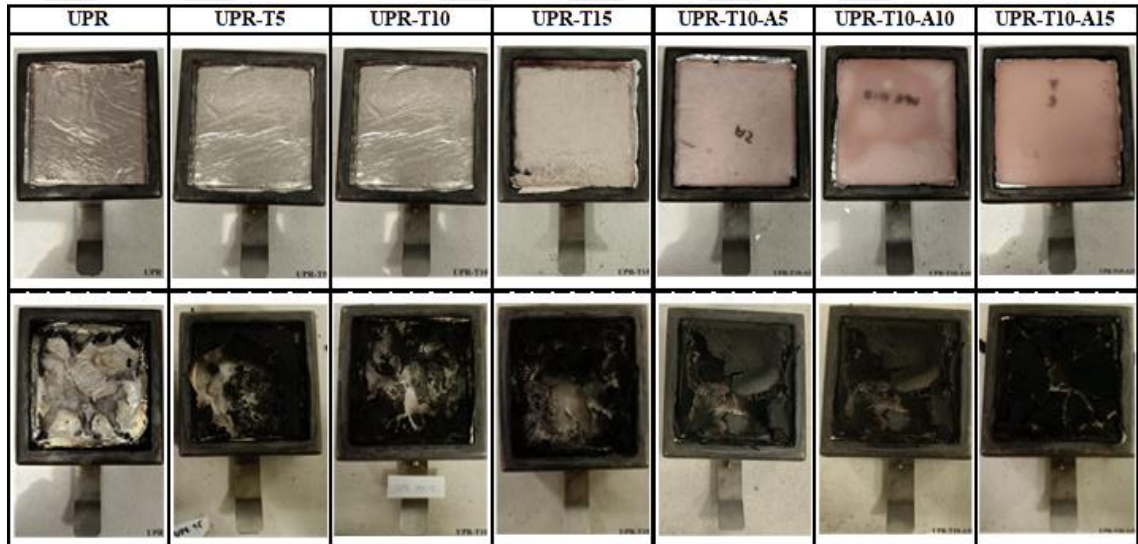


Şekil 6.28. HOPO_2 grupları ile hidrokarbonların tepkimeleri: alev inhibisyon tepkimeleri [186]

Yangın performans indeksi (FIGRA) ne kadar büyükse yangının yayılma riski de o kadar büyüktür [87]. FIGRA, alev geciktirici katkı malzemelerinin miktarının artmasıyla düşmüştür; bu değer, UPR ile UPR-T10-A10 termoset reçineleri kıyaslandığında yaklaşık % 60 oranında azalmıştır.

UPR için toplam duman üretimi (TSP) $38,3 \text{ m}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu termoset reçinelerin toplam duman üretimi 35 kW/m^2 ısı akısında $42,5 \text{ m}^2$ 'dir [187]. TEP arttıkça TSP ve CO derişimi artmakta iken CO_2 derişimi sürekli olarak azalmaktadır. Duman, yanmanın eksik gerçekleşmesi sebebi ile askıda (havada) kalan ince partiküllerin gaz faz karışımının bir görüntüsüdür. Bu sonuçlar, TEP alev geciktirici katkı malzemesinin gaz fazda etkin olmasından dolayı yanmanın eksik gerçekleştiğine işaret etmektedir [156].

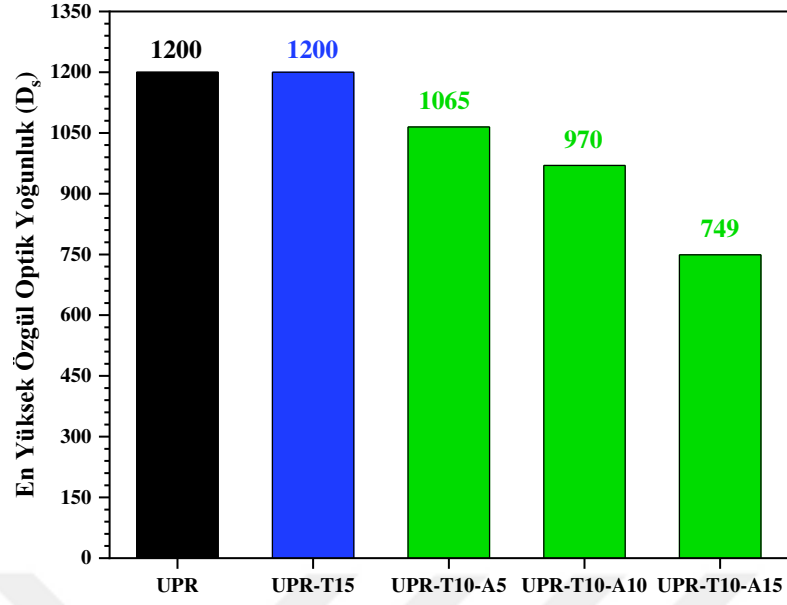
UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçineleri kıyaslandığında TSP, CO ve CO₂ derişimleri aynıdır. LOI ve UL-94 test sonuçlarıyla birlikte bu sonuçlar da TEP miktarının ağırlıkça optimum % 10 olduğunu göstermektedir. UPR-T10-A5 ve UPR-T15 termoset reçineleri kıyaslandığında; görölmektedir ki TSP, CO, CO₂, CO₂/CO derişimleri yakinken CO₂ derişimleri çok yakındır. UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin toplam duman üretimleri (TSP) UPR-T10-A5 termoset reçinesine göre daha düşüktür. Bu termoset reçineler yanarken ölçülen toplam duman salınımındaki CO, CO₂ derişimleri, CO₂/CO oranı çok yakındır. ATH arttıkça CO₂ ve CO derişimleri değişmiştir. Bu değişimler, TGA-FTIR spektrumlarında 2308 cm⁻¹ (CO) ve 2832 cm⁻¹ (CO₂) dalga sayılarındaki piklerin genişleyerek 2360 cm⁻¹ dalga sayısına kaymasını desteklemektedir.



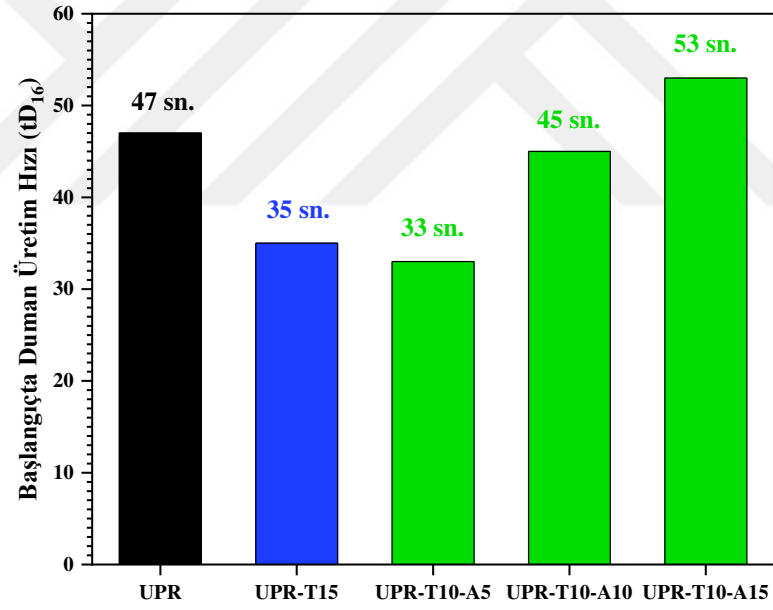
Görsel 6.3. Termoset reçinelerin konik kalorimetri testi öncesi ve sonrası görüntüleri

6.2.5.4. Duman yoğunlukları

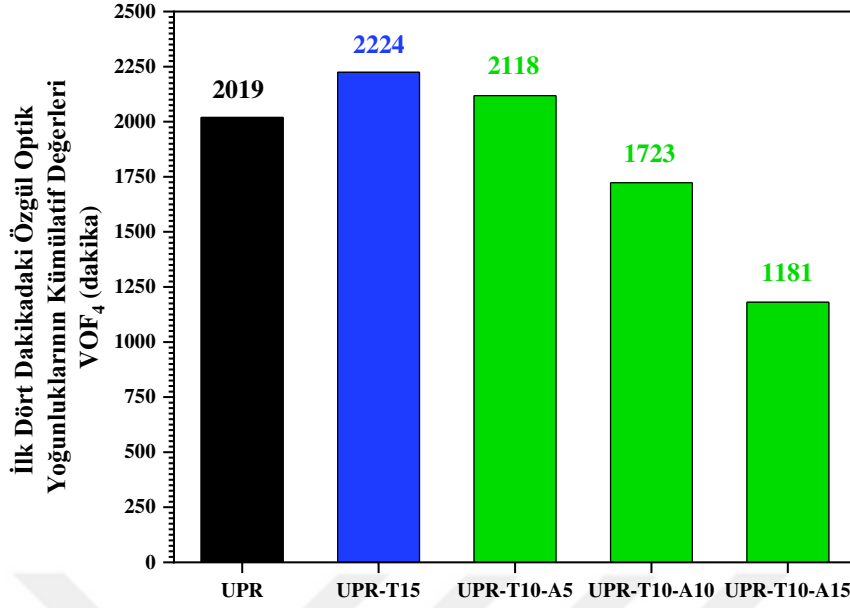
Şekil 6.29-6.31’de termoset reçinelerin duman yoğunluğu sonuçları verilmektedir. Şekil E.1.35’te termoset reçinelerin en yüksek özgül optik yoğunluk (Ds) eğrileri verilmektedir.



Şekil 6.29. Termoset reçinelerin en yüksek optik duman yoğunlukları



Şekil 6.30. Termoset reçinelerin başlangıçtaki duman üretim hızları



Şekil 6.31. Termoset reçinelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunluklarının kümülatif değerleri

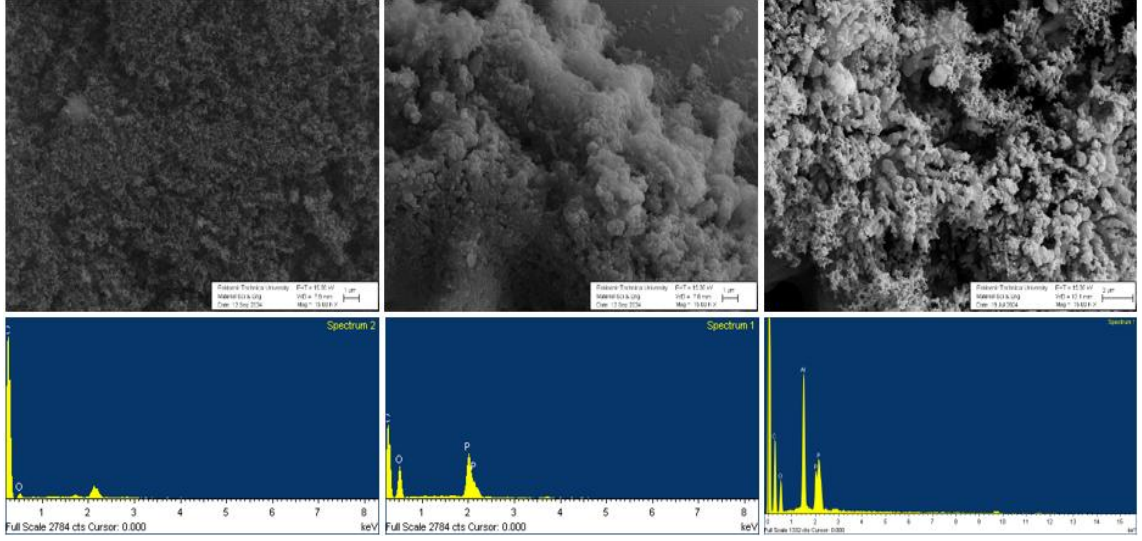
UPR termoset reçinesi, yüksek bir yanıcılık sergileyerek cihazın ölçüm kapasitesini ($D_s > 1200$) aşmıştır. Bu reçineler, yapılarında aromatik monomerler (stiren ve PA gibi) içerdiklerinden dolayı yanarken oldukça koyu yoğun bir duman çıkarmaktadır [183, 188]. UPR ve UPR-T15 için ölçülen duman yoğunluğu TEP kondens fazda etkin olmadığından aynıdır. TEP sabitken ATH miktarca artırıldığında D_s düşmüştür. Bu durum, ince duman partiküllerinin Al_2O_3 yüzeyinde adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır [189].

TEP ilavesi ile tD_{16} değeri düşmüştür. Bu durum, önceki bölümlerde bahsedildiği gibi bu alev geciktirici katkı malzemesinin reçinenin termal ayrışma sıcaklığından önce gaz faza geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değer, UPR-T15 ile UPR-T10-A5 termoset reçineleri için aynıdır ancak ATH arttıkça artmaktadır. Bu durum, ATH termal olarak ayrıştığında çıkan su moleküllerinin dumanı seyreltmesinden kaynaklanabilir.

VOF_4 , ile D_s değerleri birbiriyle doğrudan ilişkili olduğundan dolayı UPR-T15 ve UPR-T10-A5 için ölçülen VOF_4 değerleri UPR termoset reçinesine göre daha yüksekken UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 için ölçülen VOF_4 değerleri UPR termoset reçinesine göre düşüktür [190]. ATH, kondens fazdaki etkinliği sebebiyle duman baskılayıcı olarak görev yapmaktadır.

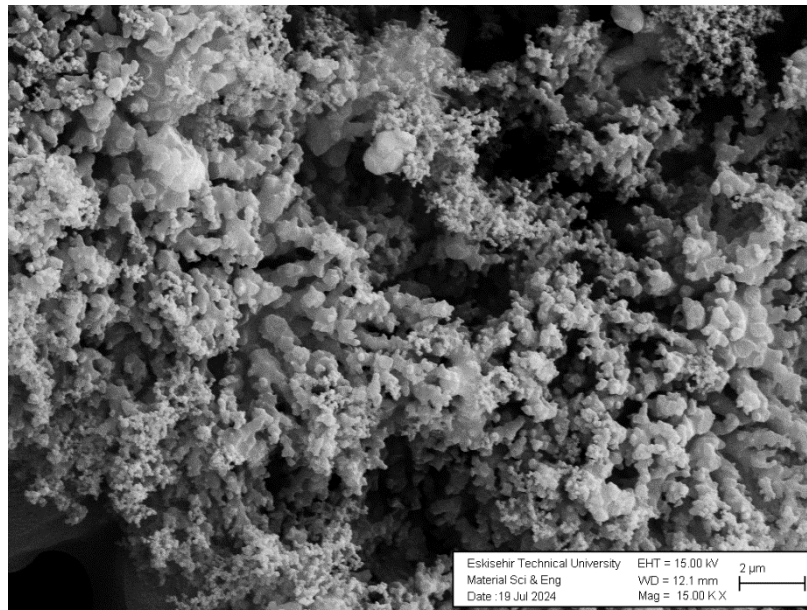
6.2.5.5. SEM görüntüleri

Görsel 6.4'te UPR, UPR-T10 ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerinin CCT sonrası elde edilen kalıntıların morfolojik yapılarına ilişkin görüntüler verilmektedir.



Görsel 6.4. UPR, UPR-T10, UPR-T10-A10 reçinelerinin konik kalorimetre testi sonrası yüzey morfolojileri

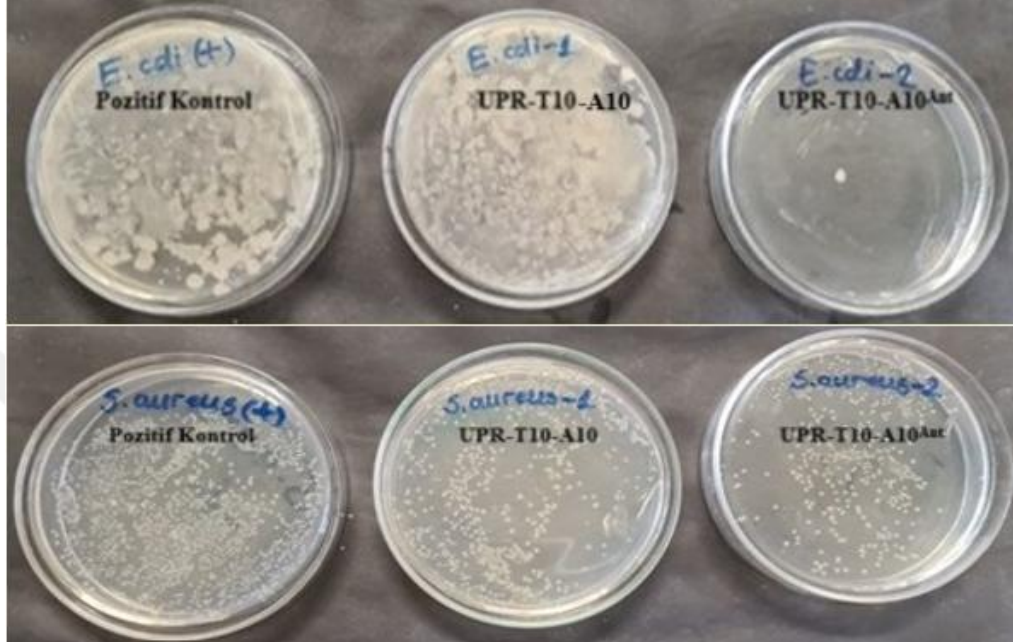
UPR ve UPR-T10 termoset reçinelerinin kalıntı yüzeyleri incelendiğinde kararlı ve kömürleşmiş herhangi bir tabakaya rastlanmamıştır. EDX sonuçlarına göre UPR termoset reçinesi için C ve O elementlerine rastlanırken UPR-T10 termoset reçinesi için C, O ve P elementlerine rastlanmıştır. Bu durum, TEP alev geciktirici katkı malzemesinin kondens fazda çok zayıf da olsa bir etkinlik sergilediğine işaret etmektedir. EDX sonuçlarına göre; UPR-T10-A10 termoset reçinesi için C, O ve P elementleri yanı sıra Al elementine de rastlanmıştır. Görsel 6.5'te UPR-T10-A10 termoset reçinesinin yüzey morfolojisi 15000 kat büyütülerek verilmektedir. Bu reçinenin yüzeyinde Al_2O_3 fazı görüntülenmiştir [191].



Görsel 6.5. UPR-T10-A10 termoset reçinesinin konik kalorimetre testi sonrası yüzey morfolojisi

6.2.6. Antimikrobiyal aktivite test sonuçları

Görsel 6.6’da UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçinelerinin E. Coli ve S. Aureus bakterileriyle gerçekleştirilen test sonuçları verilmektedir.



Görsel 6.6. UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçinelerinin E. Coli ve S. Aureus bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi

UPR-T10-A10^{Ant.}, UPR-T10-A10 termoset reçinesine göre antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Gümüş esaslı nano partiküllerin bakteriler için zehirli olmasından E. Coli bakterilerinin üremesi neredeyse tamamen engellenirken S. Aureus bakterilerinin üremesi de yüksek oranda engellenmiştir. PAG C 0085 nano partikülleri CaPO₄ taşıyıcılı, 200 nm çapında ağırlıkça % 8 Ag⁺ içermektedir. Nanopartiküllerden salınan Ag⁺ iyonu derişimi ne kadar yüksekse antimikrobiyal etkinlik de o derece yüksektir [192].

6.3. GFRP Kompozit Malzemelerin Özellikleri

6.3.1. GFRP malzemelerin fiziksel özellikleri

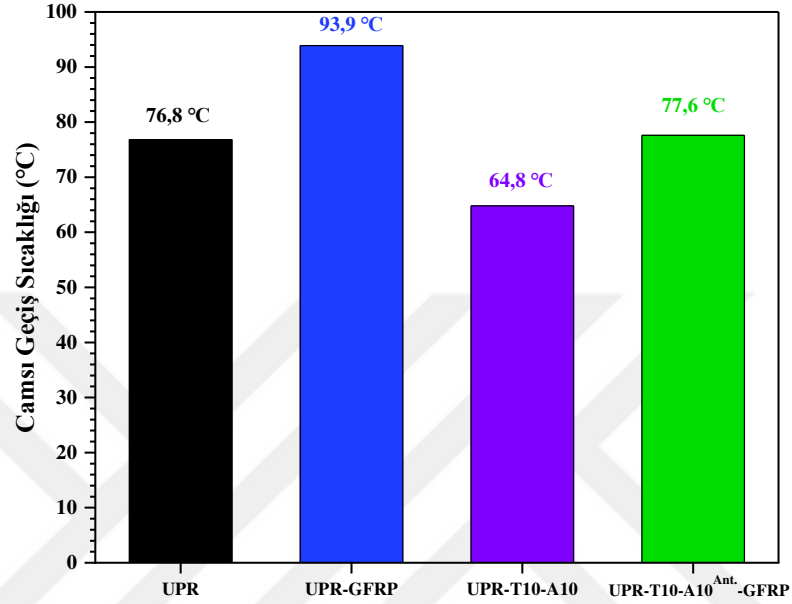
6.3.3.1. Yoğunluk sonuçları

UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemelerinin yoğunlukları sırasıyla 1,47 ve 1,65 g/cm³ ölçülmüştür. Bu kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri termoset reçinelerin ve cam elyafların yoğunluklarına bağlı olmak üzere 1,5- 2,0 g/cm³ arasında değişebilmektedir [19].

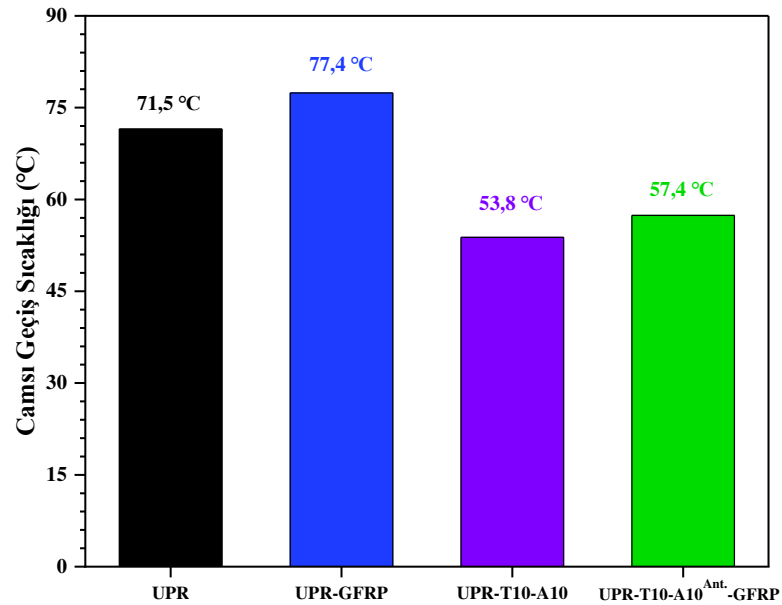
6.3.2. GFRP malzemelerin mekanik özellikleri

6.3.2.1. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g)

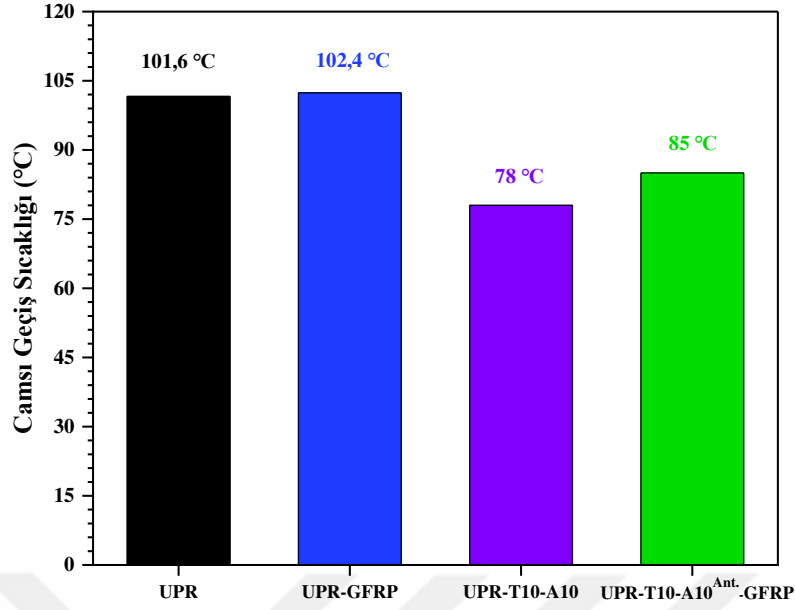
Şekil 6.32-6.34'te GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü, depolama modülü ve sönümlleme faktörü eğrileri kullanılarak ölçülen camsı geçiş sıcaklıkları verilmektedir.



Şekil 6.32. GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları



Şekil 6.33. GFRP kompozit malzemelerin depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları



Şekil 6.34. GFRP kompozit malzemelerin sönümlleme faktörü eğrileri kullanılarak belirlenen camısı geçiş sıcaklıkları

Şekil 6.32-6.33'e göre; GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü ve depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camısı geçiş sıcaklıkları termoset reçinelerin camısı geçiş sıcaklıklarından yüksektir. Uygulanan enerji, matris-elyaf arayüzeyinden elyaflara aktarıldığından dolayı termoset reçine segmentlerinin gevşeme süreci engellenmektedir. Bu sebeple; bu eğriler üzerinden camısı geçiş sıcaklıkları artmaktadır [125, 193].

Literatürde açık bir şekilde bildirildiği üzere GFRP kompozit malzemelerin camısı geçiş sıcaklıkları aslında elyaf oranına bağlı değildir. Kayıp modülü ve depolama modülü eğrileri kullanılarak belirlenen camısı geçiş sıcaklıkları yüksekken sönümlleme faktörü eğrisi kullanılarak belirlenen camısı geçiş sıcaklığı termoset reçine ve bu termoset reçine kullanılarak hazırlanmış cam elyaf takviyeli kompozit malzeme için aynıdır [41]. Bu bilgiler doğrultusunda; Şekil 6.34 incelendiğinde UPR termoset reçinesi ve UPR-GFRP kompozit malzemesinin aynı camısı geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmemektedir. UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesinin camısı geçiş sıcaklığı UPR-T10-10 termoset reçinesine göre nazaran (7 °C) yüksektir. ATH alev geciktirici katkı malzemesi, uygulanan enerjinin bir kısmını endotermik tepkimeleri sebebiyle tüketmektedir [124]. Şekil E.1.36-E.1.38'de GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü, depolama modülü ve sönümlleme faktörü eğrileri verilmektedir.

6.3.2.2. Eğilme özellikleri

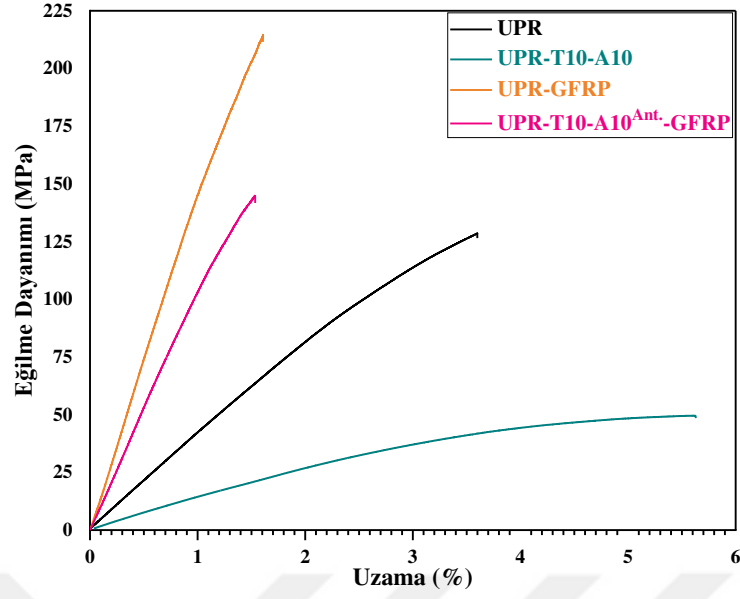
GFRP kompozit malzemelerin belirlenen eğilme özellikleri Tablo 6.10'da verildiği gibidir. UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozitleri, UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerine göre çok yüksek eğilme dayanımı ve eğilme modülü sergilemiştir. Ayrıca; bu kompozit malzemeler, termoset reçinelere kıyasla düşük uzama sergilemiştir. Test numunesinin merkez noktasına yük uygulanmasıyla segmentler arasındaki Van der Waals kuvvetleri düşük bir enerji miktarıyla aşılabilmektedir. Segmentler, uygulanan yük sebebiyle hareket etmeye zorlanmaktadır; bu segmentler, hareket etmekte zorlandığında çatlamlar başlamaktadır. Yük uygulaması devam ettiği için çatlak oluşumu artmakta ve yayılmaktadır. Son olarak belirli bir yüke ulaşılmasıyla kırılma gerçekleşmektedir [194].

Kompozit malzemelerin merkezine uygulanan yük matris-elyaf arayüzeyinden elyaflara aktarıldığından dolayı segmentlerin hareket edebilmesi için daha fazla enerji gerekmektedir. Bu durum; yüksek eğilme dayanımı ve modülü ve ayrıca düşük uzamayla sonuçlanmaktadır [195-196].

Tablo 6.10. GFRP kompozit malzemelerin eğilme özellikleri

GFRP Kompozit Malzemeler	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (GPa)	Uzama (%)
UPR	126,5 ± 5,8	4,0 ± 0,1	3,7 ± 0,3
UPR-GFRP	202,3 ± 10,6	14,2 ± 1,1	1,6 ± 0,1
UPR-T10-A10	47,6 ± 3,1	1,5 ± 0,1	5,7 ± 0,1
UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP	142,3 ± 4,5	10,5 ± 0,6	1,5 ± 0,1

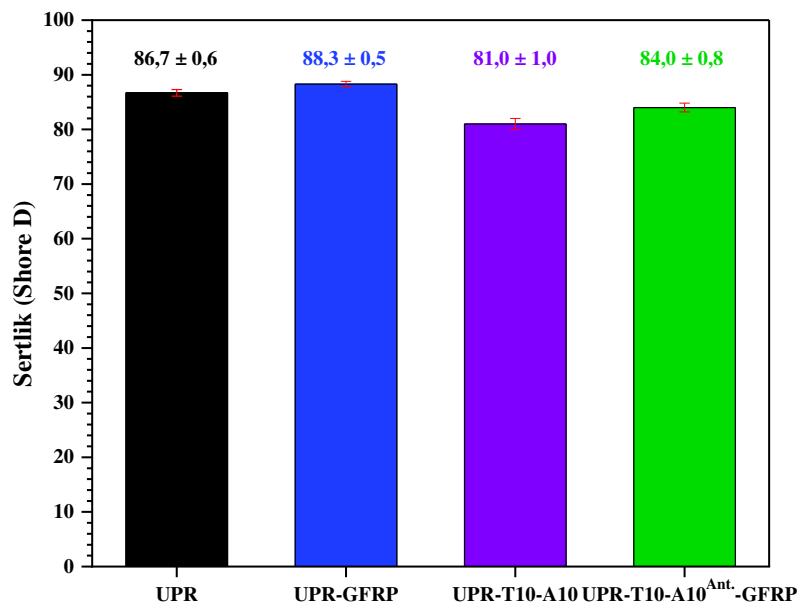
Şekil E.1.39-E.1.40'ta GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı- uzama eğrileri verilmektedir. Ayrıca; bu kompozit malzemelerin ve termoset reçinelerin eğilme dayanımı-uzama eğrileri Şekil 6.35'te karşılaştırılmaktadır.



Şekil 6.35. GFRP kompozit malzemelerin eğilme dayanımı-uzama eğrilerinin karşılaştırılması

6.3.2.3. Sertlik sonuçları

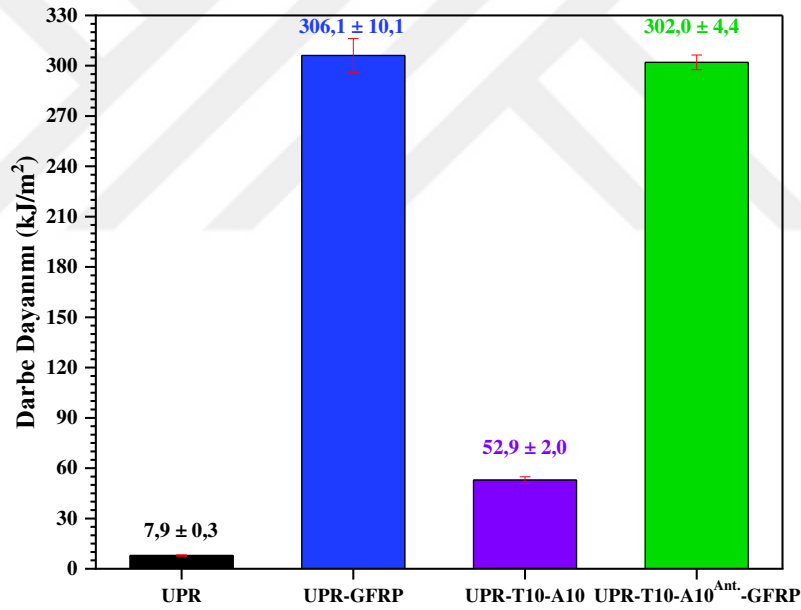
UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri, UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerine göre daha yüksek sertlik sergilemiştir. Kompozit malzemelerin sertlikleri; termoset reçine dolgu malzemeleri (ATH gibi) ve elyaflar arasındaki arayüz kalitesinin bir sonucudur. UPR-GFRP, UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesine göre daha yüksek sertlik sergilemiştir. Bu durum, UPR-GFRP kompozit malzemesinin daha uyumlu bir matris-elyaf arayüzüne sahip olduğu anlamına gelmektedir [197].



Şekil 6.36. GFRP kompozit malzemelerin sertlikleri

6.3.2.4. Darbe dayanımı sonuçları

UPR-GFRP kompozit malzemesi, UPR termoset reçinesine göre çok daha yüksek bir darbe dayanımı sergilemiştir (Şekil 6.37). Ani darbe yoluyla uygulanan enerjinin cam elyaflara aktarılması ve dağıtılmasından dolayı darbe dayanımı artmaktadır. Kompozit malzemelerin darbe dayanımı esasen termoset reçine ile elyafların yüzey uyumluluğuna bağlıdır. E-cam elyafları ve doymamış polyester reçineler hidrofobik olduğu için her iki malzeme arasındaki arayüz etkileşimi yüksektir. UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemelerinin darbe dayanımı değerleri UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçineleri için ölçülen darbe dayanımı değerlerinin yaklaşık olarak sırasıyla 39 katı ve 6 katıdır. Literatürde bildirildiği üzere; GFRP kompozit malzemeler, cam elyaf miktarına bağlı olarak termoset reçinelere göre 12-42 kat fazla darbe dayanımı sergileyebilmektedir [117, 193]. Bu çalışmada; E-Cam elyafı kullanılmıştır.

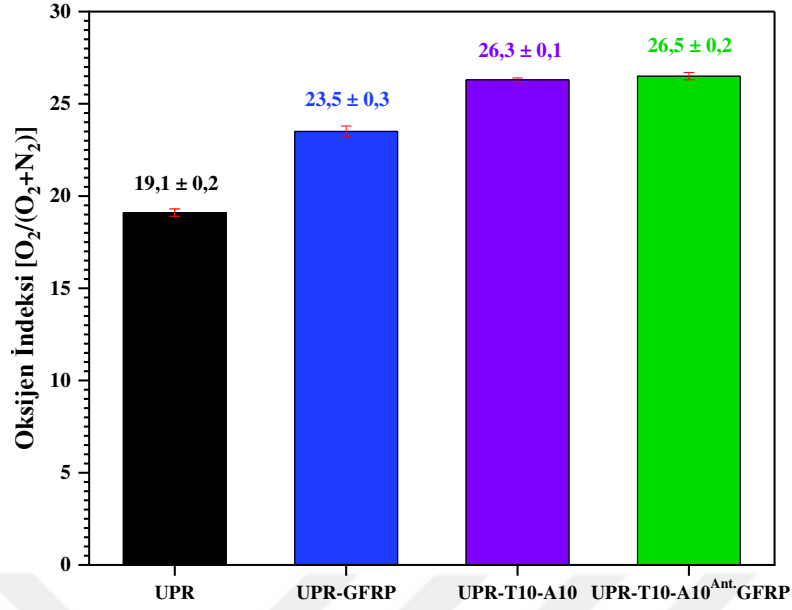


Şekil 6.37. GFRP kompozit malzemelerin darbe dayanımı

6.3.3. GFRP malzemelerin yanma özellikleri

6.3.3.1. LOI sonuçları

Şekil 6.38’de GFRP kompozit malzemelerin LOI değerleri verilmektedir. Ayrıca; Görsel 6.7’de GFRP kompozit malzemelerin LOI testi sonrası alınan görüntüleri ve beş analiz sonucu verilmektedir.



Şekil 6.38. GFRP kompozit malzemelerin LOI değerleri

UPR-GFRP ve UPR için LOI değerleri sırasıyla 23,5 ve 19,1 olarak belirlenmiştir. UPR-GFRP için LOI değeri, UPR termoset reçinesine göre 4,4 birim $[O_2/(O_2+N_2)]$ daha yüksektir. Cam elyaf takviyesiyle LOI artmaktadır ancak elyaflar yanma sırasında bir mum fitili gibi davranabildiklerinden dolayı termoset reçine yanmaya devam etmektedir. Literatürde; farklı miktarda cam elyaf içeren doymamış polyester reçine esaslı GFRP kompozit malzemeler için en yüksek LOI değeri 24 $[O_2/(O_2+N_2)]$ olarak belirlenmiştir. Cam elyaf oranı artırılmaya devam edilmiş ancak LOI değeri daha fazla yükselmemiştir. [43]. UPR-T10-10^{Ant}-GFRP ve UPR-T10-A10 için LOI değerleri aynıdır. Literatürde; doymamış polyester reçine, cam elyaf ve farklı miktarlarda ATH (37-50 phr) kullanılarak hazırlanan GFRP kompozit malzemeler için LOI değerleri 23-24 $[O_2/(O_2+N_2)]$ arasında ölçülmüştür [198].

UPR	UPR-T10-A10	UPR-GFRP	UPR-T10-A10-GFRP
			
18,80 ○	26,00 ○	23,00 ○	26,20 ○
19,00 ○	26,20 ○	23,40 ○	26,40 ○
19,20 X	26,40 X	23,60 ○	26,60 X
19,00 ○	26,20 ○	23,80 X	26,40 ○
19,20 X	26,40 X	23,60 X	26,60 ○

Görsel 6.7. GFRP kompozit malzemelerin LOI testi sonrası görüntüleri ve beş analizin sonucu

6.3.3.2. Dikey ve yatay yakma test sonuçları (UL-94)

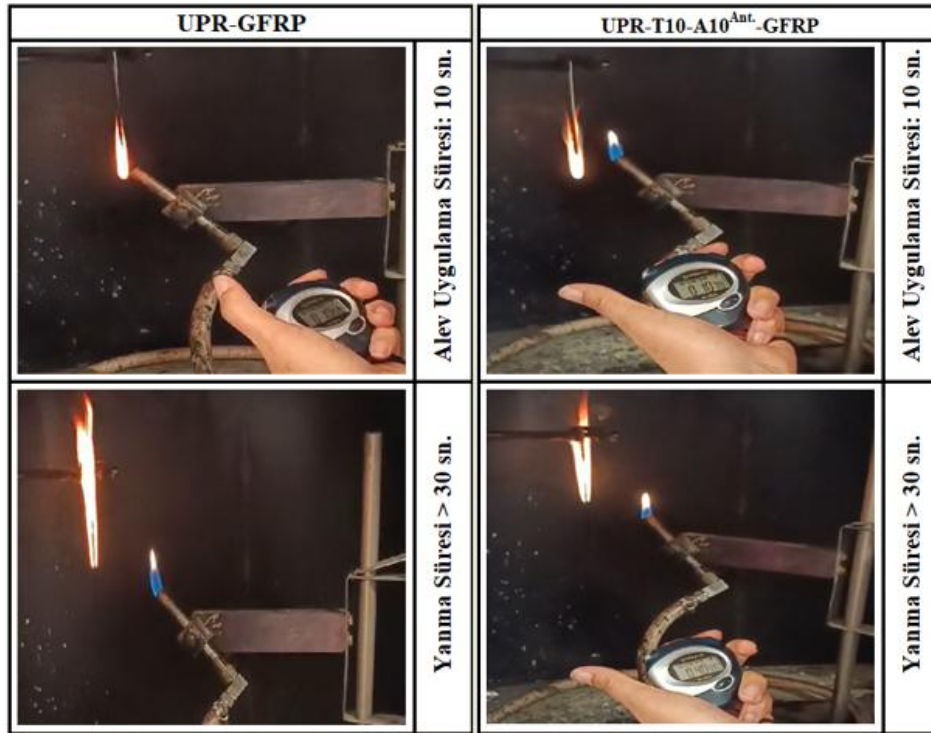
UPR-GFRP, UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri, dikey yakma testinde tamamen yanmıştır. Bu sebeple, NR olarak sınıflandırılmıştır (Tablo 6.11). Daha önce gerçekleştirilen ve sonuçları paylaşılan çalışmalarda doymamış polyester reçine ve cam elyaflar kullanılarak hazırlanan GFRP kompozit malzemeler dikey yakma testi sırasında tamamen yanmıştır. Bu durum, kömürleşmeye sebep olacak veya alevle yanma bölgesi arasında koruyucu bir tabaka oluşturarak alevin ilerlemesini engelleyecek alev geciktirici bir katkı malzemesinin kullanılmamasından kaynaklanmaktadır [44].

UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesi, TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerini içermesine rağmen dikey yakma testinde tamamen yanmış ve NR olarak sınıflandırılmıştır. Bu durum, numune kalınlığının 1 mm olmasından kaynaklanmaktadır. Numune kalınlığı, minimum 3 mm olmalıdır. Literatürde; bu standarda göre özdeş ancak kalınlığı farklı numuneler analiz edildiğinde kalınlık düştükçe yanmanın hem arttığı hem hızlandığı bildirilmiştir [101]. Şekil 6.45'te GFRP kompozit malzemelerin dikey yakma testinde çekilen görüntüleri ve yanma süreleri verilmektedir.

Tablo 6.11. GFRP kompozit malzemelerin UL-94 standardına göre dikey ve yatay yakma test sonuçları

GFRP Kompozit Malzemeler	Dikey Yakma Test Sonuçları		
	Damlatma	Sınıflandırma	
UPR-GFRP	Hayır	NR	
UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP	Hayır	NR	
	Yatay Yakma Test Sonuçları		
	Damlatma	Sınıflandırma	Yanma Hızı
UPR-GFRP	Hayır	HB	Tutuşma Gerçekleşmemiştir
UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP	Hayır	HB	Tutuşma Gerçekleşmemiştir

UPR-GFRP, UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri yatay yakma testinde hiç tutuşmamıştır. Bu sebeple herhangi bir yanma hızı ölçülememiştir. Literatürde; çeşitli alev geciktirici katkı malzemeleri, doymamış polyester reçine ve cam elyaf kullanılarak üretilen GFRP kompozit malzemeler ve ayrıca alev geciktirici katkı malzemesi içermeyen GFRP kompozit malzemeler HB olarak sınıflandırılmıştır. Alev geciktirici katkı miktarı arttıkça GFRP kompozit malzemelerin yanma hızlarının düştüğü ya da tutuşmanın hiç gerçekleşmediği tespit edilmiştir [44]. Görsel 6.8’de GFRP kompozit malzemelerin yatay yakma testi sırasında çekilen görüntüleri verilmektedir.



Görsel 6.8. GFRP kompozit malzemelerin dikey yakma testi sırasında alınan görüntüler

6.3.3.3. Yanma davranışları (CCT)

Tablo 6.12’de konik kalorimetre test sonuçları verilmektedir.

Tablo 6.12. GFRP kompozit malzemelerin konik kalorimetre testi sonuçları

GFRP Kompozit Malzemeler	UPR	UPR-GFRP	UPR-T10-A10	UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP
TTI (sn)	59,0 ± 1,0	28,0 ± 2,0	46,5 ± 1,5	27,0 ± 3,0
<i>p</i> HRR (kW/m ²)	797,9 ± 8,0	449,6 ± 3,2	347,7 ± 11,6	367,5 ± 34,4
AHRR (kW/m ²)	192,7 ± 8,1	23,0 ± 0,0	126,1 ± 3,0	18,9 ± 2,4
THR (MJ/m ²)	119,6 ± 4,5	11,4 ± 1,1	75,7 ± 0,8	12,7 ± 0,1
MARHE (kW/m ²)	382,0 ± 1,2	165,0 ± 9,3	278,9 ± 8,6	139,6 ± 4,1
SEA (m ² /kg)	915,2 ± 43,8	-	1035,6 ± 18,6	-
TSP (m ²)	38,3 ± 0,3	1,1 ± 0,0	46,4 ± 0,7	1,1 ± 0,5
CO Derişimi (kg/kg)	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0
CO ₂ Derişimi (kg/kg)	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,0	1,6 ± 0,1
CO ₂ /CO	30,2 ± 1,0	15,1 ± 0,2	10,9 ± 0,1	28,8 ± 3,8

UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemelerinin tutuşma süreleri sırasıyla 27 ve 28 sn. ölçülürken UPR ve UPR-T10-A10 için TTI sırasıyla 59 ve 47 saniye ölçülmüştür. Tutuşma süresi, literatürde bildirildiği üzere test numunesinin kalınlığına doğrudan bağlıdır. TTI içeriği özdeş numuneler için numune kalınlığı arttıkça artarken numune kalınlığı azaldıkça düşmektedir. Bu durum, numune kalınlığı düştükçe ısı akısı penetrasyon derinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [144, 224-225]. Bu çalışmada hazırlanan termoset reçinelerin kalınlıkları 4 mm iken GFRP kompozit malzemelerin kalınlıkları 1 mm’dir. Kompozit malzemelerin kalınlığı termoset reçinelerin dört katıdır; dolayısı ile ölçülen TTI değerleri daha düşüktür [126, 199-200].

GFRP kompozit malzemelerin maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı termoset reçinelere göre daha düşüktür. Numune kalınlığı, tutuşma süresine ek olarak bu değerler üzerinde etkilidir. Maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı; eşdeğer miktarda cam elyaf ve doymamış polyester reçine kullanılarak üretilmiş GFRP kompozit malzemelerin kalınlıklarının artmasıyla artarken azalmasıyla da düşmüştür [126].

MARHE, yanma boyunca birim zaman başına maksimum ısıyı ifade etmektedir. Bu değer; tutuşma süresine, maksimum pik ısı salınım hızına ve toplam ısı salınımına bağlıdır [201]. MARHE, UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP için sırasıyla 165,0 ve 139,6 kW/m² ölçülmüştür. Kompozitlerin raylı araçlardaki kullanım alanları ve zararlılık seviyeleri EN 45545-2 standardına göre belirlenmektedir. Bu kompozit malzemeler, gereksinim setlerine (R1, ... , R26) ve zararlılık seviyelerine (HL1, HL2 ve HL3) göre sınıflandırılmaktadır (Tablo 6.13) [202].

Tablo 6.13. Raylı araç parçalarının gereksinim setlerine göre belirlenen kullanım alanları, gereksinim setlerine göre MARHE sınır değerleri ve MARHE değerlerine göre zararlılık seviyeleri [202]

Gereksinim Setlerine Göre Spesifik Kullanım Alanları			HL1	HL2	HL3
R1	IN1A: İç Mekan Dikey Yüzeyler	Yan Duvarlar Ön Duvarlar Bölmeler Kanatlar Kutular Davlumbazlar Paanjurlar İç Kapılar Dış Kapılar Pencereler Yalıtım Malzemeleri Mutfak İç Yüzeyleri	-	≤ 90	≤ 60
	IN1B: İç Yatay Aşağı Bakan Yüzeyler	Tavan Panelleri Kanatlar Kutular Davlumbazlar Panjurlar Yalıtım Malzemeleri			
	IN1D: Oyuklardaki İç Yüzeyler	Çeşitli Yatay ve Dikey Yüzeyler			
	IN1E: Teknik Ekipman İçeren Muhafazaların Dış Yüzeyleri	Kaportadaki Muhafazalar			
	IN4: Bagaj Muhafaza Alanları	Üst Bagaj Rafları, Dikey Bagaj Rafları Bagaj Bölmeleri			
	IN5: Sürücü Masası	Sürücü Masası Parçaları			
	IN6A: Merdivenlerin İç Yüzeyleri	Merdiven İç Astarı			
	IN7: Pencere Çatıları	Pencere Çevresi			
	IN8: Personel Bölmeleri	Güneşlik			
	IN9B: Katlanır Masalar	Masa alt yüzeyi Masanın Dikey Kenarları			
	IN11: Çöp Kutuları ve Küllükler	Çöp Kutuları Küllükler			
	IN12A: Hava Kanalları - İç Yüzeyler	Hava Kanallarının İç Yüzeyi			
	IN12B: Hava Kanalları - Dış Yüzeyler	Hava Kanallarının Dış Yüzeyi			
	IN14: Yolcu Bilgilendirme Cihazları	Bilgi Ekranları			
	F5: Yatak ve Çekyatlar Alt Yüzeyleri	Yatak ve Çekyatlar			

Tablo 6.13. (Devam) Raylı araç parçalarının gereksinim setlerine göre belirlenen kullanım alanları, gereksinim setlerine göre MARHE sınır değerleri ve MARHE değerlerine göre zararlılık seviyeleri [202]

Gereksinim Setlerine Göre Spesifik Kullanım Alanları			HL1	HL2	HL3
R2	IN2: Sınırlı Yüzeyler	Yüzey Alanı 0,02 m ² 'den Düşük Parçalar	-		≤ 90
	IN9A: Masalar ve Lavabolar	Masalar Tuvalet Lavaboları			
	IN10: Kaplar	Su Kapları Hava Kapları			
R3	IN3A: Şeritler	Genişliği 200 mm'den Düşük Parçalar	-		
R7	IN6A: Merdivenlerin İç Yüzeyleri	Merdiven İç Astarı	-	≤ 90	≤ 60
	IN12C :Lokomotiflerdeki hava kanalları	kanalların dış ve iç yüzeyleri			
	EX1A: Kaporta Duvarları	Dikey Parçalar			
	EX1C: Muhafazaların Dış Yüzeyi	Kaportadaki Muhafazalar			
	EX3: Kaporta Alt Çerçevesi	Çerçeve Yapısının Dış Yüzeyleri			
	EX4: Dış Kanallar	Kanalların İç ve Dış Yüzeyleri			
	EX5: Dış Tasarım	Izgaralar Kanatlar Kaplama			
	EX6A: Kaplar	Su Kapları Hava Kapları			
	EX7: Merdivenlerin Dış Yüzeyi	Geçiş Yollarının Dış Zarı			
R10*	IN1C: İç Yatay Yukarı Bakan Yüzeyler	Kanatlar Kutular Kapotlar Panjurlar	-		
	IN15: Zemin Kompozitleri	Zemin Kompozitleri			
R17	EX1B: Kabin Muhafazı - Dış Yüzeyler	Trenin Ön Tarafı İle Kabin Bölmesi Arasında Kalan Bölümlerde Kullanılan Muhafazalar	-	≤ 90	≤ 60
* Isı Akısı: 25 kW/m ²					

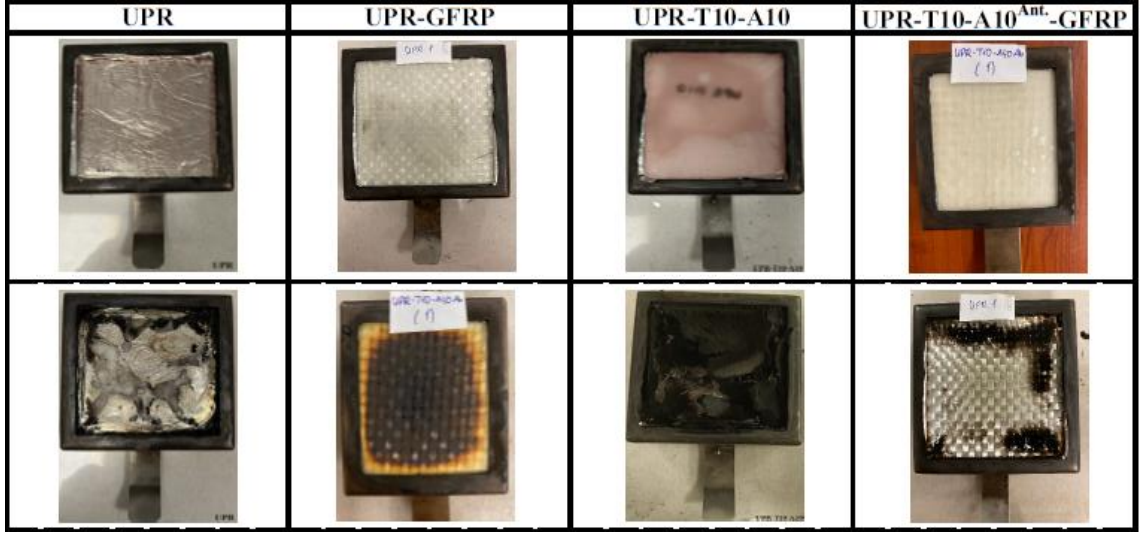
UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP; raylı araçların R1, R7 ve R17 gereksinim setleri ve bu setler altındaki ürün grupları için HL1 zararlılık seviyesi gerektiren kompozit parçaların yerini alabilir. Bu kompozit parçalar; ayrıca raylı araçların R2 gereksinim seti ve bu set altındaki ürün grupları için HL1 ve HL2 zararlılık seviyesi gerektiren kompozit parçaların yerini alabilir. Ek olarak; bu kompozit parçalar, R3 ve R10 gereksinim setleri ve bu setler altındaki ürün grupları için HL1, HL2 ve HL3 zararlılık seviyesi gerektiren kompozit parçaların yerini alabilir. Ayrıca; kompozit malzemelerin kalınlıkları arttıkça MARHE değerleri düşebilir.

Endüstride; EN 45545-2 standardına uygun üretilen kompozit malzemeler, jelkot “gelcoat” ve doymamış polyester reçine ve cam elyaflardan oluşmaktadır. Jelkotlar, alev geciktirici katkı malzemeleri, UPR, reoloji ajanları/katkıları, pigmentler, köpük kesici ajanlar ve yüzey düzgünlüğü sağlayan ajanlar içeren ürünlerdir. Jelkot, GFRP kompozit malzemelerin yüzeyinde yer almaktadır. Konik kalorimetre testlerinde ısı akısı bu yüzeye uygulanmaktadır. Jelkot, yüksek derecede kömürleşerek alevin iç kısımlara ilerlemesini engellemektedir; MARHE değerleri böylece daha düşük çıkmaktadır [203-204].

Tablo 6.12 tekrar incelendiğinde UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemelerinin UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerine kıyasla çok düşük duman salınımı sergilediği görülmektedir. Bu durum, cam elyafların yüzeye çok yakın olması (Görsel 6.9) ve yanma sırasında delaminasyon (tabaka ayrışması) gerçekleşmemesinden dolayı ortalama ısı salınım hızının (AHRR) çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 12 tekrar incelendiğinde:

- AHRR; UPR, UPR-GFRP, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP için sırasıyla 192,7, 23,0, 126,1 ve 18,9 kW/m²’dir.
- SEA (ortalama sönümlleme alanı) ise UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçineleri için sırasıyla 915,2 ve 1035,6 m²/kg iken UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP için ölçülememiştir.
- CO₂ derişimi; UPR, UPR-GFRP, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP için sırasıyla 2,0, 1,4, 1,2 ve 1,6 kg/kg’dır.

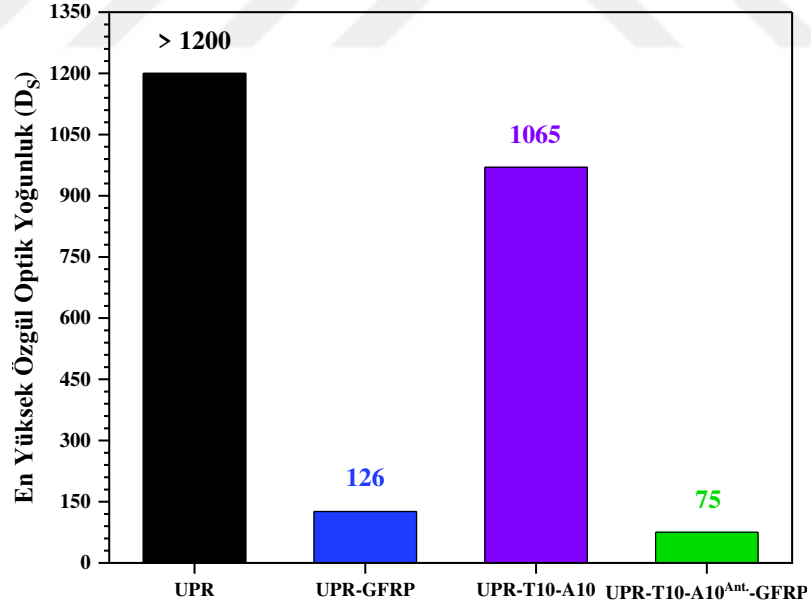
Literatürde birçok çalışma gerçekleştirilerek detaylı olarak verildiği üzere; GFRP bu kompozit malzemelerin ortalama ısı salınım hızı (AHRR)-ortalama sönümlleme alanı (SEA) eğrileri neredeyse lineer bir doğru (R=0,9) şeklindedir. Bu kompozit malzemelerin ölçülen CO₂ derişimi de 1-2 kg/kg arasında değişmektedir [6]. Görsel 6.9 incelendiğinde, alevin kompozit malzeme üzerinde yayılamadığı ve buna bağlı olarak bazı bölgelerin alev almadığı anlaşılmaktadır. UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozitleri için ortalama sönümlleme alanı (SEA) bu yüzden ölçülememiş olabilir. Şekil E.1.41-E.1.42’de kompozitlerin maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınımı eğrileri verilmektedir.



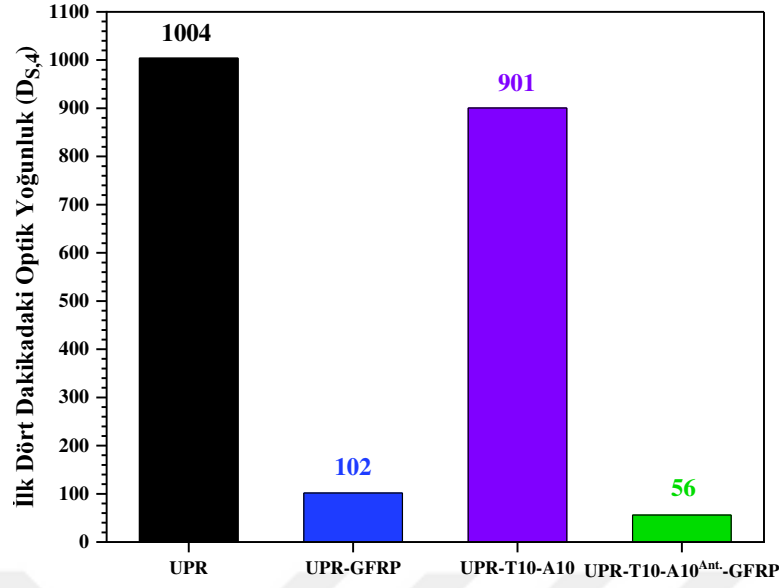
Görsel 6.9. GFRP kompozit malzemelerin konik kalorimetre testi öncesi ve sonrası görüntüleri

6.3.3.4. Duman yoğunlukları

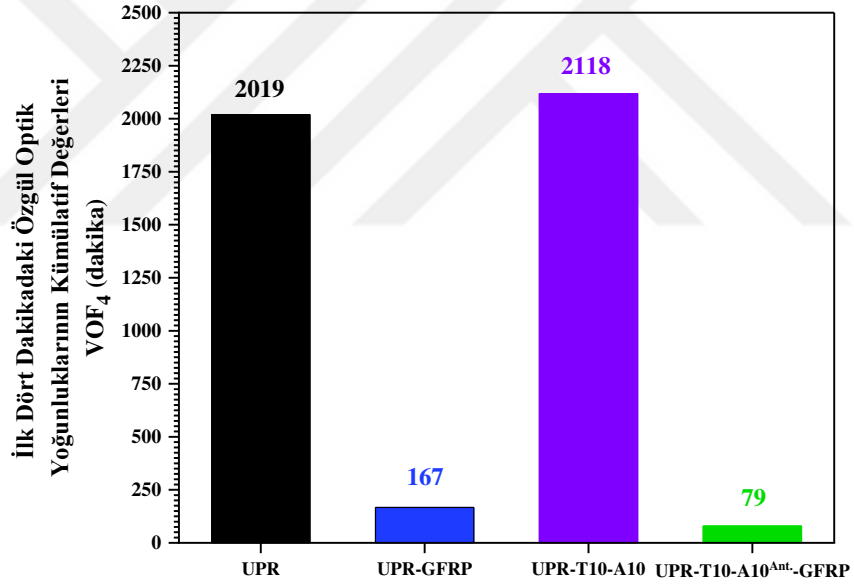
Şekil 6.39-6.41’de GFRP kompozit malzemelerin belirlenen duman yoğunluğu değerleri verilmektedir.



Şekil 6.39. GFRP kompozit malzemelerin en yüksek optik yoğunlukları



Şekil 6.40. GFRP kompozit malzemelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunlukları



Şekil 6.41. GFRP kompozit malzemelerin ilk dört dakikadaki optik yoğunluklarının kümülatif değerleri

Şekil 6.39'a göre; UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri için ölçülen en yüksek optik yoğunluk (D_s) değerleri UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerin D_s değerlerine göre çok daha düşüktür. Literatürde; cam elyafların kompozit malzemede dikey olarak konumlandığında termoset reçinenin yanması zorlaşmaktadır. [46]. GFRP kompozit malzemelerin en yüksek optik yoğunluk değerleri ile konik kalorimetreye ölçülen toplam duman salınımı (TSP) verileri birbirini desteklemektedir.

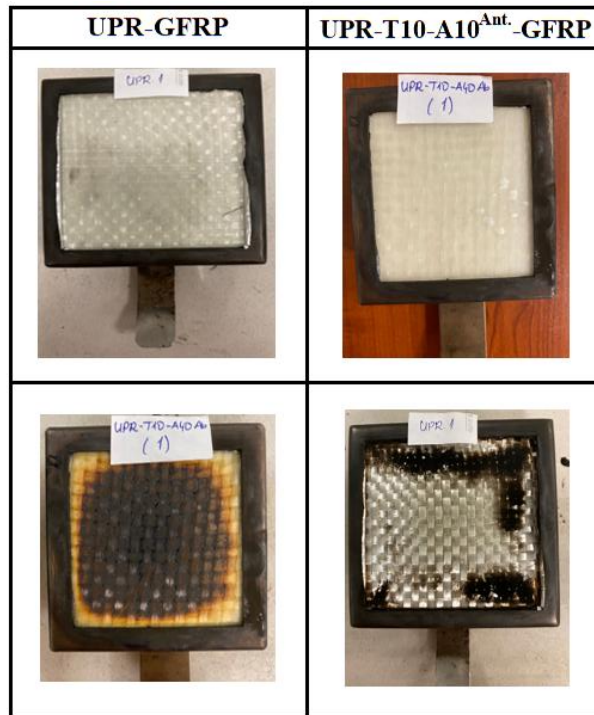
UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesi, TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerini içerdiğinden dolayı hem UPR-T10-A10 termoset reçinelere göre hem de UPR-GFRP kompozit malzemesine göre daha düşük D_s sergilemiştir. Literatürde; D_s değerleri aşağıdaki kriterlere göre değerlendirilmektedir [89].

- Eğer; $D_s \leq 50$ ise duman çıkışı normal düzeydedir.
- Eğer; $100 \leq D_s \leq 300$ ise duman çıkışı yoğundur.
- Eğer; $D_s \geq 400$ ise duman çıkışı çok yoğundur.

Bu sınıflandırma kriterlerine göre: termoset reçinelerin duman çıkışı çok yoğundur. UPR-GFRP kompozit malzemesinin duman çıkışı yoğunken UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesinin duman çıkışı nispeten normal düzeydedir.

Şekil 6.40'a göre UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerine göre sırasıyla yaklaşık 10 kat ve 14 kat daha düşük $D_{s,4}$ (duman üretim hızı) sergilemiştir.

VOF₄ ve D_s birbiriyle ilişkili olduğundan dolayı D_s düştükçe VOF₄ de düşmüştür. Şekil 6.41'e göre; UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri, UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçinelerine göre sırasıyla yaklaşık 12 ve 27 kat daha düşük VOF₄ sergilemiştir. Görsel 6.10'da GFRP kompozit malzemelerin duman yoğunluğu öncesi ve sonrası görüntüleri verilmektedir.



Görsel 6.10. GFRP kompozit malzemelerin duman yoğunluğu testi öncesi ve sonrası görüntüleri

Tablo 6.14'te GFRP kompozit malzemelerin duman yoğunluğu testiyle belirlenen verileri (D_s , $D_{s,4}$, VOF_4) dikkate alınarak EN 45545-2 standardına göre dahil olabileceği gereksinim setleri, kullanım alanları ve zararlılık seviyeleri verilmektedir.

Tablo 6.14. Raylı araç parçalarının gereksinim setlerine göre belirlenen kullanım alanları, gereksinim setlerine göre duman yoğunluğu verileri ($D_{s,4}$, VOF_4 , D_s) sınır değerleri ve zararlılık seviyeleri [202]

Gereksinim Seti ve Spesifik Kullanım Alanları			Veriler	HL1	HL2	HL3
R3*	IN3A: Şeritler	Genişliği 200 mm'den Düşük Parçalar	$D_{s,4}$ (-)	-	≤ 480	≤ 240
			VOF_4 (dk)	-	≤ 960	≤ 480
R5	IN13: Hava Filtreleri	Hava Filtreleri Parçaları	D_s (-)	≤ 300	≤ 250	≤ 200
R7*	IN6A: Merdivenlerin İç Yüzeyleri	Merdiven İç Astarı	D_s (-)	-	≤ 600	≤ 300
	IN12C :Lokomotiflerdeki hava kanalları	Kanalların İç-Dış Yüzeyleri				
	EX1A: Kaporta Duvarları	Dikey Parçalar				
	EX1C: Muhafazaların Dış Yüzeyi	Kaportadaki Muhafazalar				
	EX3: Kaporta Alt Çerçevesi	Çerçeve Yapısının Dış Yüzeyleri				
	EX4: Dış Kanallar	Kanalların İç ve Dış Yüzeyleri				
	EX5: Dış Tasarım	Izgaralar Kanatlar Kaplamlar				
	EX6A: Kaplar	Su Kapları Hava Kapları				
	EX7: Merdivenlerin Dış Yüzeyi	Geçiş Yollarının Dış Zarı				
R8	EX2: Dış Gövde Çatısı	Vagonun Dış Çatı Bileşenleri	D_s (-)	-	≤ 600	≤ 300
	EX6B: Çatıya Monte Edilmiş Kaplar	Su, Hava Depolarının Dış Yüzeyleri				
R10	IN1C: İç Yatay Yukarı Bakan Yüzeyler	Kanatlar Kutular Kapotlar Panjurlar	D_s (-)	≤ 600	≤ 300	≤ 150
	IN15: Zemin Kompozitleri	Zemin Kompozitleri				
R17*	EX1B: Kabin Muhafazı - Dış Yüzeyler	Trenin Ön Tarafıyla Kabin Bölmesi Arasında Kalan Bölümelerde Kullanılan Muhafazalar	D_s (-)	-	≤ 600	≤ 300

*Isı Akısı: 50 kW/m²

UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri raylı araçların R3, R7 gereksinim setlerine göre HL1 zararlılık seviyesi gerektiren alanlarında kullanılabilir. Bu kompozit malzemeler; ayrıca raylı araçların R5, R8, R10 ve R17 gereksinim setlerine göre HL1, HL2 ve HL3 zararlılık seviyesi gerektiren alanlarında kullanılabilir.

7. GENEL SONUÇLAR

- İlk olarak doymamış polyester makromolekülleri sentezlenerek kimyasal yapıları, sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksleri belirlenerek literatürde verilen bilgilerle doğrulanmış ve makromoleküllerin başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
- Makromoleküller ve stiren monomeri ağırlıkça 65:35 oranında karıştırılarak UPR üretilmiştir. UPR termoset matrisi ile TEP, DPK, ATH alev geciktirici katkı malzemeleri farklı oranlarda karıştırılarak yanma dayanımı yüksek termoset matrisler hazırlanmıştır. TEP ilavesiyle yoğunluk ve viskozite düşerken DPK ilavesiyle viskozite düşmüş ancak yoğunluk artmıştır. Bu alev geciktirici katkı malzemeleri serbest boşluk hacmini artırarak viskozitenin düşmesine neden olmuştur. Termoset matrislerin yoğunluğu ise içerdikleri kimyasalların yoğunluğuna bağlı olarak değişmiştir. TEP ve DPK molekül yapılarındaki P-O-C grupları ile kobalt oktoat (Co^{+2}) arasındaki etkileşim maksimum pik sıcaklığını düşmesi ve pik süresinin uzamasıyla sonuçlanmıştır. ATH ilavesiyle iç sürtünme artmış ve dolayısı ile viskozite artmıştır. ATH endotermik tepkimeleri dolayısıyla ısı tüketerek maksimum pik sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Pik süresi ise nazaran değişmiştir.
- Gözlemlenen FTIR spektrumlarına göre alev geciktirici katkı malzemeleri UPR termoset matrisinin yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.
- TEP ve DPK alev geciktirici katkı malzemeleri yapılarındaki P-O-C gruplarından dolayı plastikleştirici “*plasticiser*” etki sergileyerek termoset matrislerin esnekleşmesine sebep olmuştur. TEP ve DPK ilavesiyle segmentler daha kolay hareket etmeye başladığı için camsı geçiş sıcaklığı, çapraz bağ yoğunluğu, eğilme dayanımı, eğilme modülü, sertlik, çekme modülü, yük altında eğilme sıcaklığının düşmüştür. Ek olarak; artan esneklik sebebiyle uzama (eğilme) ve kopmada uzama (çekme) sürekli olarak artmıştır. Son olarak ise çekme dayanımı ve darbe dayanımı artan esneklik sebebiyle önce artmıştır ancak çapraz bağ yoğunluğunun azalması sebebiyle sonra düşmüştür. UPR-T10-A5, UPR-T15 termoset matrisine göre daha iyi mekanik özellikler sergilemiştir. ATH, rijit partikülleri sebebiyle eğilme dayanımını, eğilme modülünü, sertliği, çekme dayanımını, çekme modülünü, yük altında eğilme sıcaklığını artırmıştır; uzama (eğilme) ve kopmada uzamayı (çekme) da düşürmüştür.
- UPR termoset matrisinin termal ayrışması tamamen gerçekleşmiş ve 800 °C’de kalıntıya rastlanmamıştır. TEP ve DPK alev geciktirici katkı malzemeleri % 15 iken

kalıntı miktarları sırasıyla % 1,7 ve % 0,9 ölçülmüştür. Bu durum, bu alev geciktirici katkı malzemelerinin kondens fazdaki etkinliğinin yok denecek kadar zayıf olduğunu göstermektedir. ATH ilavesiyle kalıntı miktarı Al_2O_3 fazının oluşması sebebiyle artmıştır. UPR-T10-A15 termoset matrisinin 800 °C'deki kalıntı miktarı % 12,3 ölçülmüştür. TEP için 800 °C'de kalıntıya rastlanmazken ATH için 800 °C'deki kalıntı miktarıysa % 64,1 bulunmuştur. Yükselen gazlar TGA-FTIR analizleriyle incelendiğinde; UPR termoset matrisinin ayrışmasıyla C-H, C=O ve C-O gruplarına ait pikler gözlemlenmiştir. Yani UPR termoset matrisinin ayrışmasıyla çeşitli hidrokarbonlar ve aromatik bileşikler form bulmuştur. Ayrıca; CO ve CO₂ pikleri de gözlemlenmiştir. TEP, ayrıştığında ise gaz fazda etkin olan PO, P-O ve P-O-P gruplarına ait pikler gözlemlenmiştir. ATH ilavesiyle CO₂ ve CO pikleri birbirine yaklaşmış ama diğer piklerin yeri değişmemiştir.

- TEP ve DPK alev geciktirici katkı malzemeleri gaz fazda etkinlik sergilemişlerdir. TEP, kondens fazda çok zayıf bir etkinlik sergilediğinden dolayı en yüksek LOI değeri TEP miktarı ağırlıkça % 10 iken 23,0'tür. TEP miktarca daha fazla kullanıldığında ise LOI değişmemiştir. Yine aynı sebepten dolayı yani kondens fazda etkinlik olmadığından dolayı kömürleşme olmamıştır. Bu durum, termoset matrisin UL-94 dikey yakma testi sırasında tamamen yanarak NR olarak derecelendirilmesiyle sonuçlanmıştır. Ek olarak; DPK arttıkça LOI değeri artmıştır ancak en yüksek LOI değeri DPK oranı ağırlıkça % 15 iken 21,5 ölçülmüştür. TEP ve ATH birlikte kullanıldığında LOI artmıştır. UPR-10-A5 ve UPR-T15 için LOI değerleri sırasıyla 25,7 ve 23,0 ölçülmüştür. ATH miktarı arttıkça LOI hafifçe artmıştır. UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 için LOI değerleri sırasıyla 26,3 ve 27,2'dir. UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset matrisleri sırasıyla NR, V0 ve V0 olarak derecelendirilmiştir. Yanma özellikleri ayrıca konik kalorimetre ve duman yoğunluğu testleriyle incelenmiştir. Konik kalorimetre ve duman yoğunluğu test sonuçları; TEP alev geciktirici katkı malzemesinin duman baskılayıcı herhangi bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir. TEP ilavesiyle, maksimum pik ısı salınım hızı, toplam ısı salınımı düşerken duman üretimi artmıştır. UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 için duman salınımı oranları nerdeyse aynıken CO derişimi UPR-T15>UPR-T10>UPR-T5>UPR şeklindedir. TEP gaz fazda etkin davranarak yanmanın eksik gerçekleşmesini sağlamıştır. ATH endotermik tepkimeleri sebebiyle tutuşma süresini uzatmış ve toplam ısı salınım hızını düşürmüştür.

- UPR-T15 ile UPR-T10-A5 için maksimum ısı salınım hızı ve duman üretimi hemen hemen aynıdır. Ancak; ATH miktarı arttıkça bu değerler düşmüştür. ATH hem kondens hem gaz fazda etkinlik sergilediği için duman baskılayıcı davranmıştır.
- UPR, UPR-T10 ve UPR-T10-A10 termoset matrisleri için elde edilen kalıntıların yüzeyleri SEM analizleriyle incelenmiştir. UPR ve UPR-T10 termoset matrisleri için yüzeyde kararlı ve kömürleşmiş herhangi bir tabaka gözlemlenememiştir. UPR-T10-A10 termoset matrisi içinde yüzeyde Al_2O_3 fazı gözlemlenmiştir.
- UPR-T10-A10^{Ant.} termoset reçinesi UPR-T10-A10 termoset reçinesine göre ağırlıkça % 0,2 antimikrobiyal toz içermektedir. Bu denli düşük bir oran kullanılmasına rağmen UPR-T10-A10^{Ant.} reçinesi E. Coli bakterilerinin tamamen yok olmasına ve S. Aureus bakterisinin ise büyük oranda yok olmasına sebep olmuştur.
- Tablo 7.1'e göre; UPR ile Palatal P 69-02, Palatal® P 4-01, Synolite™ 2155-N-1 ticari ürünleri özellikleri bakımından birbirine çok yakındır. Ayrıca; UPR-T10-A10 ile Aropol™ F 207 TPB ve Polipol™ 3876 ticari ürünlerinin fiziksel ve yanma özellikleri benzerdir. UPR ve UPR-T10-A10 reçineleri endüstriyel uygulamalarda bu ticari ürünlerin yerini alabilecek niteliktedir.

Tablo 7.1. UPR ve UPR-T10-A10 termoset matrislerinin ve ticari ürünlerin özellikleri

ÖZELLİKLER	UPR*	UPR-T10-A10*	Palatal P 69-02**	Palatal® P 4-01***	Aropol™ F 207 TPB****	Polipol™ 3876*****	Synolite™ 2155-N-1*****
Asit Değeri (mg _{KOH} /g _{Reçine})	22	-	20	31	20	16	27
Katı Madde İçeriği (%)	65	-	68	64	61	61	62
Viskozite (cp)	550	400	700	575	230	330	275
Max. Pik Sıcaklığı (°C)	185	140	165	145	140	-	195
Pik Süresi (dk)	25	40	25	26	45	-	11
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	102	78	125	93	-	-	-
Eğilme Dayanımı (MPa)	130	50	120	110	120	105	120
Eğilme Modülü (MPa)	4000	1500	3700	4300	3700	3000	4000
Uzama (%)	4	6	4	3	4	4	2
Sertlik (Shore D)	87	81	-	-	-	-	47
Sertlik (Barcol)	-	-	-	-	45	42	-
Çekme Dayanımı (MPa)	55	30	75	70	55	55	60
Çekme Modülü (MPa)	3350	1100	3800	4300	3600	2800	-
Kopmada Uzama (%)	2	5	3	2	3	3	-
Darbe Dayanımı (kJ/m ²)	8	5	12	10	-	9	10
Yük Altında Eğilme (°C)	70	43	90	63	75	67	110
Oksijen İndeksi [(O ₂)/(O ₂ +N ₂)]	19	27	-	-	24	28	-

* Bu tez çalışmasında hazırlanmıştır

**Filament sarma ile üretilen GFRP kompozit malzemeler için geliştirilen doymamış polyester reçinedir

***Reçine transfer kaplama ve vakum infüzyon ile üretilen GFRP kompozit malzemeler için geliştirilen doymamış polyester reçinedir

****El yatırması ve püskürtme ile üretilen GFRP kompozit malzemeler için geliştirilen doymamış polyester reçinedir

*****Reçine transfer kaplama ve infüzyon ile üretilen GFRP kompozit malzemeler için geliştirilen doymamış polyester reçinedir

*****Pultrüzyon ile üretilen GFRP kompozit malzemeler için geliştirilen doymamış polyester reçinedir

- UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant}-GFRP kompozit malzemeleri; cam elyaflar, UPR ve UPR-T10-A10 termoset reçineleri kullanılarak vakum infüzyon ile üretilmiştir. Cam elyaf takviyesiyle kompozit malzemelerin yoğunlukları hem reçinelerin hem de E-cam elyafların yoğunluğuna bağlı olarak sırasıyla 1,45 ve 1,65 g/cm³ ölçülmüştür.
- Cam elyaf takviyesiyle depolama modülü, eğilme dayanımı, eğilme modülü, sertlik ve darbe dayanımı artarken uzama (eğilme) düşmüştür. Bu sonuçlar; uygulanan yükün matris-elyaf arayüzeyinden elyaflara aktarıldığını kanıtlamaktadır. Cam elyaf takviyesi ile kayıp modülü ve depolama modülü eğrilerinden belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları artarken sönümlleme faktörü eğrilerinden belirlenen camsı geçiş sıcaklıklarında değişim gözlemlenmemiştir. UPR ve UPR-GFRP için camsı geçiş sıcaklığı aynıdır. Literatürde bildirildiği üzere sönümlleme faktörü eğrisi kullanılarak belirlenen camsı geçiş sıcaklığı işlenmiş cam elyaf formu ve miktarına bağlı değildir.
- UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant}-GFRP kompozit malzemeleri, ağırlıkça yaklaşık % 20 elyaf içermektedir. Bu yüzden; UPR ve UPR-T10-A10 termoset matrislerine göre daha yüksek LOI sergilemiştir ancak yanma sırasında cam elyaflar birer mum fitili gibi davrandıklarından dolayı yanma tamamen engellenememiştir. Kompozit malzemeler, vakum infüzyon yöntemi kullanılarak hazırlandığı için 1 mm kalınlıktadır. Bu sebeple; UL-94 standardına göre gerçekleştirilen dikey yakma testinde başarısız olarak NR olarak derecelendirilmiştir. Kompozit malzemeler, ayrıca UL-94 standardına göre yatay yakma testiyle incelenmiş ve HB olarak derecelendirilmiştir. Tutuşma gerçekleşmediği için yanma hızları ölçülememiştir. Bu kompozit malzemelerin yanma davranışları konik kalorimetreyle incelendiğinde tutuşma süresi, maksimum pik ısı salınım hızı ve toplam ısı salınım hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Literatürde ayrıntılı olarak araştırıldığı ve bildirildiği üzere numune kalınlığı düştükçe bu değerler de düşmektedir.
- Ek olarak; cam elyafların varlığı da bu değerlerin düşmesine sebep olmuştur. Konik kalorimetre test sonuçlarına göre MARHE ve duman salınımı değerleri de düşmüştür. Duman yoğunluğu testi ile elde edilen veriler bu sonuçları desteklemiştir.
- Tablo 7.2'ye göre; UPR-GFRP kompozit malzemesi, ağırlıkça daha düşük miktarda cam elyaf içermesine rağmen ticari kompozit malzemelere göre daha üstün özellikler sergilemiştir. UPR-T10-A10^{Ant}-GFRP kompozit malzemesi, bu ticari ürünlere göre bir hayli düşük cam elyaf içerdiği için daha düşük mekanik özellikler sergilemiştir.

Tablo 7.2. UPR-GFRP, UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP ve ticari kompozit malzemelerin eğilme özellikleri

GFRP Malzemeler	Cam Elyaf Oranı (Ağırlıkça)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (GPa)	Uzama (%)
UPR-GFRP	20,4	202,3 ± 10,6	14,2 ± 1,1	1,6 ± 0,1
UPR-T10-A10 ^{Ant.} -GFRP	18,2	142,3 ± 4,5	10,5 ± 0,6	1,5 ± 0,1
Firestop 8175-W-1*	25,0	185,9 ± 8,6	-	1,1
Firestop S 570*	30,0	180,0	8,4	-

*EN 45545-2 sertifikalı ticari ürünler

Bu çalışmanın en önemli sonucu olarak UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemeleri EN 45545-2 standardına uygun olarak R10 gereksinim setine göre IN1C ve IN15 spesifik kullanım alanları olmak üzere raylı araçların kanatları, kutuları, kaputları, panjurları ve zemin kompozitleri olarak kullanılabilir (Tablo 7.3).

Tablo 7.3. UPR-GFRP ve UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemelerinin uygun olduğu gereksinim setleri, gereksinim setlerine göre kullanım alanları ve karşıladığı zararlılık seviyeleri

Gereksinim Setlerine Göre Spesifik Kullanım Bölgeleri			Parametreler	HL1	HL2	HL3
R10*	IN1C: İç Yatay Yukarı Bakan Yüzeyler	Kanatlar	MARHE (kW/m ²)	-	-	-
		Kutular				
		Kaputlar				
		Panjurlar				
	IN15: Zemin Kompozitleri	Zemin Kompozitleri	D _S (-)	≤ 600	≤ 300	≤ 150

*Isı Akısı: 25 kW/m²

KAYNAKÇA

- [1] Bagherpour, S. (2012). Fibre Reinforced Polyester Composites. *Polyester*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/48697>
- [2] Prashanth, S., Subbaya K. M., Nithin K. & Sachhidananda, S. (2017). Fiber Reinforced Composites—A Review. *Journal of Material Science & Engineering*, 06(03). <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000341>
- [3] Rubino, F., Nisticò, A., Tucci, F., & Carlone, P. (2020). Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.3390/jmse8010026>
- [4] Komus, A., & Beley, N. (2018). Composite Applications for Ground Transportation. P. W. R. Beaumont & C. H. Zweben (Ed.), *Comprehensive Composite Materials II* (ss. 420-438). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09950-1>
- [5] Saeedi, A., Motavalli, M., & Shahverdi, M. (2024). Recent advancements in the applications of fiber-reinforced polymer structures in railway industry—A review. *Polymer Composites*, 45(1), 77-97. <https://doi.org/10.1002/pc.27817>
- [6] Mouritz, A. P., Mathys, Z., & Gibson, A. G. (2006). Heat release of polymer composites in fire. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(7), 1040-1054. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.030>
- [7] Jones, F. R. (2017). Unsaturated Polyester Resins. M. Gilbert (Ed.), *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)* (ss. 743-772). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00026-8>
- [8] Aurer, J. H., & Kasper, A. (2003). *Unsaturated Polyester Resins: Polymers with Unlimited Possibilities*. Verlag Moderne Industrie.
- [9] Kandelbauer, A., Tondi, G., Zaske, O. C., & Goodman, S. H. (2014). 6—Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters. H. Dodiuk & S. H. Goodman (Ed.), *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)* (ss. 111-172). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00006-3>
- [10] Bogner, B. R., Breitigam, W. V., Woodward, M., & Forsdyke, K. L. (2000). Thermoset resins for pultrusion. T. F. Starr (Ed.), *Pultrusion for Engineers* (ss. 97-174). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781855738881.97>
- [11] Stevens, M. P., & Gardner, J. D. (1965). Reduction in Processing Time of Unsaturated Polyesters. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 4(1), 67-71. <https://doi.org/10.1021/i260013a016>
- [12] Fink, J. K. (2018). 1—Unsaturated Polyester Resins. J. K. Fink (Ed.), *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third Edition)* (ss. 1-69). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814509-8.00001-4>

- [13] Varma, I. K., & Gupta, V. B. (2000). Thermosetting Resin—Properties. A. Kelly & C. Zweben (Ed.), *Comprehensive Composite Materials* (ss. 1-56). <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00177-7>
- [14] Athawale, A. A., & Pandit, J. A. (2019). Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges. Thomas, M. Hosur, & C. J. Chirayil (Ed.), *Unsaturated Polyester Resins* (ss. 1-42). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00001-6>
- [15] Naqvi, S. Z., Ramkumar, J., & Kar, K. K. (2022). 12—Fly ash/glass fiber/carbon fiber-reinforced thermoset composites. K. K. Kar (Ed.), *Handbook of Fly Ash* (ss. 373-400). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817686-3.00023-2>
- [16] Malik, M., Choudhary, V., & Varma, I. K. (2000). Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 40(2-3), 139-165. <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>
- [17] Yang, Y.-S. (1996). Viscosities of unsaturated polyester resins: Combining effects of prepolymer structure, resin composition, and temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(13), 2387-2395. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960627\)60:13<2387::AID-APP10>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960627)60:13<2387::AID-APP10>3.0.CO;2-2)
- [18] Pandiyan K., R. R., & Neogi, S. (2013). Influence of curing agents on gelation and exotherm behaviour of an unsaturated polyester resin. *Bulletin of Materials Science*, 36(7), 1217-1224. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0591-8>
- [19] Pepper, T. (2001). *Polyester Resins* <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003363>
- [20] Weatherhead, R. G. (1980). Polyester Resins. R. G. Weatherhead (Ed.), *FRP Technology: Fibre Reinforced Resin Systems* (ss. 139-203). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8721-0_9
- [21] Stuck, M., Krenz, I., Schulze Kökelsum, B., Boye, S., Voit, B., & Lorenz, R. (2021). Improving glass transition temperature of unsaturated polyester thermosets: Conventional unsaturated polyester resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(6), 49825. <https://doi.org/10.1002/app.49825>
- [22] Sanchez, E. M. S., Zavaglia, C. A. C., & Felisberti, M. I. (2000). Unsaturated polyester resins: Influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. *Polymer*, 41(2), 765-769. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00184-6)
- [23] Song, D., & Gupta, R. K. (2012). The use of thermosets in the building and construction industry. Q. Guo (Ed.), *Thermosets* (ss. 165-188). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.2.165>
- [24] Zhou, J., Xu, M., Zhang, X., Leng, Y., He, Y., & Li, B. (2019). Preparation of highly efficient flame retardant unsaturated polyester resin by exerting the fire-resistant effect in gaseous and condensed phase simultaneously. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(7), 1684-1695. <https://doi.org/10.1002/pat.4599>

- [25] Guckert, S. L. L. D. J. & D. J. Guckert, S. L. Lovasic and R. F. Parry. Fibers and Fabrics, *Handbook of Building Materials for Fire Protection*.
- [26] Tibiletti, L., Ferry, L., Longuet, C., Mas, A., Robin, J.-J., & Lopez-Cuesta, J.-M. (2012). Thermal degradation and fire behavior of thermoset resins modified with phosphorus containing styrene. *Polymer Degradation and Stability*, 97(12), 2602-2610. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.032>
- [27] Le Bras, M., Price, D., & Bourbigot, S. (2004). Smoke Development and Suppression. *Plastics Flammability Handbook* (ss. 189-205). Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. <https://doi.org/10.3139/9783446436695.007>
- [28] Li, Z., Fu, T., Lu, J.-H., He, J.-H., Li, W.-D., Liu, B.-W., Chen, L., & Wang, Y.-Z. (2022). Ultra-high fire-safety unsaturated polyesters enabled by self-assembled micro/nano rod from Schiff base, diphenylphosphinyl group and nickel (II) metal. *Composites Part B: Engineering*, 242, 110032. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110032>
- [29] Scott Bader Company Ltd (2002). Crystic: Composite Handbook
- [30] Goto, M. (2009). Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 500-507. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.011>
- [31] Patel. (2018). *Fumaric Acid Modified Polyester Resin*. Lambert Academic Publishing.
- [32] Middleton, B. (2016). 3 - Composites: Manufacture and Application. V. Goodship, B. Middleton, & R. Cherrington (Ed.), *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality* (ss. 53-101). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-34061-8.00003-X>
- [33] Ramakrishna, S., & Huang, Z. M. (2003). Biocomposites. Milne, I., Ritchie, R. O., & Karihaloo, B. (Ed.), *Comprehensive Structural Integrity* (ss. 215-296). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043749-4/09064-9>
- [34] Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., & Kamble, R. R. (2014). Polymer Synthesis and Processing. S. G. Kumbar, C. T. Laurencin, & M. Deng (Ed.), *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (ss. 1-31). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396983-5.00001-6>
- [35] ISO 2535: Plastics — Unsaturated-polyester resins — Measurement of gel time at ambient temperature (2001). International Organization for Standardization.
- [36] Halley, P. J. (2012). Rheology of thermosets: The use of chemorheology to characterise and model thermoset flow behaviour. Q. Guo (Ed.), *Thermosets* (ss. 92-117). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.1.92>
- [37] Park, S.-J., & Seo, M.-K. (2011). Element and Processing. Park, S.-J. & Seo, M.-K. (Ed.), *Interface Science and Technology* (C. 18, ss. 431-499). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2>

- [38] Quanjin, M., Rejab, M. R. M., Idris, M. S., Zhang, B., & Kumar, N. M. (2019). Filament Winding Technique: SWOT Analysis and Applied Favorable Factors. *SCIREA Journal of Mechanical Engineering*, 2(1), 15-25.
- [39] Shuvo, H., Rahman, Z., Saha, M. Z. & Hossain, A. (2024). Composite materials from synthetic and natural sources: Fabrication techniques and applications. S. Hashmi (Ed.), *Comprehensive Materials Processing (Second Edition)* (ss. 303-328). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96020-5.00171-0>
- [40] Polynt Composites (2015). Composites Applications Guide
- [41] Budai, Z., Sulyok, Z., & Vargha, V. (2012). Glass-fibre reinforced composite materials based on unsaturated polyester resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1533-1544. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2069-5>
- [42] Sathishkumar, T., Satheeshkumar, S., & Naveen, J. (2014). Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(13), 1258-1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>
- [43] Zhang, S., Chu, F., Xu, Z., Zhou, Y., Hu, W., & Hu, Y. (2021). Interfacial flame retardant unsaturated polyester composites with simultaneously improved fire safety and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131313>
- [44] Krishnan, L., Kandola, B. K., & Ebdon, J. R. (2021). The Effects of Some Phosphorus-Containing Fire Retardants on the Properties of Glass Fibre-Reinforced Composite Laminates Made from Blends of Unsaturated Polyester and Phenolic Resins. *Journal of Composites Science*, 5(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/jcs5100258>
- [45] Brown, J. R., & Mathys, Z. (1997). Reinforcement and matrix effects on the combustion properties of glass reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28(7), 675-681. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00018-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00018-3)
- [46] Manley, T. R., & Sidebotham, S. (1977). Flammability and smoke measurements on glass reinforced polyester resins. *Fire Safety Journal*, 1(2), 97-100. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(77\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0379-7112(77)90012-1)
- [47] Silvergleit, M., Morris, J. G., & Larosa, C. N. (1978). Flammability characteristics of fiber reinforced organic matrix composites. *Polymer Engineering & Science*, 18(2), 97-106. <https://doi.org/10.1002/pen.760180207>
- [48] Bedford Reinforced Plastics. <https://bedfordreinforced.com/10-top-uses-for-frp-grating/>
- [49] Lyons, A. (2006). Glass-fibre reinforced plastics, cement and gypsum. Lyons, A. (Ed.), *Materials for Architects and Builders (Third Edition)* (ss. 292-301). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-075066940-5/50038-1>

- [50] Brooks, R. (2000). Composites in Automotive Applications: Design. A. Kelly & C. Zweben (Ed.), *Comprehensive Composite Materials* (ss. 341-363). <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00120-0>
- [51] Anderson, T. F., & Messick, V. B. (1980). Vinyl Ester Resins. G. Pritchard (Ed.), *Developments in Reinforced Plastics—1: Resin Matrix Aspects* (ss. 29-58). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8724-1_2
- [52] Searle, T. J., & Summerscales, J. (1999). 7—Review of the durability of marine laminates. G. Pritchard (Ed.), *Reinforced Plastics Durability* (ss. 219-266). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845694876.219>
- [53] Calabrese, L., Di Bella, G., & Fiore, V. (2016). Manufacture of marine composite sandwich structures. J. Graham-Jones & J. Summerscales (Ed.), *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites* (ss. 57-78). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00003-X>
- [54] Tang, J., Zhou, Z., Chen, H., Wang, S., & Gutiérrez, A. (2022). Research on the lightweight design of GFRP fabric pultrusion panels for railway vehicle. *Composite Structures*, 286, 115221. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115221>
- [55] Robinson, M. (2016). Application of Composites in Rail Vehicles. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03965-5>
- [56] Ray, S. S., & Banerjee, R. (2023). Techniques for structural and morphological characterization of polymer composites. S. S. Ray & R. Banerjee (Ed.), *Sustainable Polylactide-Based Composites* (ss. 69-107). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99640-2.00002-7>
- [57] Yadav, L. D. S. (2005). Proton Nuclear Magnetic Resonance (PMR or ¹H NMR) Spectroscopy. L. D. S. Yadav (Ed.), *Organic Spectroscopy* (ss. 133-194). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2575-4_5
- [58] Leonard, R. G., & Quigley, K. (2005). Adhesives and Sealants. P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (ss. 28-37). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00005-4>
- [59] Cheremisinoff, N. P. (1996). Chromatographic Techniques. N. P. Cheremisinoff (Ed.), *Polymer Characterization* (ss. 1-15). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-081551403-9.50003-0>
- [60] ISO 758: Liquid chemical products for industrial use—Determination of density at 20 degrees C. (1976).
- [61] Dabir S. Viswanath, Tushar K. Ghosh, Dasika H. L. Prasad, Nidamarty V.K. Dutt, & Kalipatnapu Y. Rani. (2007). *Viscosity of Liquids*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2>

- [62] Širok, B., Blagojević, B., & Bullen, P. (2008). Physical Characteristics of Mineral Wool Melts. B. Širok, B. Blagojević, & P. Bullen (Ed.), *Mineral Wool* (ss. 28-47). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845694456.28>
- [63] Crump, S. & Holmstrom, J. (2025). *Development of New Gel Timer for Thermosetting Resins and Gelcoats*.
- [64] Verma, G. (2023). Characterization techniques. G. Verma (Ed.), *Nanostructures* (ss. 97-141). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820048-3.00011-5>
- [65] Joshi, D. D. (2012). FTIR Spectroscopy: Herbal Drugs and Fingerprints. D. D. Joshi (Ed.), *Herbal Drugs and Fingerprints: Evidence Based Herbal Drugs* (ss. 121-146). Springer. https://doi.org/10.1007/978-81-322-0804-4_7
- [66] Sinha Ray, S. (2013). Dynamic mechanical properties of environmentally friendly polymer nanocomposites using biodegradable polymer matrices and clay/carbon nanotube (CNT) reinforcements. S. Sinha Ray (Ed.), *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites* (ss. 269-294). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097828.2.269>
- [67] Yusoff, S. N. H. M., Ramli, H., Zainal, N. F. A., Halim, S. I. A., & Chan, C. H. (2023). Thermoplastic-based polymer blend nanocomposites for energy storage. S. Thomas, A. R. Ajitha, & M. Jaroszewski (Ed.), *Polymer Blend Nanocomposites for Energy Storage Applications* (ss. 109-160). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99549-8.00008-X>
- [68] Klumbach, S., & Schilling, F. R. (2017). Anisotropic viscoelastic properties of quartz and quartzite in the vicinity of the α - β phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(9), 627-637 <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0888-z>
- [69] Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. T. H. (2019). 1—An overview of mechanical and physical testing of composite materials. M. Jawaid, M. Thariq, & N. Saba (Ed.), *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (ss. 1-12). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1>
- [70] Azmi, A. M. R., Sultan, M. T. H., Jawaid, M., & Nor, A. F. M. (2019). A newly developed bulletproof vest using kenaf–X-ray film hybrid composites. M. Jawaid, M. Thariq, & N. Saba (Ed.), *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (ss. 157-169). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00009-6>
- [71] Tao, Z., Youcai, Z., & Atta Nyankson, E. (2023). Composite board production of organic waste and combustion performance of fine screenings from municipal solid waste. Z. Tao, Z. Youcai, & E. Atta Nyankson (Ed.), *Resource Recovery Technology for Municipal and Rural Solid Waste* (ss. 215-237). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98978-7.00001-4>
- [72] Noorunnisa, K. P., Al-Maadeed, M. A., & Naseema, K. P. (2015). Silk as a reinforcement in polymer matrix composites. A. Basu (Ed.), *Advances in Silk*

- Science and Technology* (ss. 143-170). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-311-9.00008-2>
- [73] Saray, O., Sukhwinder K. B., & Güney, A. O. (2015). *Tensile Testing: Experiment Sheet*. Bursa Technical University.
- [74] Sabarinathan, C., Muthu, S. & Naushad, A. (2012). Experimental study on tensile behavior of multi wall carbon nanotube reinforced epoxy composites, *Journal of Applied Sciences Research*, 8(7).
- [75] Ashter, S. A. (2014). Characterization. S. A. Ashter (Ed.), *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates* (ss. 147-192). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00007-4>
- [76] Ratna, D. (2012). 3—Thermal properties of thermosets. Q. Guo (Ed.), *Thermosets* (ss. 62-91). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.1.62>
- [77] AIP Precision Machining. Understanding Heat Deflection Temperature (HDT) of Plastic. (2021).
- [78] Ebnesajjad, S. (2011). Surface and Material Characterization Techniques. S. Ebnesajjad (Ed.), *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* (ss. 31-48). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>
- [79] Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J.-A., & Pearce, E. M. (1998a). Experiment 15—Thermogravimetric analysis. S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, & E. M. Pearce (Ed.), *Polymer Synthesis and Characterization* (ss. 108-119). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012618240-8/50022-8>
- [80] Alay-e-Abbas, S. M., Mahmood, K., Ali, A., Arshad, M. I., Amin, N., & Hasan, M. S. (2020). Characterization techniques for bionanocomposites. K. Mahmood Zia, F. Jabeen, M. N. Anjum, & S. Ikram (Ed.), *Bionanocomposites* (ss. 105-144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816751-9.00005-2>
- [81] Fedelich, N. (2019). TGA-FTIR. N. Fedelich (Ed.), *Evolved Gas Analysis* (ss. 18-30). Hanser. <https://doi.org/10.3139/9781569908105.003>
- [82] John, M. J. (2019). Flammability performance of biocomposites. G. Koronis & A. Silva (Ed.), *Green Composites for Automotive Applications* (ss. 43-58). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00002-1>
- [83] Campo, E. A. (2008). 3—Thermal Properties of Polymeric Materials. E. A. Campo (Ed.), *Selection of Polymeric Materials* (ss. 103-140). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-081551551-7.50005-X>
- [84] ISO 4589-2: Plastics — Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test (2017).
- [85] UL-94—Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances (1996).

- [86] Yang, X., & Zhang, W. (2019). Flame Retardancy of Wood-Polymeric Composites. K. Song, C. Liu, & J. Z. Guo (Ed.), *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications* (ss. 285-317). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00011-1>
- [87] Shahari, S., Fathullah, M., Abdullah, M. M. A. B., Shayfull, Z., Mia, M., & Budi Darmawan, V. E. (2021). Recent developments in fire retardant glass fibre reinforced epoxy composite and geopolymer as a potential fire-retardant material: A review. *Construction and Building Materials*, 277, 122246. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122246>
- [88] Guillaume, E. (2022). Evaluation of gas phase: Smoke and toxicity analysis. H. Vahabi, M. R. Saeb, & G. Malucelli (Ed.), *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science* (ss. 161-190). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824045-8.00005-8>
- [89] Chiu, H.-T., Chiu, S.-H., Jeng, R.-E., & Chung, J.-S. (2000). A study of the combustion and fire-retardance behaviour of unsaturated polyester/phenolic resin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 70(3), 505-514. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00149-X)
- [90] Sung Chan Kim. (2013). Uncertainty Analysis of the Optical Smoke Density Measurement through the Doorway in a Compartment Fire | Korea Science. *Fire Science and Engineering*, 27(2), 75-79.
- [91] Scheu, C., & Kaplan, W. D. (2012). Introduction to Scanning Electron Microscopy. *In-Situ Electron Microscopy* (ss. 1-37). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527652167.ch1>
- [92] Alam, M., Shaik, M. R., & Alandis, N. M. (2013). Vegetable-Oil-Based Hyperbranched Polyester-Styrene Copolymer Containing Silver Nanoparticle as Antimicrobial and Corrosion-Resistant Coating Materials. *Journal of Chemistry*, 2013(1), 962316. <https://doi.org/10.1155/2013/962316>
- [93] Ramesh, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2017). Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 558-584. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.094>
- [94] Das, P. P., & Chaudhary, V. (2021). Mechanical Characterization Techniques for Composite Materials. *Composite Materials*. CRC Press.
- [95] Shi, X.-H., Li, X.-L., Li, Y.-M., Li, Z., & Wang, D.-Y. (2022). Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: A review. *Composites Part B: Engineering*, 233, 109663. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109663>
- [96] Benny Cherian & Eby Thomas Thachil. (2004). *Synthesis Of Unsaturated Polyester Resin—Effect Of Choice Of Reactants And Their Relative Proportions*. 53(10), 829-845. <https://doi.org/10.1080/00914030490502364>

- [97] Abdeen Ahamad, Mary Lubi C, Abhilash Mohan, Mohamed Safeer, & Eby Thomas Thachil. (2001). *Synthesis of unsaturated polyester resin—Effect of anhydride composition*. 4(3), Designed Monomers and Polymers. <https://doi.org/10.1163/156855501750536242>
- [98] Guo, Q., Cheng, H., Zhang, H., Zhong, Z., & Chen, S. (2019). Improving flame retardancy and mechanical properties of halogen-free unsaturated polyester resin with diethylene glycol as comonomer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(4), 2171-2181. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7340-6>
- [99] Rot, K., Huskić, M., Makarović, M., Ljubič Mlakar, T., & Žigon, M. (2001). Interfacial effects in glass fibre composites as a function of unsaturated polyester resin composition. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(3), 511-516. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00113-5)
- [100] Seraji, S. M., Song, P., Varley, R. J., Bourbigot, S., Voice, D., & Wang, H. (2022). Fire-retardant unsaturated polyester thermosets: The state-of-the-art, challenges and opportunities. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132785. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132785>
- [101] Robitschek, P., & Bean, C. T. (1954). Flame-Resistant Polyesters from Hexachlorocyclopentadiene. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(8), 1628-1632. <https://doi.org/10.1021/ie50536a034>
- [102] Ram, A., & Calahorra, A. (1979). Flame retardant polyesters based on bromine derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(3), 797-814. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070230315>
- [103] Zhang, C., Liu, S. M., Zhao, J. Q., & Huang, J. Y. (2013). Synthesis and properties of a modified unsaturated polyester resin with phosphorus-containing pendant groups. *Polymer Bulletin*, 70(4), 1097-1111. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0889-5>
- [104] Zhang, C., Huang, J. Y., Liu, S. M., & Zhao, J. Q. (2011). The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(12), 1768-1777. <https://doi.org/10.1002/pat.1670>
- [105] He, J., Zeng, W., Shi, M., Lv, X., Fan, H., & Lei, Z. (2020). Influence of expandable graphite on flame retardancy and thermal stability property of unsaturated polyester resins/organic magnesium hydroxide composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(1), 47881. <https://doi.org/10.1002/app.47881>
- [106] Dai, K., Song, L., Yuen, R. K. K., Jiang, S., Pan, H., & Hu, Y. (2012). Enhanced Properties of the Incorporation of a Novel Reactive Phosphorus- and Sulfur-Containing Flame-Retardant Monomer into Unsaturated Polyester Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(49), 15918-15926. <https://doi.org/10.1021/ie302106w>
- [107] Lin, Y., Jiang, S., Gui, Z., Li, G., Shi, X., Chen, G., & Peng, X. (2016). Synthesis of a novel highly effective flame retardant containing multivalent phosphorus and

- its application in unsaturated polyester resins. *RSC Advances*, 6(89), 86632-86639. <https://doi.org/10.1039/C6RA19798A>
- [108] Wazarkar, K., Kathalewar, M., & Sabnis, A. (2017). Flammability behavior of unsaturated polyesters modified with novel phosphorous containing flame retardants. *Polymer Composites*, 38(7), 1483-1491. <https://doi.org/10.1002/pc.23716>
- [109] Dai, K., Song, L., Jiang, S., Yu, B., Yang, W., Yuen, R. K. K., & Hu, Y. (2013). Unsaturated polyester resins modified with phosphorus-containing groups: Effects on thermal properties and flammability. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 2033-2040. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.008>
- [110] Cao, Y., Wang, X.-L., Zhang, W.-Q., Yin, X.-W., Shi, Y.-Q., & Wang, Y.-Z. (2017). Bi-DOPO Structure Flame Retardants with or without Reactive Group: Their Effects on Thermal Stability and Flammability of Unsaturated Polyester. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(20), 5913-5924. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00711>
- [111] Dai, K., Deng, Z., Liu, G., Wu, Y., Xu, W., & Hu, Y. (2020). Effects of a Reactive Phosphorus–Sulfur Containing Flame-Retardant Monomer on the Flame Retardancy and Thermal and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Polymers*, 12(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/polym12071441>
- [112] Zhang, J., Fang, Y., Zhang, A., Yu, Y., Liu, L., Huo, S., Zeng, X., Peng, H., & Song, P. (2023). A Schiff base-coated ammonia polyphosphate for improving thermal and fire-retardant properties of unsaturated polyester. *Progress in Organic Coatings*, 185, 107910. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107910>
- [113] Kuźdżał, E., Cichy, B., Kicko-Walczak, E., & Rymarz, G. (2017). Rheological and fire properties of a composite of unsaturated polyester resin and halogen-free flame retardants. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(2). <https://doi.org/10.1002/app.44371>
- [114] Reuter, J., Greiner, L., Schönberger, F., & Döring, M. (2019). Synergistic flame retardant interplay of phosphorus containing flame retardants with aluminum trihydrate depending on the specific surface area in unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(13), 47270. <https://doi.org/10.1002/app.47270>
- [115] Zhang, Y., Yu, Y., & Zhang, Q. (2018). Effects of Dimethyl Methylphosphonate, Aluminum Hydroxide and Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy and Thermal Properties of Unsaturated Polyester Resin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 394(2), 022029. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/394/2/022029>
- [116] Nametz, R. C. (2002). Self-Extinguishing Polyester Resins, ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ie50689a010>
- [117] EL-Wazery, M. S., EL-Elamy, M. I., & Zoalfakar, S. H. (2017). Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. *International Journal*

- of Applied Science and Engineering*, 14(3), 121-131.
[https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14\(3\).121](https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14(3).121)
- [118] Sapuan, S. M., Aulia, H. S., Ilyas, R. A., Atiqah, A., Dele-Afolabi, T. T., Nurazzi, M. N., Supian, A. B. M., & Atikah, M. S. N. (2020). Mechanical Properties of Longitudinal Basalt/Woven-Glass-Fiber-reinforced Unsaturated Polyester-Resin Hybrid Composites. *Polymers*, 12(10), Article 10.
<https://doi.org/10.3390/polym12102211>
- [119] Zhang, F.-Q., Zhao, Y.-Z., Xu, Y.-J., Liu, Y., & Zhu, P. (2022). Flame retardation of vinyl ester resins and their glass fiber reinforced composites via liquid DOPO-containing 1-vinylimidazole salts. *Composites Part B: Engineering*, 234, 109697.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109697>
- [120] Paciornik, S., Martinho, F. M., de Mauricio, M. H. P., & d'Almeida, J. R. M. (2003). Analysis of the mechanical behavior and characterization of pultruded glass fiber–resin matrix composites. *Composites Science and Technology*, 63(2), 295-304.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00249-X)
- [121] Chacón, Y. G., Paciornik, S., & d'Almeida, J. R. M. (2010). Microstructural evaluation and flexural mechanical behavior of pultruded glass fiber composites. *Materials Science and Engineering: A*, 528(1), 172-179.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.010>
- [122] Sakin, R., Ay, İ., & Yaman, R. (2008). An investigation of bending fatigue behavior for glass-fiber reinforced polyester composite materials. *Materials & Design*, 29(1), 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.11.006>
- [123] Cecen, V., & Sarikanat, M. (2008). Experimental characterization of traditional composites manufactured by vacuum-assisted resin-transfer molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(3), 1822-1830. <https://doi.org/10.1002/app.27235>
- [124] Kaleg, S., Sudirja, S., Budiman, A. C., Amin, A., Muharam, A., Hapid, A., Diharjo, K., & Ariawan, D. (2023). Unsaturated Polyester Resin/Aluminum Tri-hydroxide Added with Short Glass Fiber for Battery Box. *Journal of Applied Research and Technology*, 21(3), Article 3.
<https://doi.org/10.22201/icat.24486736e.2023.21.3.1904>
- [125] Romanzini, D., Cuttica, F., Frache, A., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2017). Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester/glass fiber composites. *Polymer Composites*, 38(12), 2743-2752.
<https://doi.org/10.1002/pc.23872>
- [126] Kandola, B. K., Horrocks, A. R., Myler, P., & Blair, D. (2002). The effect of intumescent on the burning behaviour of polyester-resin-containing composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(6), 805-817.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00026-X)
- [127] Baali, B., Benmounah, A., & Rokbi, M. (2020). Mechanical Characterization and Optimum Design of Wound Glass-Fiber-Reinforced Polymer Pipes Based on the

- Winding Angle and the Number of Plies. *Mechanics of Composite Materials*, 56(5), 673-684. <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09912-3>
- [128] Derya Krom Sistemleri. <https://www.deryakrom.com.tr/urunler/pilot-reaktorler/>
- [129] ISO 3251: Paints, varnishes and plastics — Determination of non-volatile-matter content (2019).
- [130] Penczek, P., Czub, P., & Pielichowski, J. (2005). Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology. *Crosslinking in Materials Science* (ss. 1-95). Springer. <https://doi.org/10.1007/b136243>
- [131] Spyros, A. (2003). Characterization of unsaturated polyester and alkyd resins using one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(7), 1881-1888. <https://doi.org/10.1002/app.11950>
- [132] Felthouse, T. R., Burnett, J. C., Horrell, B., Mummey, M. J., & Kuo, Y.-J. (2001). Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric Acid. *Kirk-Othmer Encyc. of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1301120506051220.a01.pub2>
- [133] Rubeš, D., Vinklár, J., Prokúpek, L., Podzimek, Š., & Honzíček, J. (2023). Styrene-free unsaturated polyester resins derived from itaconic acid curable by cobalt-free accelerators. *Journal of Materials Science*, 58(14), 6203-6219. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08407-5>
- [134] Hager, W. G., Wilson, E. L., & Krumlauf, P. R. (1996). *Unsaturated polyester resins*. European Patent Office, EP0719810A2.
- [135] Kim, Y. K., & Chalivendra, V. (2020). 14—Natural fibre composites (NFCs) for construction and automotive industries. R. M. Kozłowski & M. Mackiewicz-Talarczyk (Ed.), *Handbook of Natural Fibres (Second Edition)* (ss. 469-498). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00014-6>
- [136] Grimalt, J., Frattini, L., Carreras, P., & Fombuena, V. (2023). Optimizing rheological performance of unsaturated polyester resin with bio-based reactive diluents: A comprehensive analysis of viscosity and thermomechanical properties. *Polymer Testing*, 129, 108264. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108264>
- [137] Shakya, N., Roux, J. A., & Jeswani, A. L. (2013). Effect of Resin Viscosity in Fiber Reinforcement Compaction in Resin Injection Pultrusion Process. *Applied Composite Materials*, 20(6), 1173-1193. <https://doi.org/10.1007/s10443-013-9320-0>
- [138] Poth, U. (2020). 6. Unsaturated polyesters. *Polyester and Alkyd Resins: Technical Basics and Applications* (ss. 151-164). Vincentz Network. <https://doi.org/10.1515/9783748602835-007>
- [139] Eastman Chemical Company (2016). Inhibitors for the Fiberglass-Reinforced Plastics.

- [140] Zhang, Q., Xu, B., Zhou, H., & Qian, L. (2024). A facile strategy to simultaneously enhance the flame retardancy, toughness and ultraviolet shielding performance of unsaturated polyester resin: Adjusting the unsaturated degree of flame retardant. *Polymer*, 301, 127035. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127035>
- [141] Sun, T., Li, Y., Liu, Y., Jiao, W., & Zhang, D. (2023). Phosphorus-doped cobalt oxide constructs high and low valence Cobalt: Efficient synergistic catalytic electrooxidation of sodium borohydride. *Chemical Engineering Journal*, 472, 145133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145133>
- [142] Zeitoun, R., & Biswas, A. (2020). Review—Potentiometric Determination of Phosphate Using Cobalt: A Review. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(12), 127507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abad6c>
- [143] Pereira, C. (2007). Kinetic Studies of Flame-Retardant Unsaturated Polyester Nanocomposites: The Effect of Aluminum Hydroxide (ATH), Ammoniumpolyphosphate (APP) and Nanoclays. 16th International Conference on Composite Materials
- [144] Reddy, K. O., Shukla, M., Maheswari, C. U., & Rajulu, A. V. (2012). Evaluation of mechanical behavior of chemically modified Borassus fruit short fiber/unsaturated polyester composites. *Journal of Composite Materials*, 46(23), 2987-2998. <https://doi.org/10.1177/0021998312454032>
- [145] Dholakiya, B. (2012). Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications. *Polyester*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/48479>
- [146] Basso, M. C., Pizzi, A., Polesel Maris, J., Delmotte, L., Colin, B., & Rogaume, Y. (2017). MALDI-TOF, ¹³C NMR and FTIR analysis of the cross-linking reaction of condensed tannins by triethyl phosphate. *Industrial Crops and Products*, 95, 621-631. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.031>
- [147] Reva, I., Simão, A., & Fausto, R. (2005). Conformational properties of trimethyl phosphate monomer. *Chemical Physics Letters*, 406(1), 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.067>
- [148] Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Bairwa, K., & Jana, S. (2015). Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Triphenyl Phosphate. *American Journal of Applied Chemistry*, 3(5), Article 5. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20150305.13>
- [149] Kolar, T., Mušič, B., Korošec, R. C., & Kokol, V. (2021). Addition of Al(OH)₃ versus AlO(OH) nanoparticles on the optical, thermo-mechanical and heat/oxygen transmission properties of microfibrillated cellulose films. *Cellulose*, 28(14), 9441-9460. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04129-6>
- [150] Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J.-A., & Pearce, E. M. (1998b). Experiment 23—Dynamic mechanical analysis. S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, & E. M. Pearce (Ed.), *Polymer Synthesis and Characterization* (ss. 198-206). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012618240-8/50030-7>

- [151] Eastman Chemical Company (2013). Triethyl Phosphate.
- [152] Wang, Y., Zhang, L., Yang, Y., & Cai, X. (2015) The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AlPi as flame retardant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(3), 1331-1339. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4875-7>
- [153] Akil, H., & Zamri, M. H. (2014). Performance of natural fiber composites under dynamic loading. A. Hodzic & R. Shanks (Ed.), *Natural Fibre Composites* (ss. 323-344). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857099228.3.323>
- [154] Xie, H., Li, C., & Wang, Q. (2022). A critical review on performance and phase separation of thermosetting epoxy asphalt binders and bond coats. *Construction and Building Materials*, 326, 126792. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126792>
- [155] Worzakowska, M. (2009). Thermal and dynamic mechanical properties of IPNS formed from unsaturated polyester resin and epoxy polyester. *Journal of Materials Science*, 44(15), 4069-4077. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3587-4>
- [156] Salasinska, K., Celiński, M., Barczewski, M., Leszczyński, M. K., Borucka, M., & Kozikowski, P. (2020). Fire behavior of flame retarded unsaturated polyester resin with high nitrogen content additives. *Polymer Testing*, 84, 106379. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106379>
- [157] Parker, E. E. (1966). Unsaturated Polyesters. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(4), 53-58. <https://doi.org/10.1021/ie50676a014>
- [158] Naqvi, S. Naveed, S.H. Javaid, & N. Ramzan. (2014). Enhancing The Chemical and Mechanical Properties of UPR. *Journal of Quality and Technology Management*, X(I), 1-15. <https://doi.org/10.1021/ie50676a014>
- [159] Suh, D. J., Park, O. O., & Yoon, K. H. (2000). The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. *Polymer*, 41(2), 461-466. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00168-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00168-8)
- [160] Bakar, M., & Djaidar, F. (2007). Effect of Plasticizers Content on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(1), 53-64. <https://doi.org/10.1177/0892705707068820>
- [161] Wu, X., Zhou, B. J., Meng, F. Z., Hu, Q., & Pan, J. L. (2013). Influence of Aluminum Hydroxide Particles on the Properties of Polyurethane Based on Unsaturated Polyester. *Advanced Materials Research*, 721, 210-214. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.721.210>
- [162] M.T. Isa, A.S. Ahmed, B.O. Aderemi, R.M. Taib, & I.A. Mohammed-Dabo. (2012). Effect of Dioctyl Phthalate on the Properties of Unsaturated Polyester Resin. *International Journal of Materials Sciences*, 7(1), 9-20.

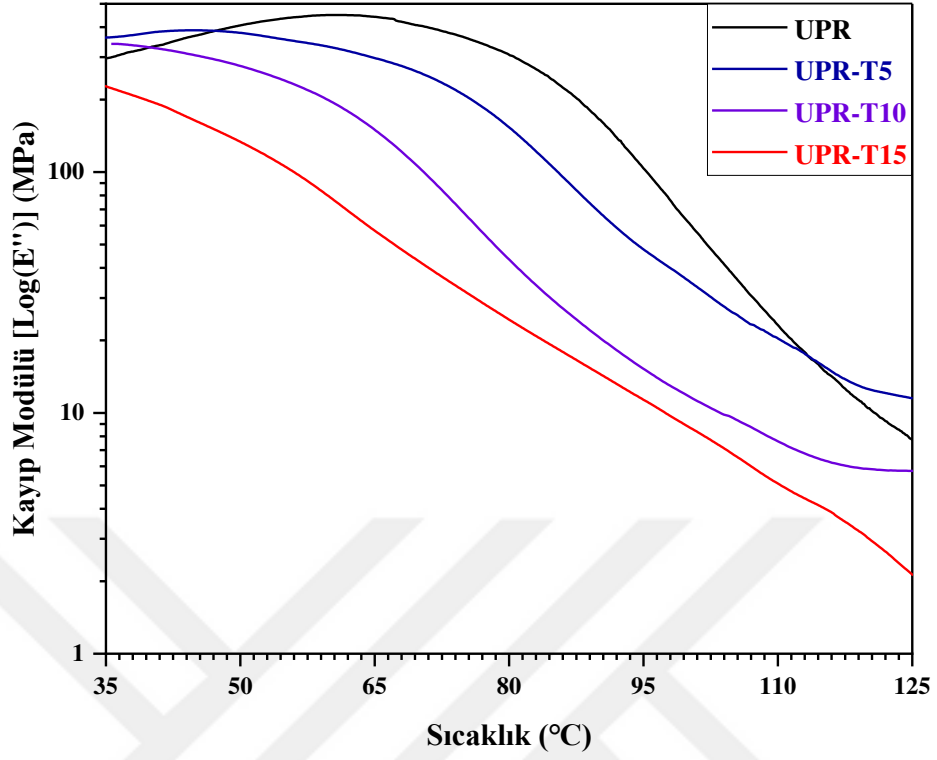
- [163] Su, Z., Jiang, P., Li, Q., Wei, P., & Zhang, Y. (2005). Toughening of Polypropylene Highly Filled with Aluminum Hydroxide. *Polymers and Polymer Composites*, 13(2), 139-150. <https://doi.org/10.1177/096739110501300203>
- [164] Zhang, M., Ye, W., & Liao, Z. (2022). Preparation, Characterization and Properties of Flame Retardant Unsaturated Polyester Resin Based on r-PET. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(5), 1984-1994. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02325-w>
- [165] Panda, H. (2010). The Basic Chemistry of Unsaturated Polyesters. *Alkyd Resins Technology Handbook*. Asia Pacific Business Press Inc.
- [166] ISO 75-2: Plastics - Determination of temperature of deflection under load - Part 2: Plastics and ebonite. (2013). International Organization for Standardization.
- [167] Laoubi, K., Hamadi, Z., Ahmed Benyahia, A., Serier, A., & Azari, Z. (2014). Thermal behavior of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 56, 520-526. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.085>
- [168] Gao, W., Yu, Y., Chen, T., Zhang, Q., Chen, Z., Chen, Z., & Jiang, J. (2020). Enhanced flame retardancy of unsaturated polyester resin composites containing ammonium polyphosphate and metal oxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(38), 49148. <https://doi.org/10.1002/app.49148>
- [169] Gossiaux, A., Bellayer, S., Ortgies, S., Wagener, T., König, A., & Duquesne, S. (2022). Systematic study of the condensed phase of phosphorus-based flame retarded foams. *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110208. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110208>
- [170] Shankwalkar, S. G., & Placek, D. G. (1992). Oxidation and weight loss characteristics of commercial phosphate esters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(7), 1810-1813. <https://doi.org/10.1021/ie00007a029>
- [171] Bilton, M. W. (2012). *Nanoparticulate hydroxyapatite and calcium-based CO₂ sorbents*, Ph.D. University of Leeds.
- [172] Hapuarachchi, T. D., & Peijs, T. (2009). Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. *Express Polymer Letters*, 3(11), 743-751. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.92>
- [173] Chen, G., Meng, X., Li, X., Yan, K., & Liu, Y. (2022). Experiment on influence of inert powder on deflagration of oil shale dust research. *Process Safety Progress*, 41(2), 372-383. <https://doi.org/10.1002/prs.12312>
- [174] Halim, Z. A. A., Yajid, M. A. M., Nurhadi, F. A., Ahmad, N., & Hamdan, H. (2020). Effect of silica aerogel – Aluminium trihydroxide hybrid filler on the physio-mechanical and thermal decomposition behaviour of unsaturated polyester resin composite. *Polymer Degradation and Stability*, 182, 109377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109377>

- [175] Chen, Z., Jiang, M., Chen, Z., Chen, T., Yu, Y., & Jiang, J. (2019). Preparation and characterization of a microencapsulated flame retardant and its flame-retardant mechanism in unsaturated polyester resins. *Powder Technology*, 354, 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.05.077>
- [176] Harry Hoyt Beacham. (t.y.). *Flame resistant resin compositions and method of preparing an unsaturated polyester resin with improved flame resistance* (Patent No. EP 0 002 601 A1).
- [177] Gunes, O. C., Gomek, R., Tamar, A., Kandemir, O. K., Karaorman, A., & Albayrak, A. Z. (2018). Comparative Study on Flame Retardancy, Thermal, and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites with Ammonium Polyphosphate, Expandable Graphite, and Aluminum Tri-hydroxide. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 6211-6218. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3397-6>
- [178] Tran, P., Nguyen, Q. T., & Lau, K. T. (2018). Fire performance of polymer-based composites for maritime infrastructure. *Composites Part B: Engineering*, 155, 31-48. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.06.037>
- [179] Lorenzetti, A., Modesti, M., Besco, S., Hrelja, D., & Donadi, S. (2011). Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1455-1461. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.012>
- [180] Sałasińska, K., Celiński, M., Mizera, K., Barczewski, M., Kozikowski, P., Leszczyński, M. K., & Domańska, A. (2021). Moisture Resistance, Thermal Stability and Fire Behavior of Unsaturated Polyester Resin Modified with L-histidinium Dihydrogen Phosphate-Phosphoric Acid. *Molecules*, 26(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/molecules26040932>
- [181] Huo, S., Wang, J., Yang, S., Cai, H., Zhang, B., Chen, X., Wu, Q., & Yang, L. (2018). Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its application in unsaturated polyester resin. *Materials Research Express*, 5(3), 035306. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab2da>
- [182] Qiu, T., Ge, F., Li, C., & Lu, S. (2022). Study of the thermal degradation of flame-retardant polyester GFRP using TGA and TG-FTIR-GC/MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(10), 5743-5760. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10895-z>
- [183] Kandare, E., Kandola, B. K., Price, D., Nazaré, S., & Horrocks, R. A. (2008). Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, 93(11), 1996-2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.032>
- [184] ScharTEL, B. (2010). Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials*, 3(10). <https://doi.org/10.3390/ma3104710>

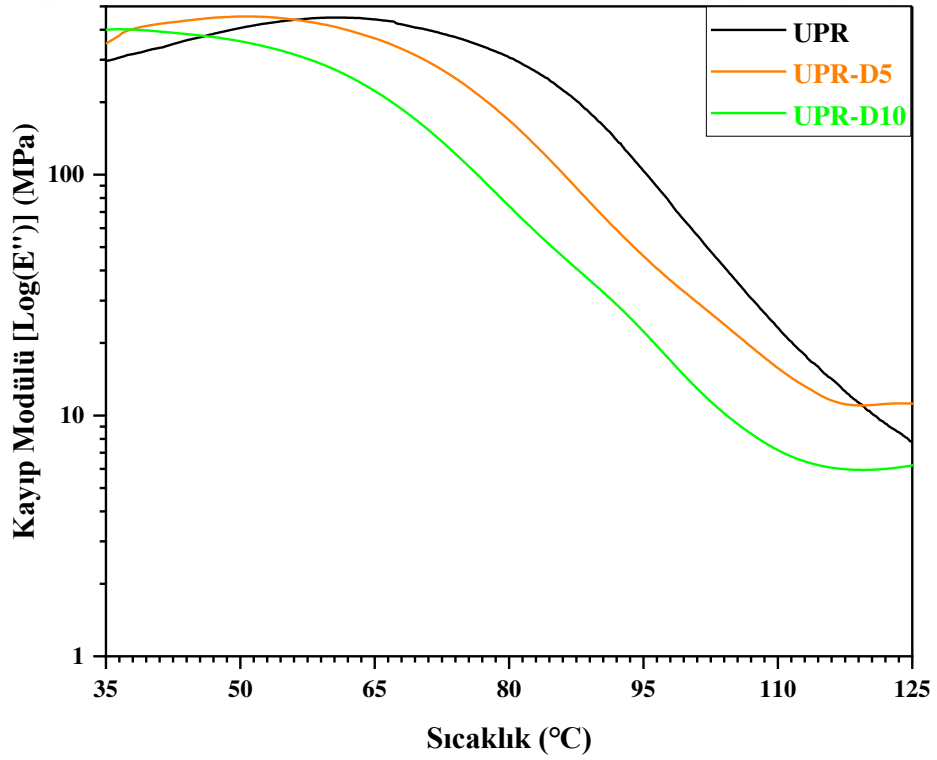
- [185] Zegers, E. J. P., & Fisher, E. M. (1998). Pyrolysis of Triethyl Phosphate. *Combustion Science and Technology*, 138(1-6), 85-103. <https://doi.org/10.1080/00102209808952064>
- [186] Jayaweera, T. M., Melius, C. F., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Korobeinichev, O. P., Shvartsberg, V. M., Shmakov, A. G., Rybitskaya, I. V., & Curran, H. J. (2005). Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. *Combustion and Flame*, 140(1), 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.11.001>
- [187] Hu, S.-L., Li, Y.-M., Hu, W.-J., Hobson, J., & Wang, D.-Y. (2022). Strategic design unsaturated polyester resins composites with excellent flame retardancy and high tensile strength. *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110190. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110190>
- [188] Li, Z., Fu, T., Guo, D.-M., Lu, J.-H., He, J.-H., Chen, L., Li, W.-D., & Wang, Y.-Z. (2023). Trinity flame retardant with benzimidazole structure towards unsaturated polyester possessing high thermal stability, fire-safety and smoke suppression with in-depth insight into the smoke suppression mechanism. *Polymer*, 275, 125928. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125928>
- [189] Maheshwari, N., Thakur, S., Neogi, P., & Neogi, S. (2015). UV resistance and fire-retardant property enhancement of unsaturated polyester composite. *Polymer Bulletin*, 72(6), 1433-1447. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1346-z>
- [190] Półka, M., & Szajewska, A. (2020). Smoke Emission Properties of Floor Covering Materials of Furnished Apartments in a Building. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(23). <https://doi.org/10.3390/ijerph17239019>
- [191] Bharthasaradhi, R., & Nehru, L. C. (2016). Structural and phase transition of α - Al_2O_3 powders obtained by co-precipitation method. *Phase Transitions*, 89(1), 77-83. <https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1072628>
- [192] Durán, N., Durán, M., de Jesus, M. B., Seabra, A. B., Fávaro, W. J., & Nakazato, G. (2016). Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12(3), 789-799. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.11.016>
- [193] Hameed, N., Sreekumar, P., Valsaraj, V., & Thomas, S. (2009). High-performance composite from epoxy and glass fibers: Morphology, mechanical, dynamic mechanical, and thermal analysis. *Polymer Composites*, 30(7), 982-992. <https://doi.org/10.1002/pc.20644>
- [194] Hind W., A., Mustafa A., R., Khodair, Z. T., & Jasim, A. (2020). *The effect of inter laminate layer on flexural strength for unsaturated polyester resin reinforced hybrid fabric composite*. <http://dspace.unimap.edu.my:80/handle/123456789/63959>

- [195] Echeverri, D. A., Inciarte, H. C., Gómez, C. L., & Rios, L. A. (2022). Development of glass fiber/unsaturated polyester-like resins based on modified castor oil. *Iranian Polymer Journal*, 31(5), 595-604. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-01016-6>
- [196] Vipulanandan, C., & Mebarkia, S. (1993). Flexural strength, toughness, and fracture properties of polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(7), 1159-1168. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070500706>
- [197] Kaleb, S., Budiman, A. C., Hapid, A., Amin, Muharam, A., Sudirja, Ariawan, D., & Diharjo, K. (2022). Evaluations of Aluminum Tri-Hydroxide and Pristine Montmorillonite in Glass Fiber Reinforced Polymer for Vehicle Components. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 19(1), Article 1. <https://doi.org/10.15282/ijame.19.1.2022.02.0721>
- [198] Tavares Teles Araujo, P., Pereira da Silva Ribeiro, S., & Landesmann, A. (2022). Experimental evaluation of tri-hydrated aluminium in fire-retardant properties of glass fibre reinforced polymers. *Fire and Materials*, 46(7), 1000-1010. <https://doi.org/10.1002/fam.3047>
- [199] Delichatsios, M. (2020). Effects of material thickness on ignition times and creeping flame spread in the thermal regime: Theory, analytical solution and experimental justification. *Fire Safety Journal*, 116, 103204. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103204>
- [200] Scharrel, B., & Hull, T. R. (2007). Development of fire-retarded materials— Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 31(5), 327-354. <https://doi.org/10.1002/fam.949>
- [201] Chen, D., Zhang, Y., He, J., & Li, X. (2023). Making polycarbonate flame retardant: Flame retardant selection and calorimetric analyses. *Polymer Testing*, 117, 107876. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107876>
- [202] TS EN 45545-2+A1: Railway applications - Fire protection on railway vehicles - Part 2: Requirements for fire behaviour of materials and components. (2020.). International Organization for Standardization.
- [203] Mäder Composite Company. Total EN 45545 Solutions for Flame Retardant Composites: Gelcoats & Topcoats, Resins & Coatings from one Company.
- [204] Guillaume, E., Camillo, A., & Rogaume, T. (2014). Application and Limitations of a Method Based on Pyrolysis Models to Simulate Railway Rolling Stock Fire Scenarios. *Fire Technology*, 50(2), 317-348. <https://doi.org/10.1007/s10694-013-0379-9>

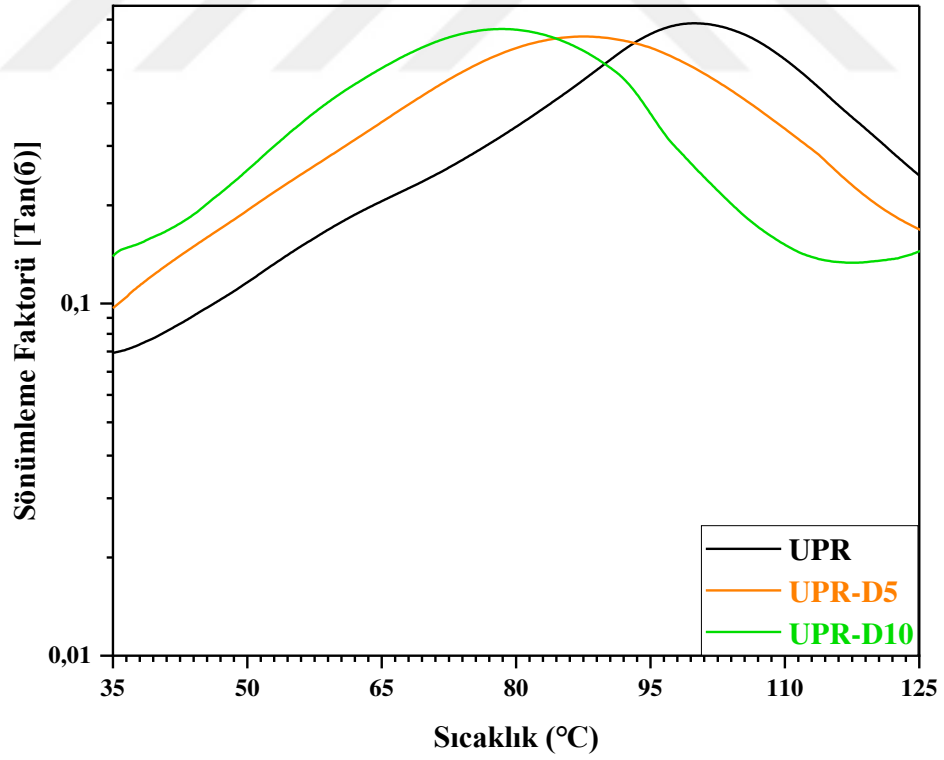
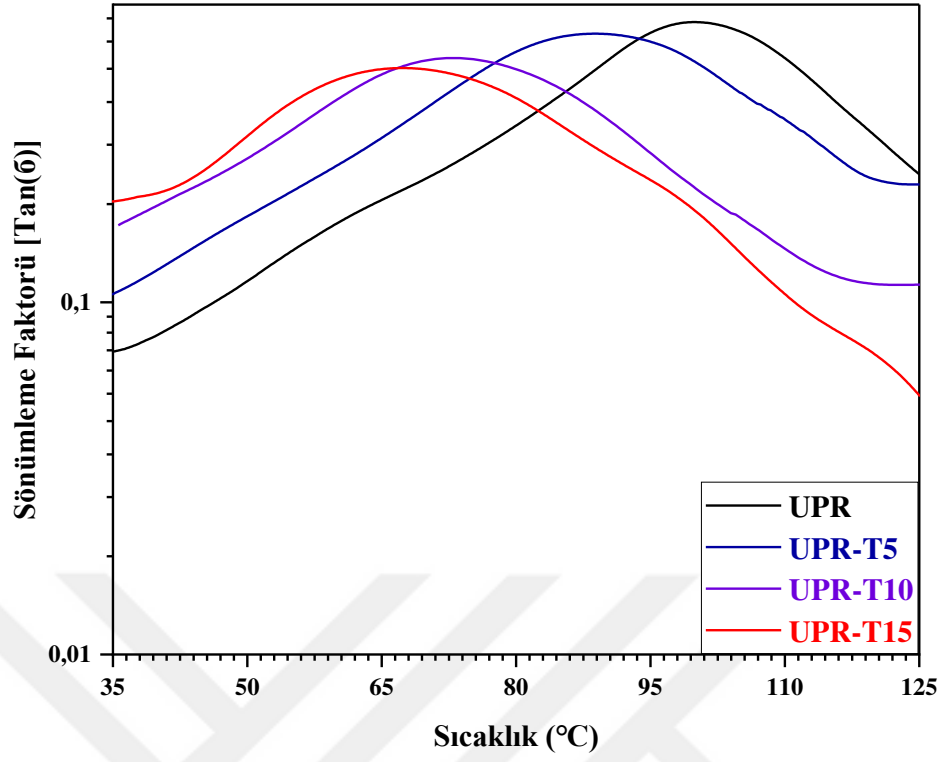
EKLER

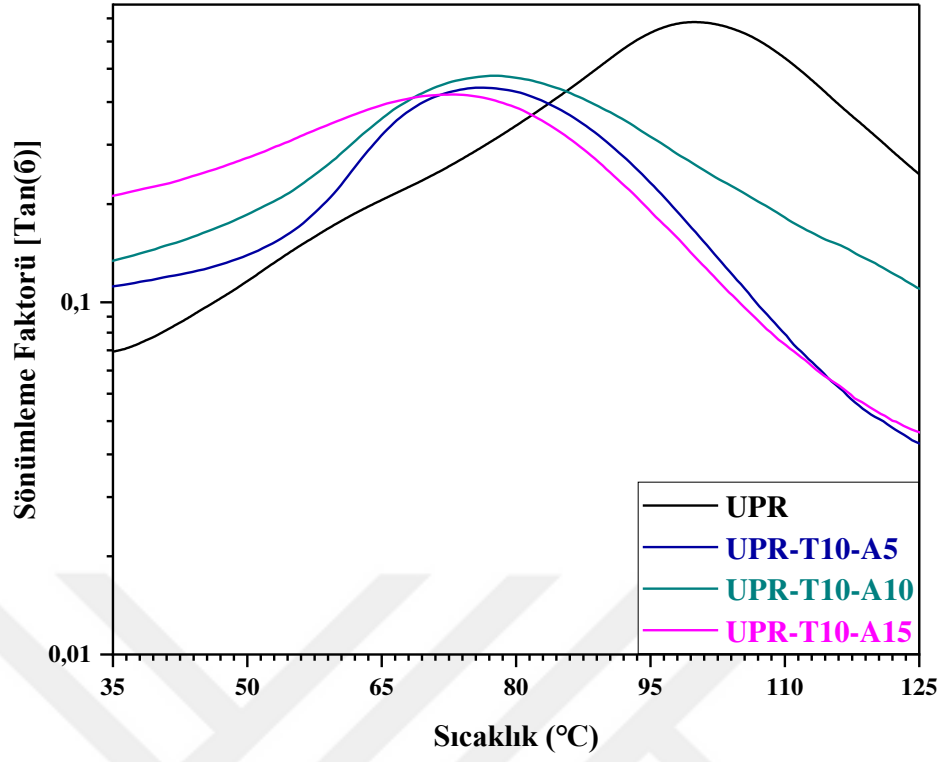


Şekil E.1.1. UPR, UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin kayıp modülü eğrileri

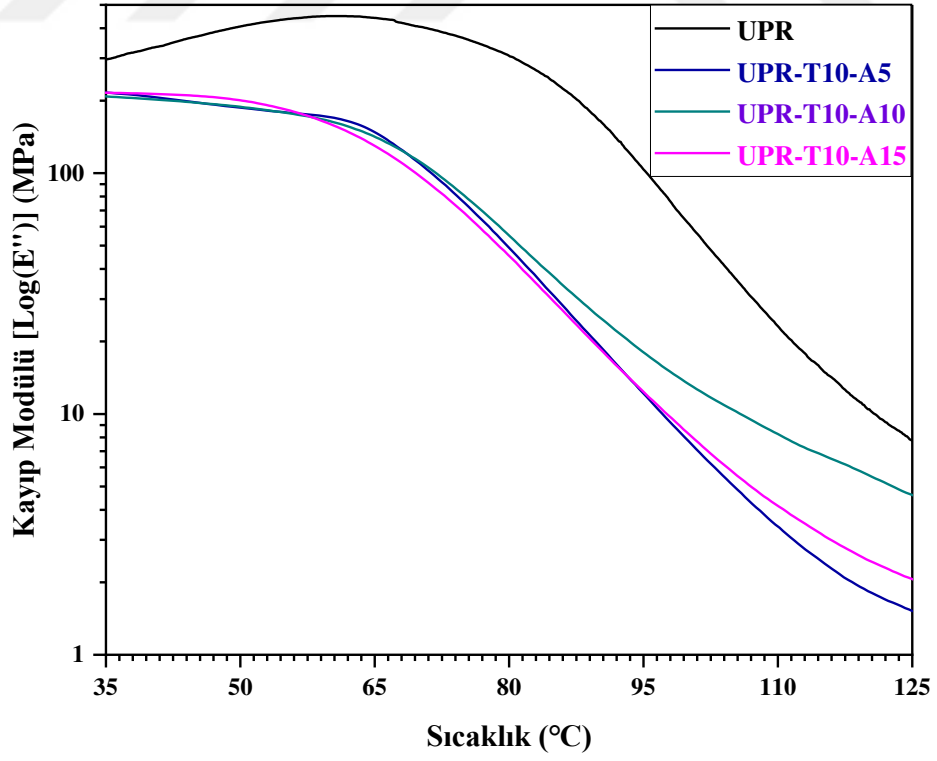


Şekil E.1.2. UPR, UPR-D5 ve UPR-D10 termoset reçinelerinin kayıp modülü eğrileri

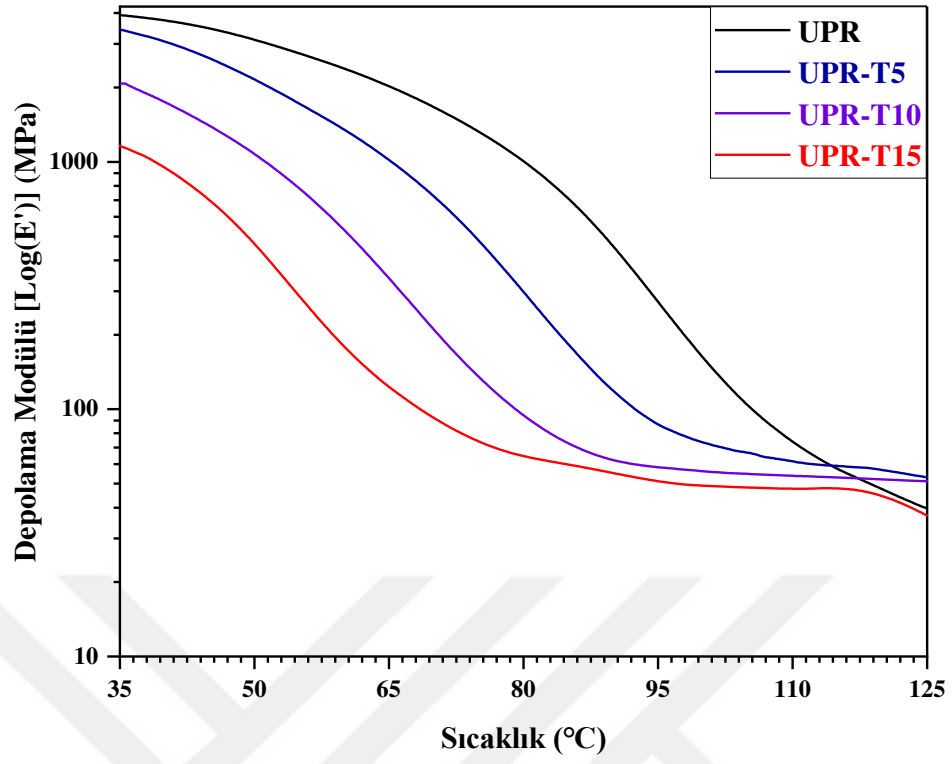




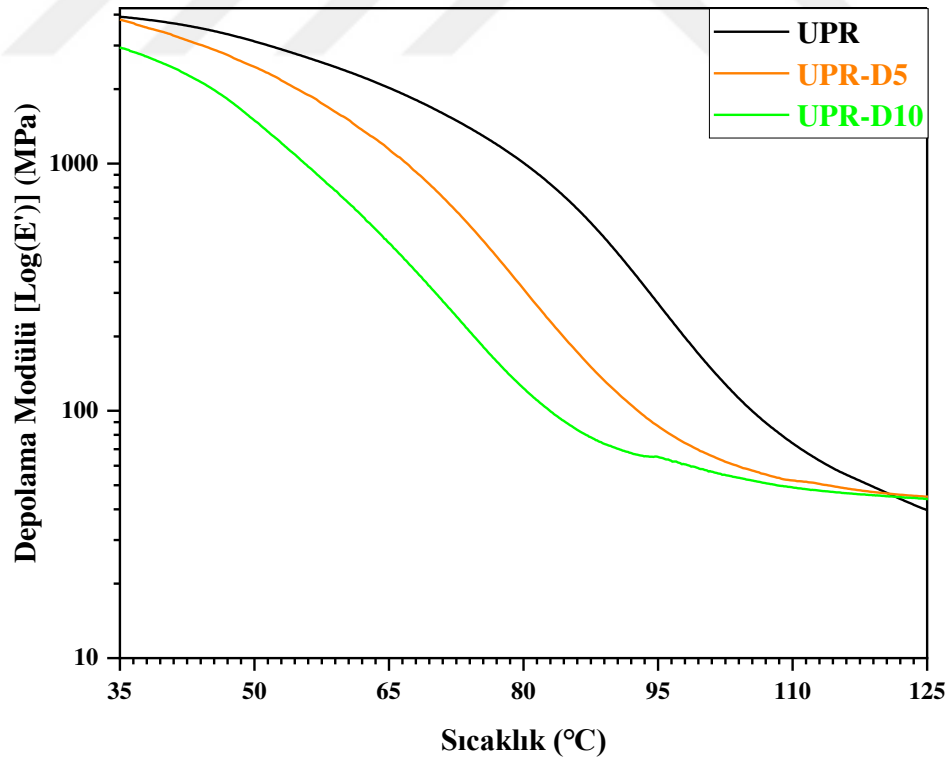
Şekil E.1.5. UPR, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin sönümleme faktörü eğrileri



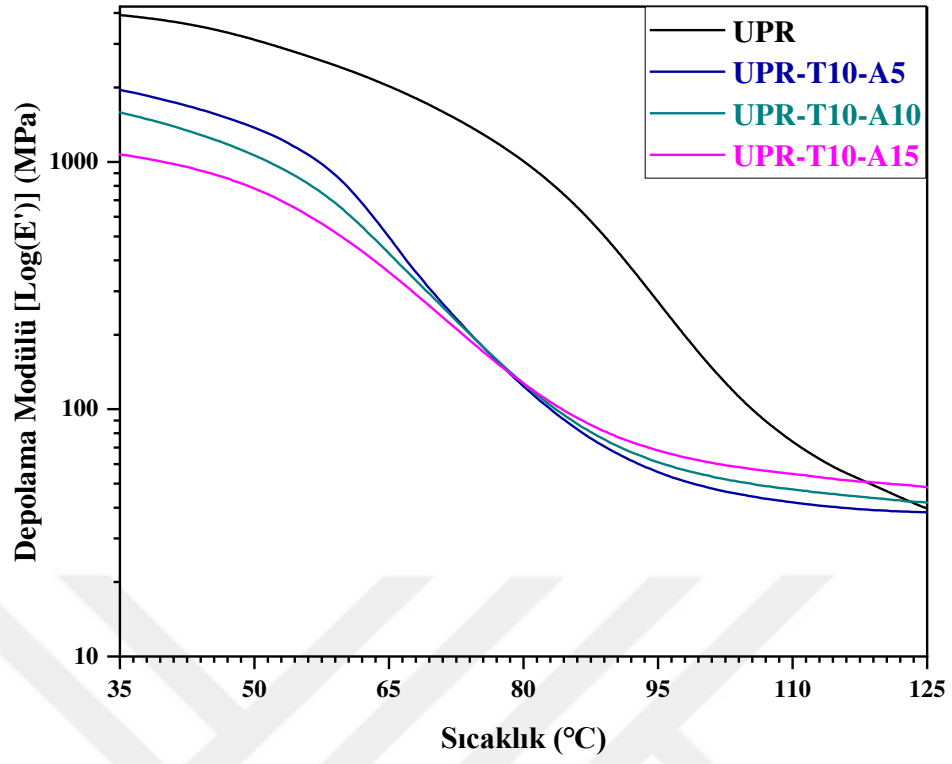
Şekil E.1.6. UPR, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin kayıp modülü eğrileri



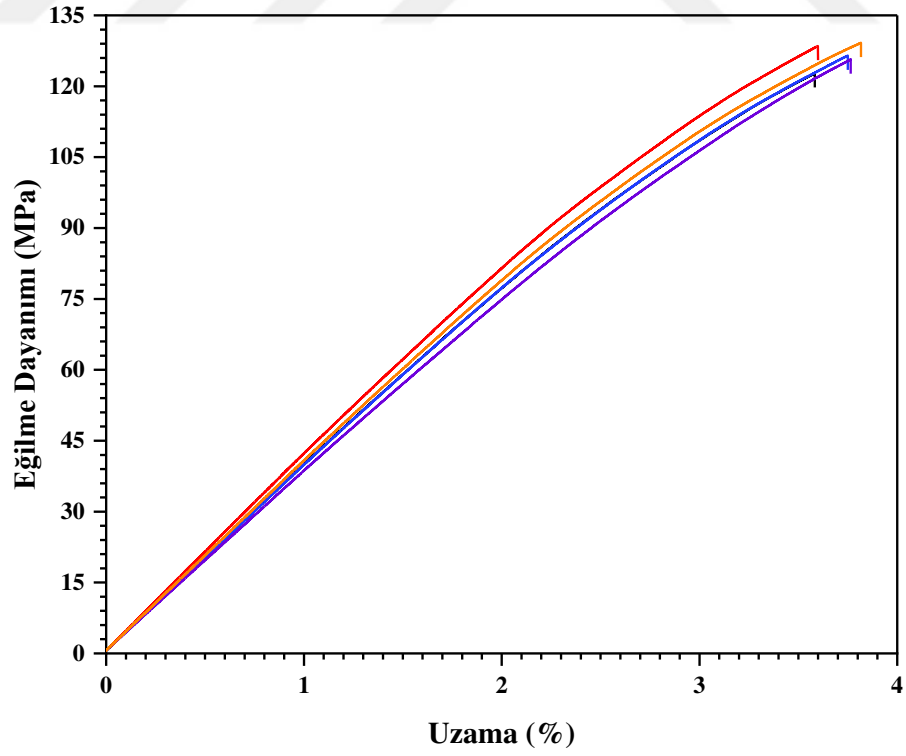
Şekil E.1.7. UPR, UPR-T5, UPR-T10 ve UPR-T15 termoset reçinelerinin depolama modülü eğrileri



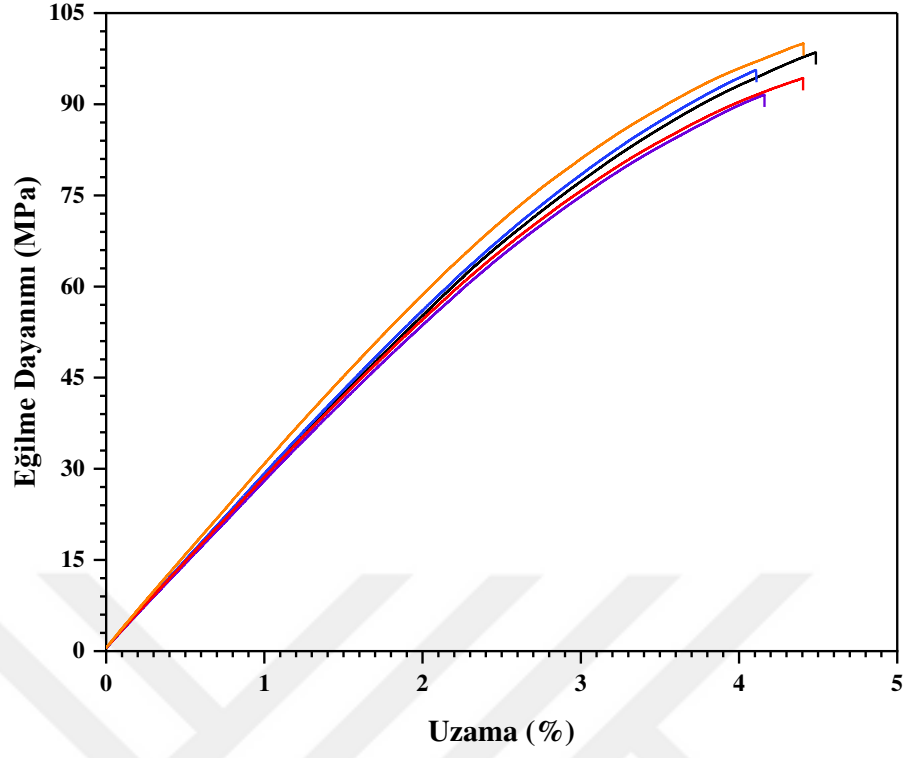
Şekil E.1.8. UPR, UPR-D5 ve UPR-D10 termoset reçinelerinin depolama modülü eğrileri



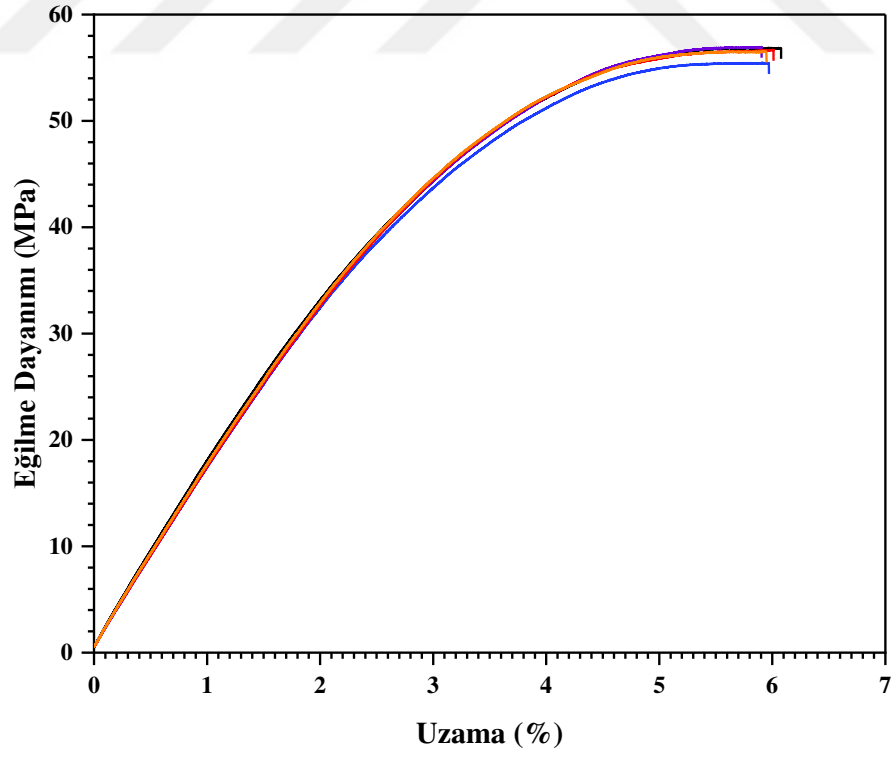
Şekil E.1.9. UPR, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçinelerinin depolama modülü eğrileri



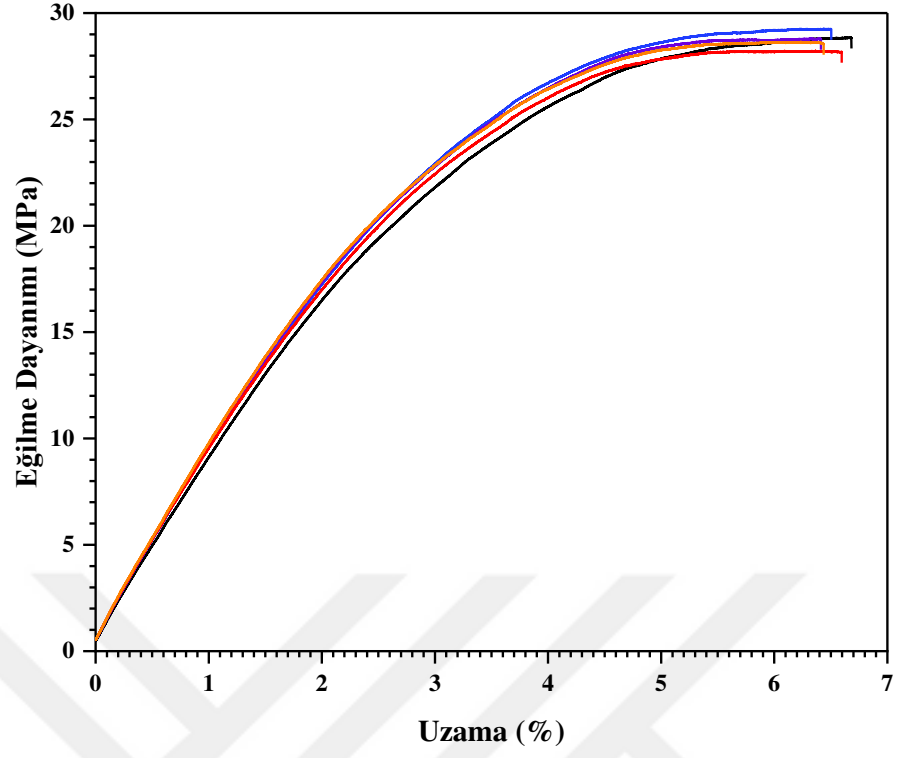
Şekil E.1.10. UPR termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



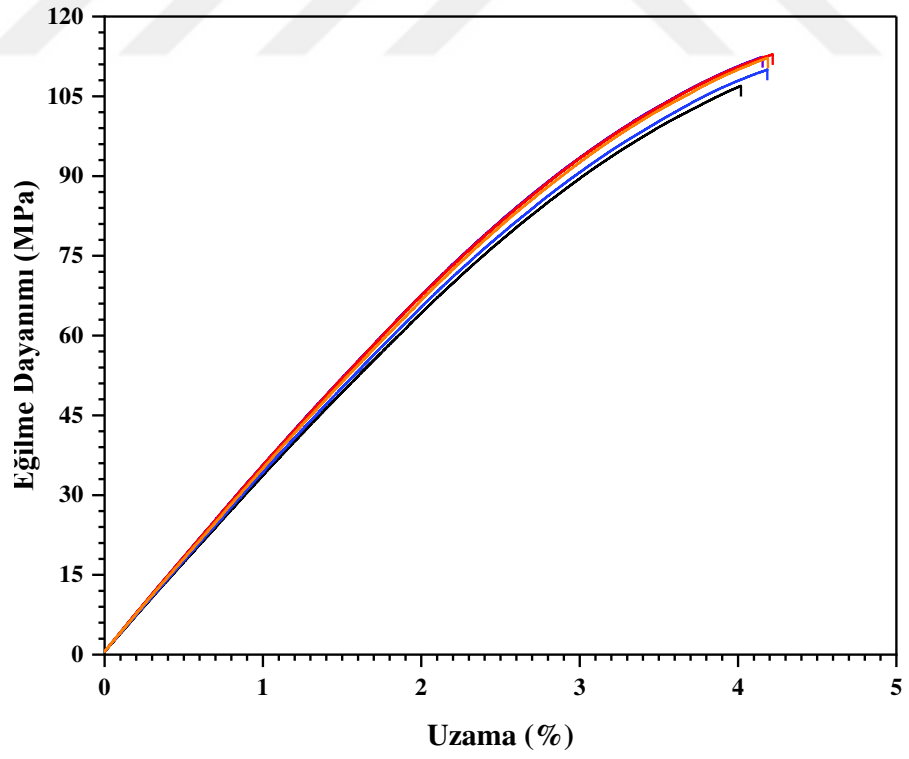
Şekil E.1.11. UPR-T5 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



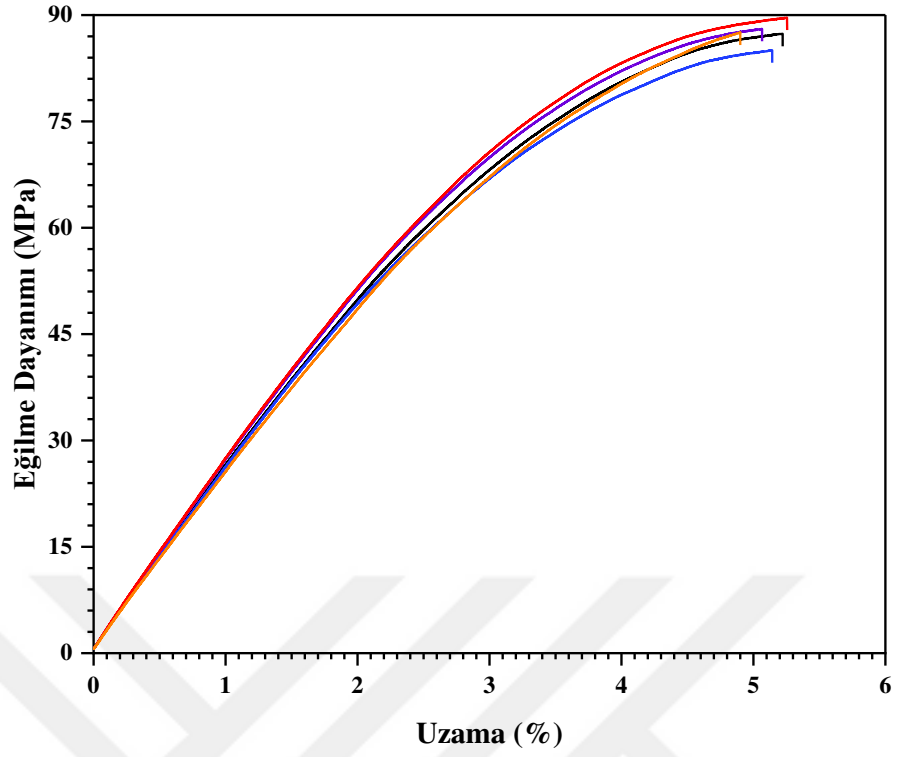
Şekil E.1.12. UPR-T10 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



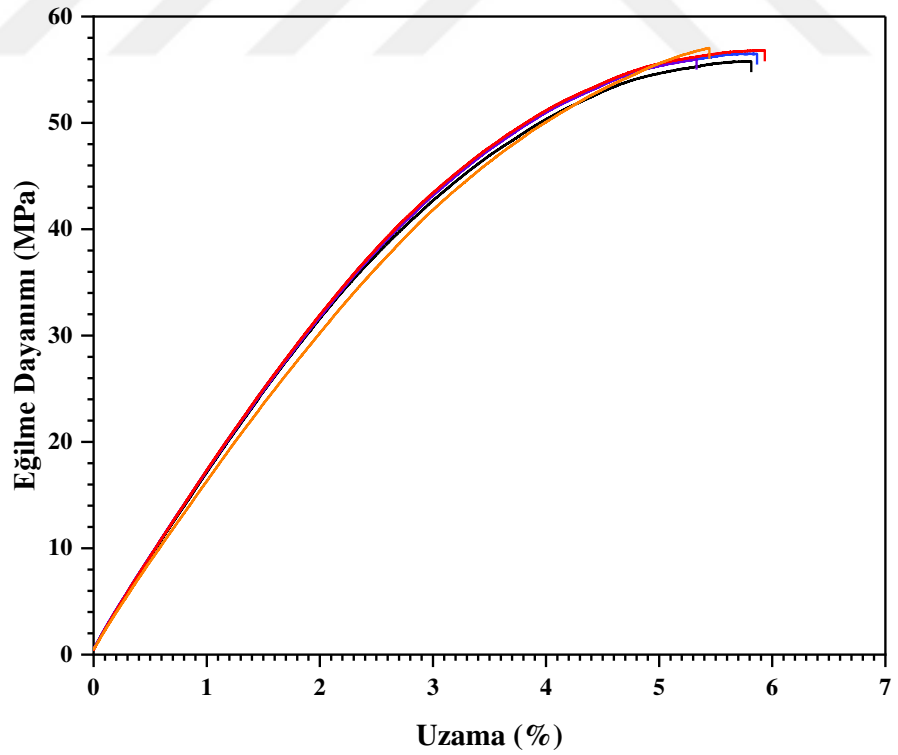
Şekil E.1.13. UPR-T15 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



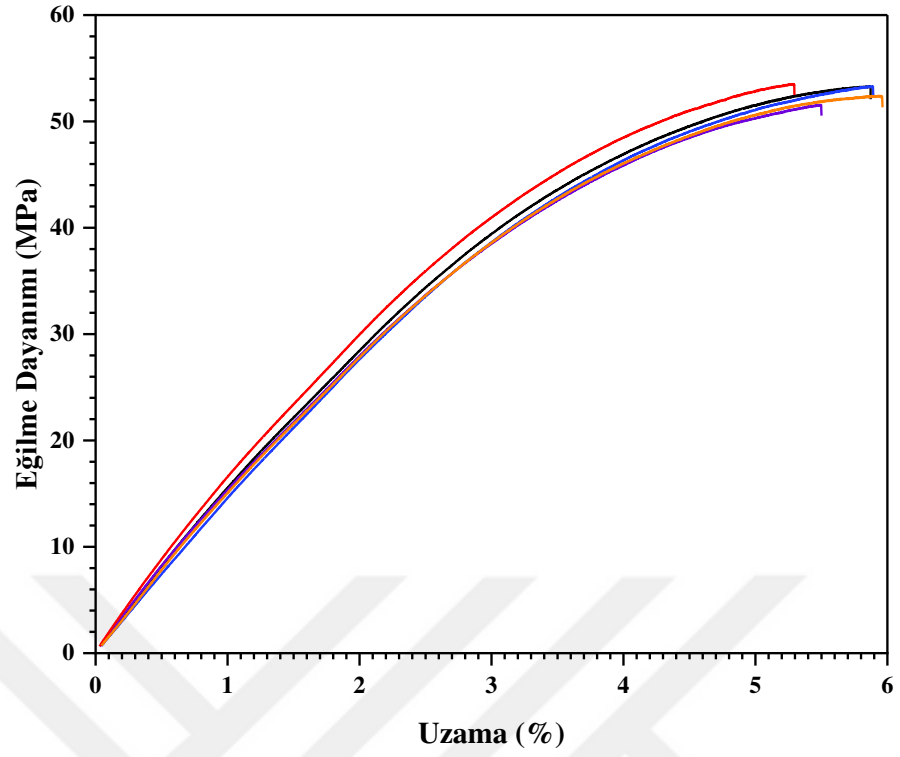
Şekil E.1.14. UPR-D5 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



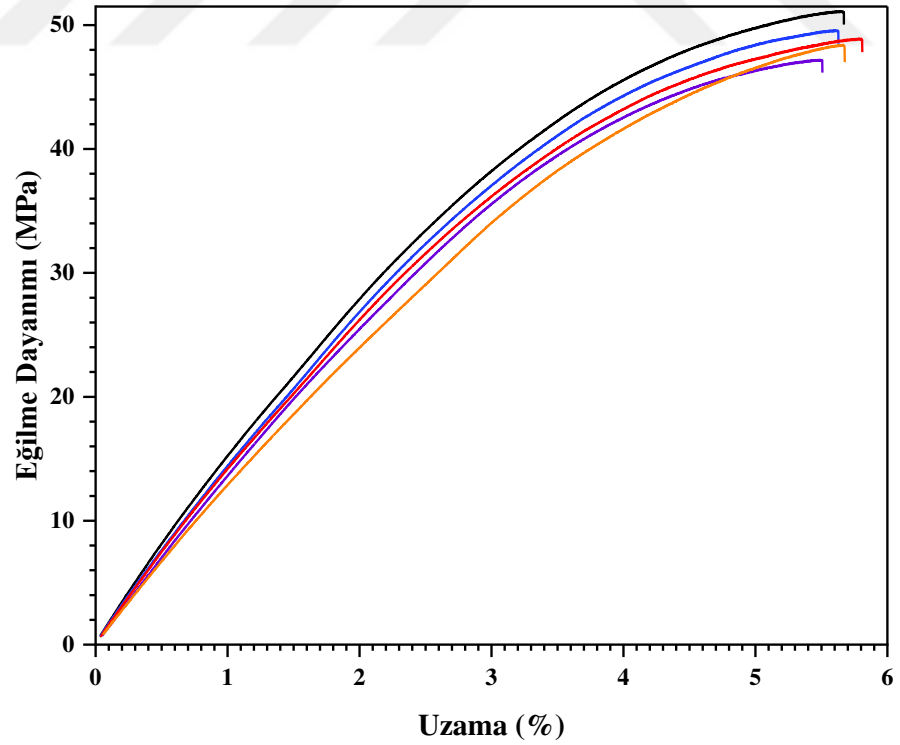
Şekil E.1.15. UPR-D10 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



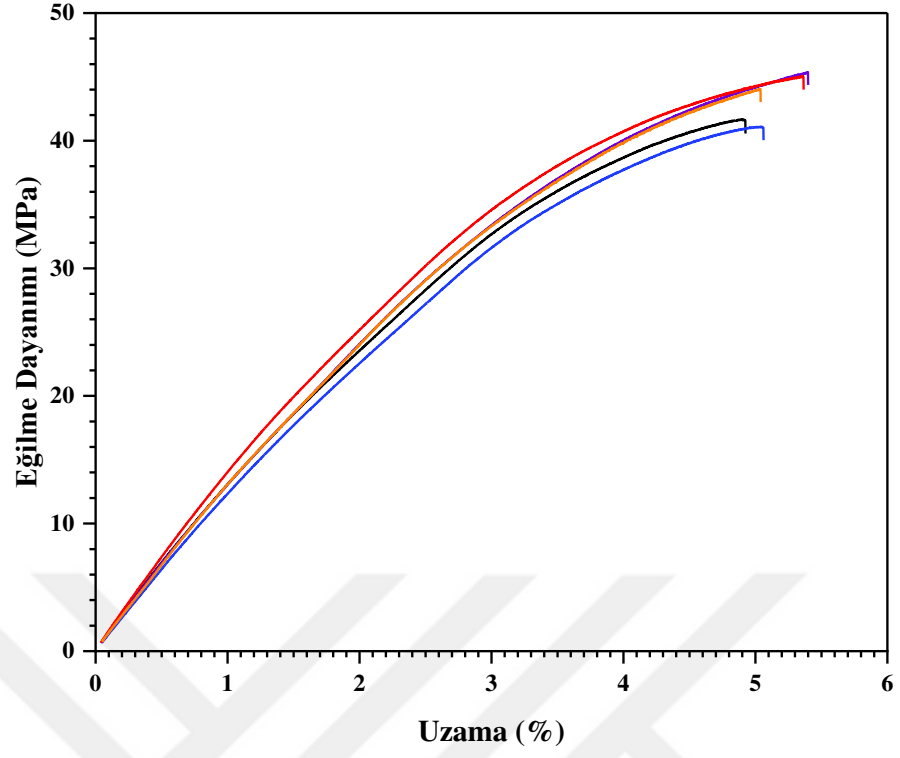
Şekil E.1.16. UPR-D15 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



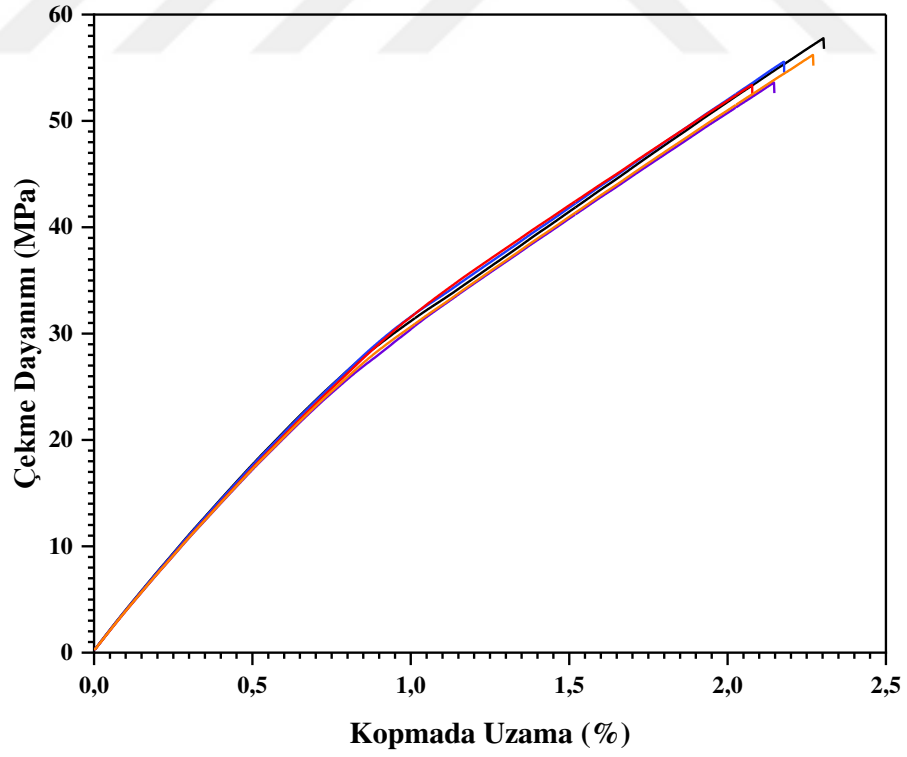
Şekil E.1.17. UPR-T10-A5 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



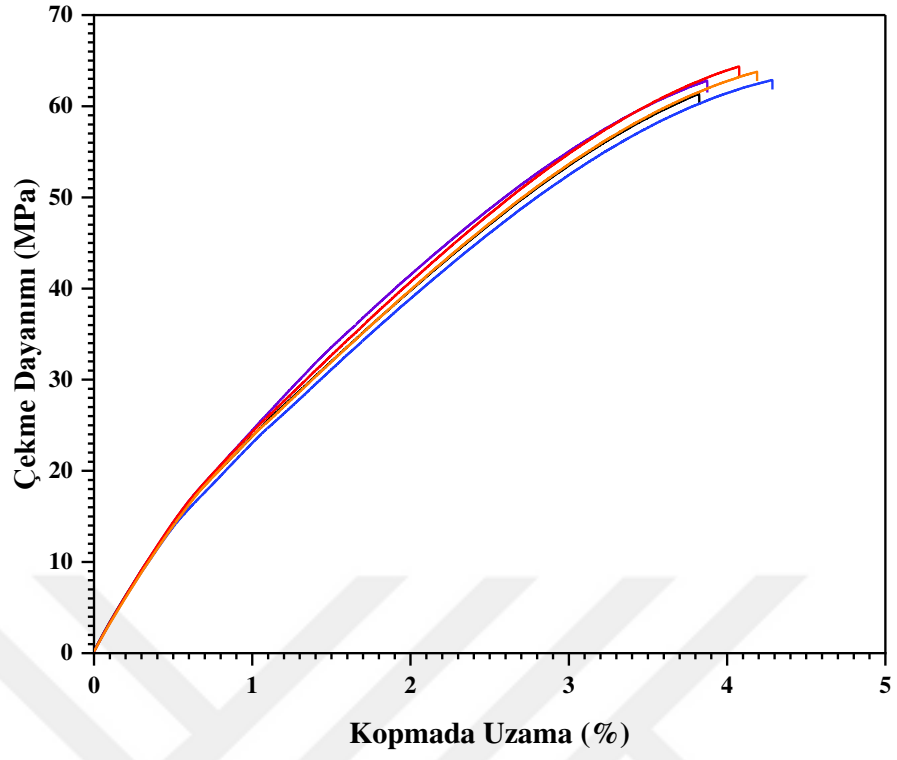
Şekil E.1.18. UPR-T10-A10 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



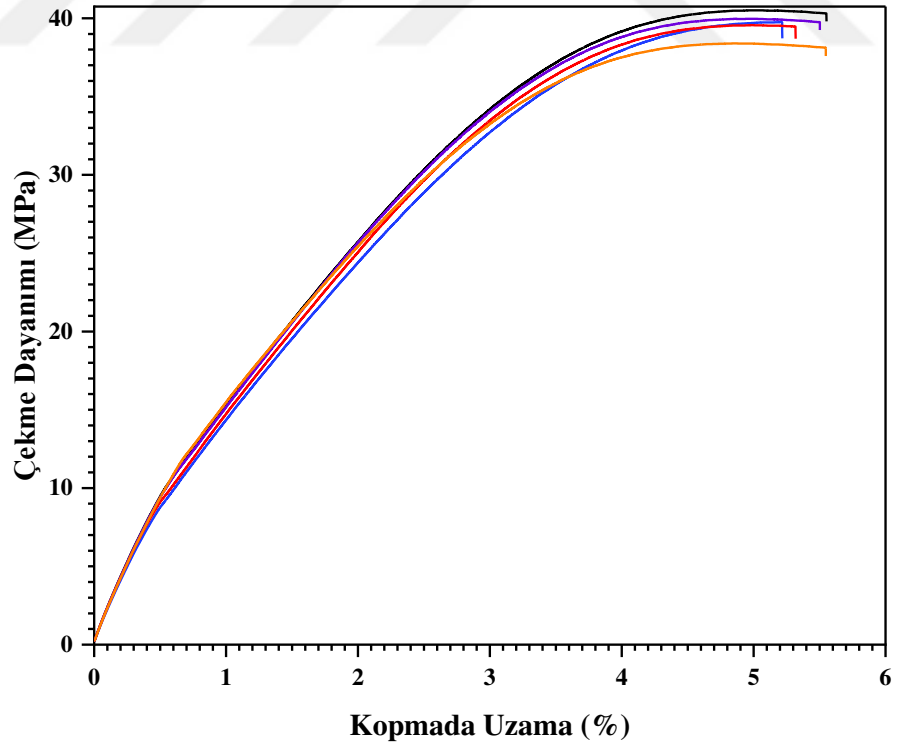
Şekil E.1.19. UPR-T10-A15 termoset reçinesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



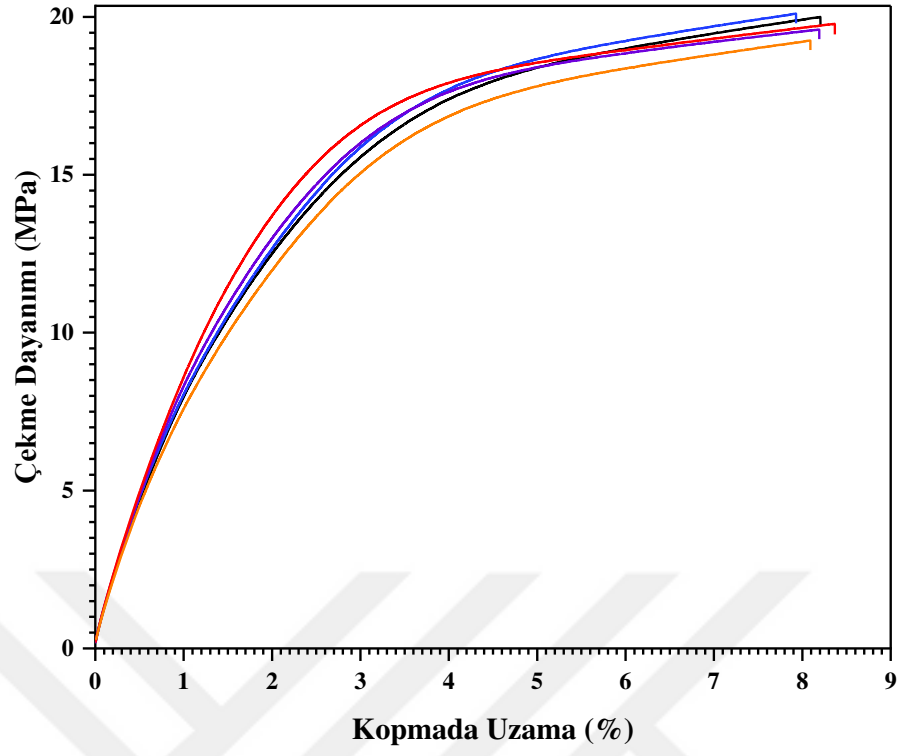
Şekil E.1.20. UPR termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



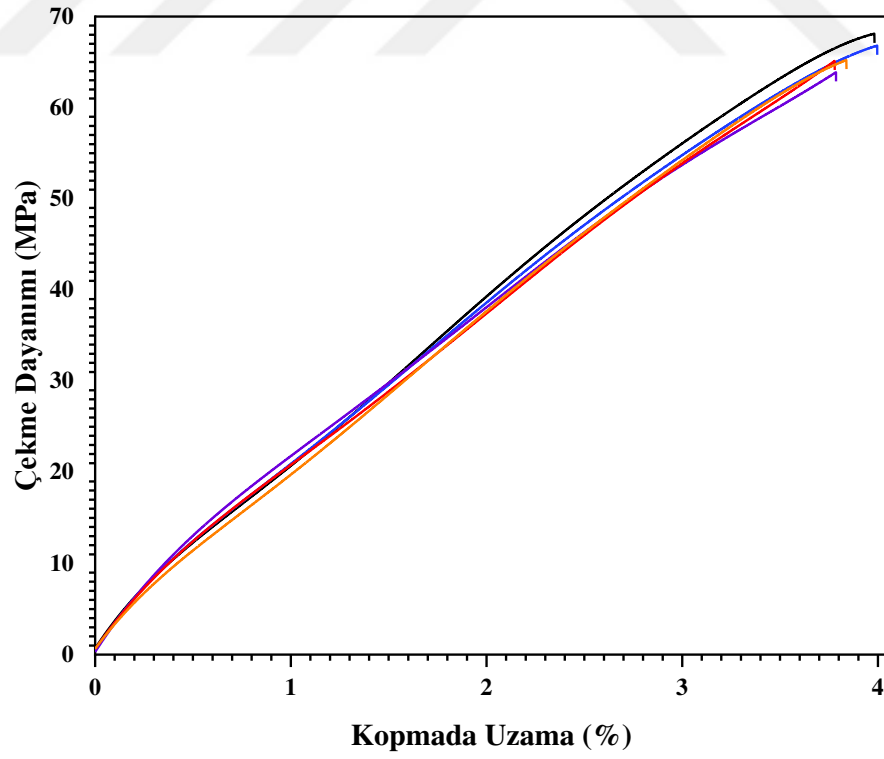
Şekil E.1.21. UPR-T5 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



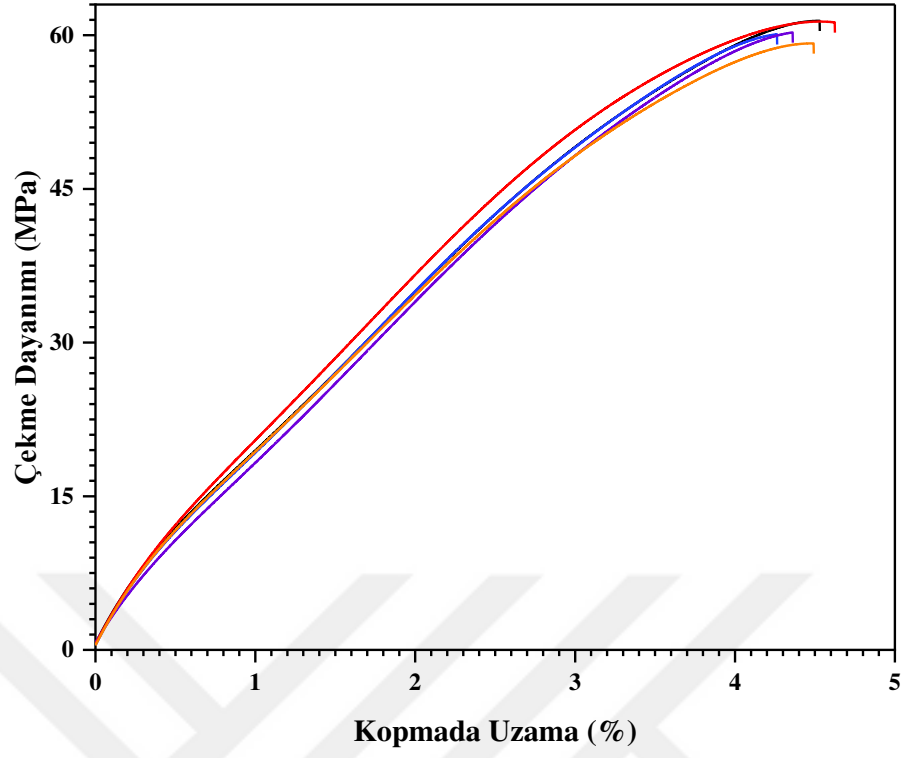
Şekil E.1.22. UPR-T10 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



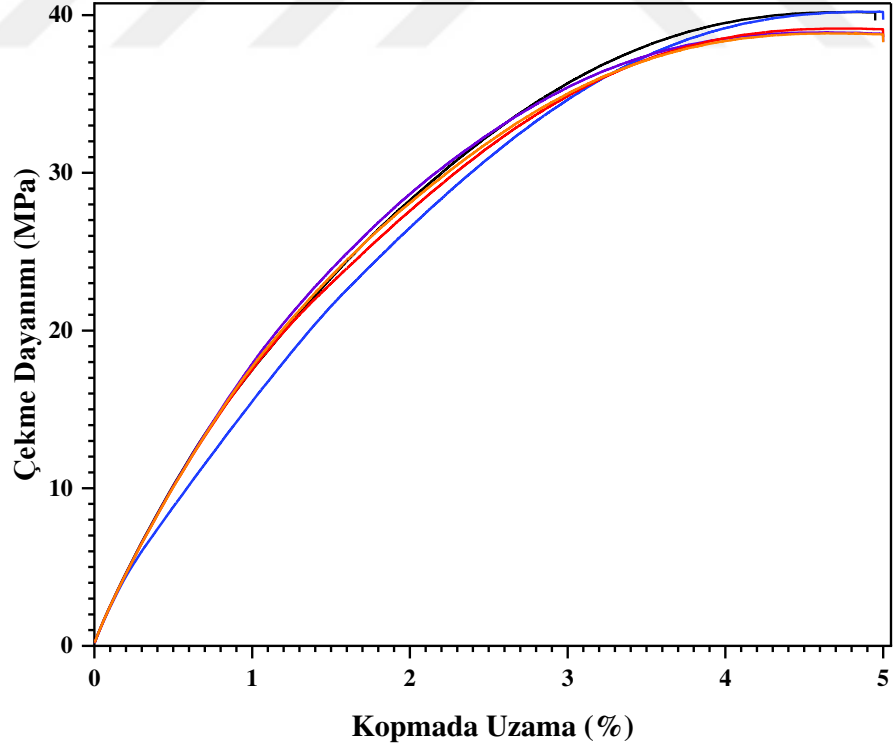
Şekil E.1.23. UPR-TI5 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



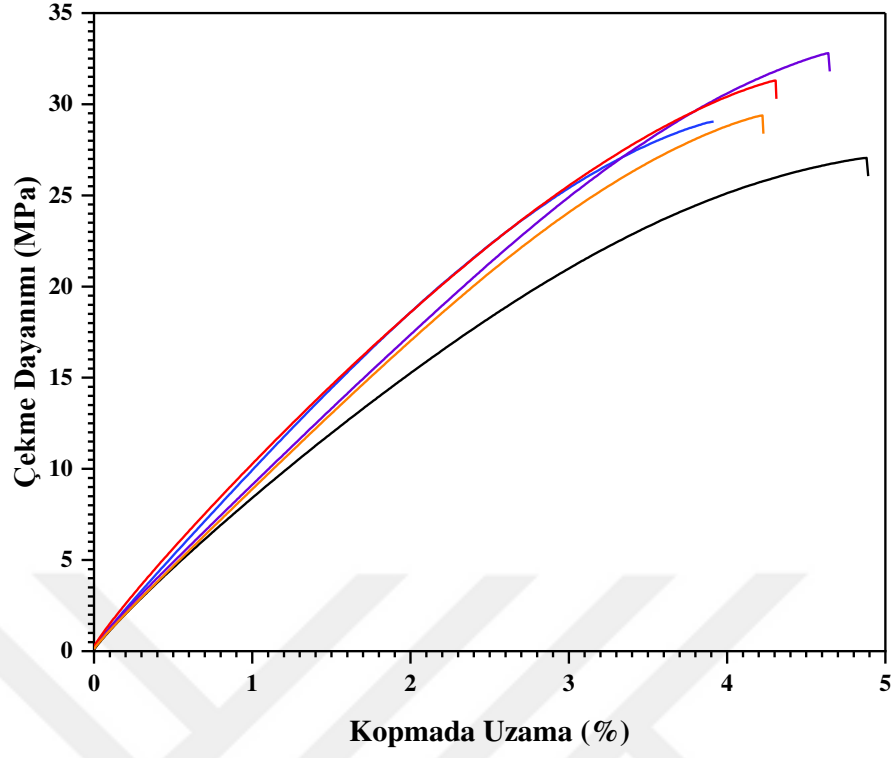
Şekil E.1.24. UPR-D5 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



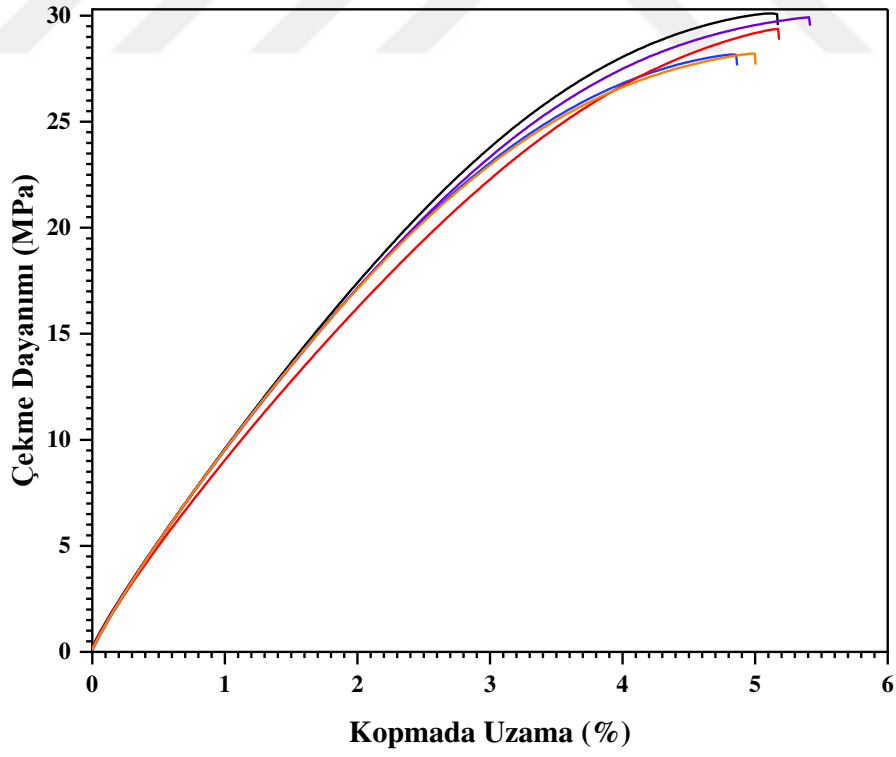
Şekil E.1.25. UPR-D10 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



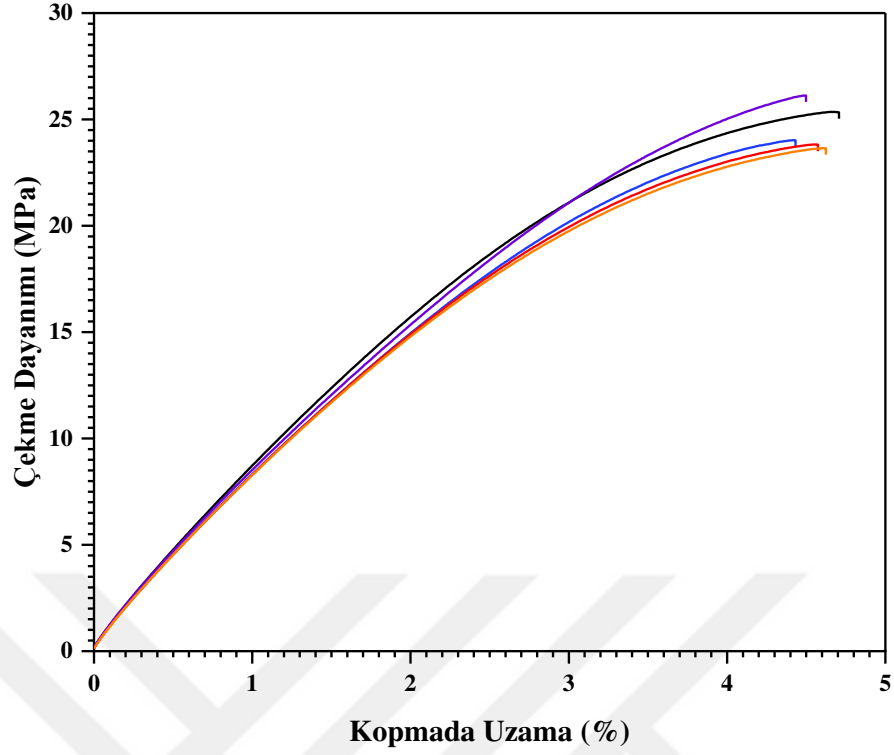
Şekil E.1.26. UPR-D15 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



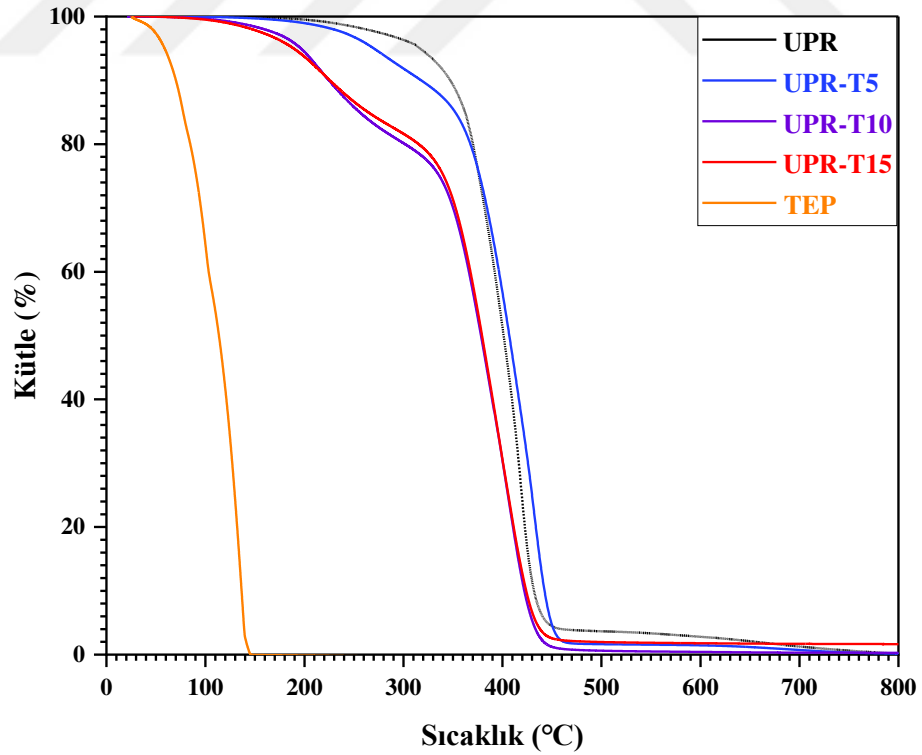
Şekil E.1.27. UPR-T10-A5 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



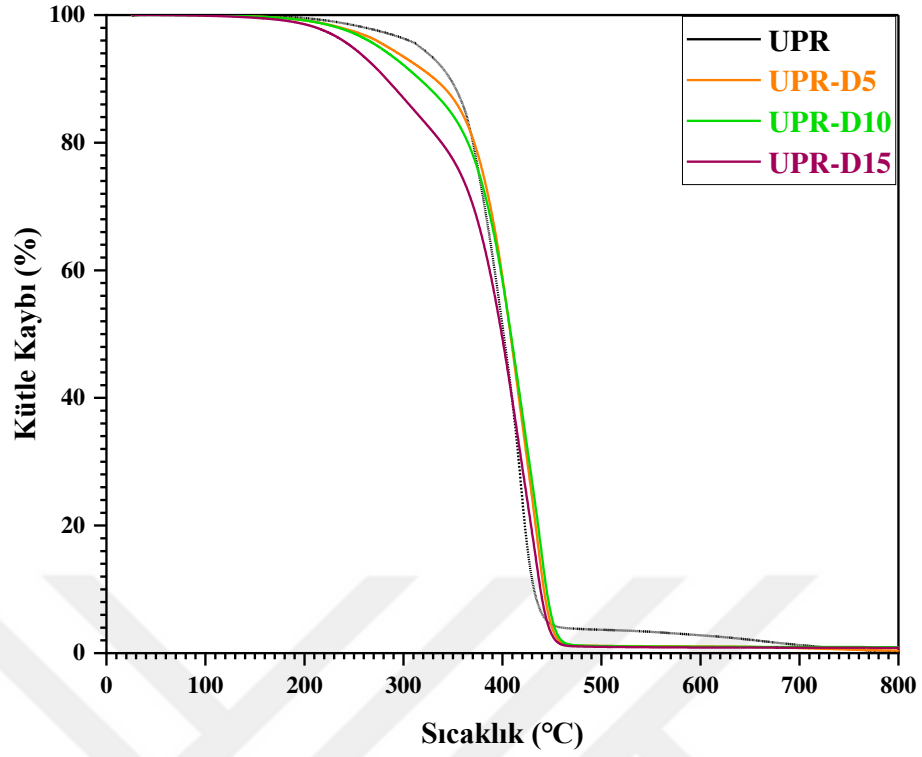
Şekil E.1.28. UPR-T10-A10 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



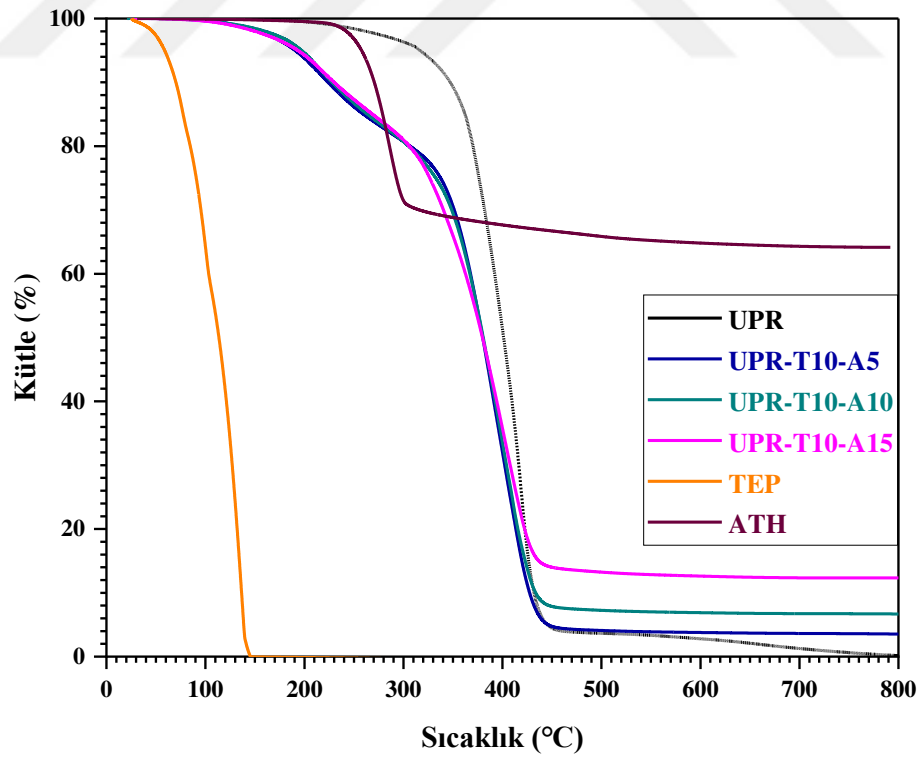
Şekil E.1.29. UPR-T10-A15 termoset reçinesinin çekme dayanımı-kopmada uzama eğrisi



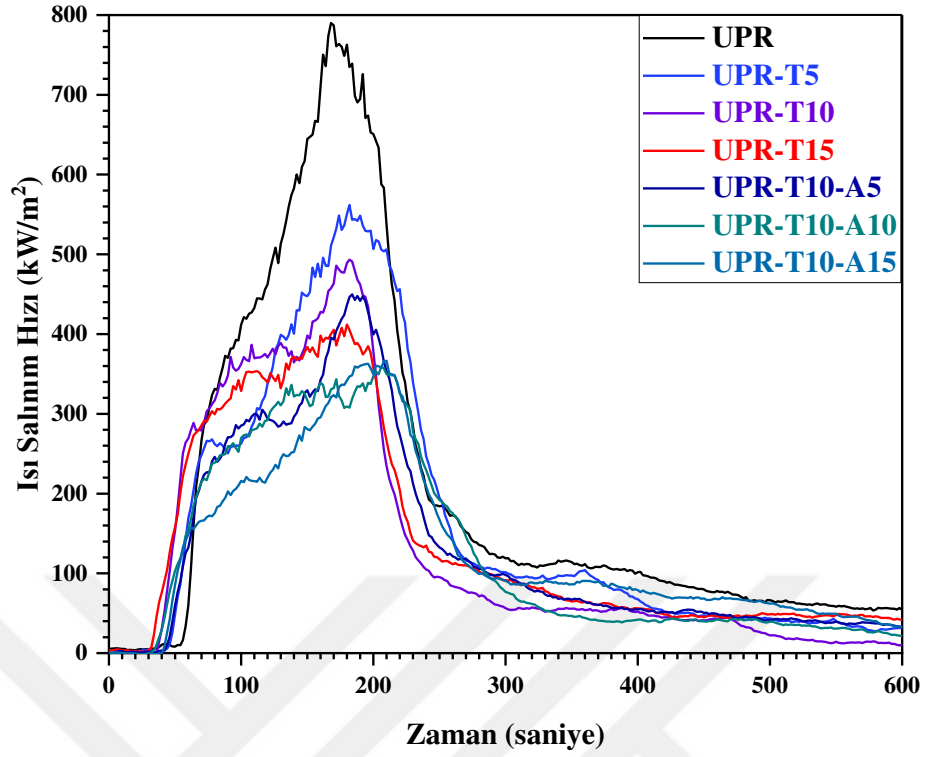
Şekil E.1.30. UPR, UPR-T5, UPR-T10, UPR-T15 termoset reçineleri ile TEP alev geciktirici katkı malzemesinin TGA eğrilerinin karşılaştırılması



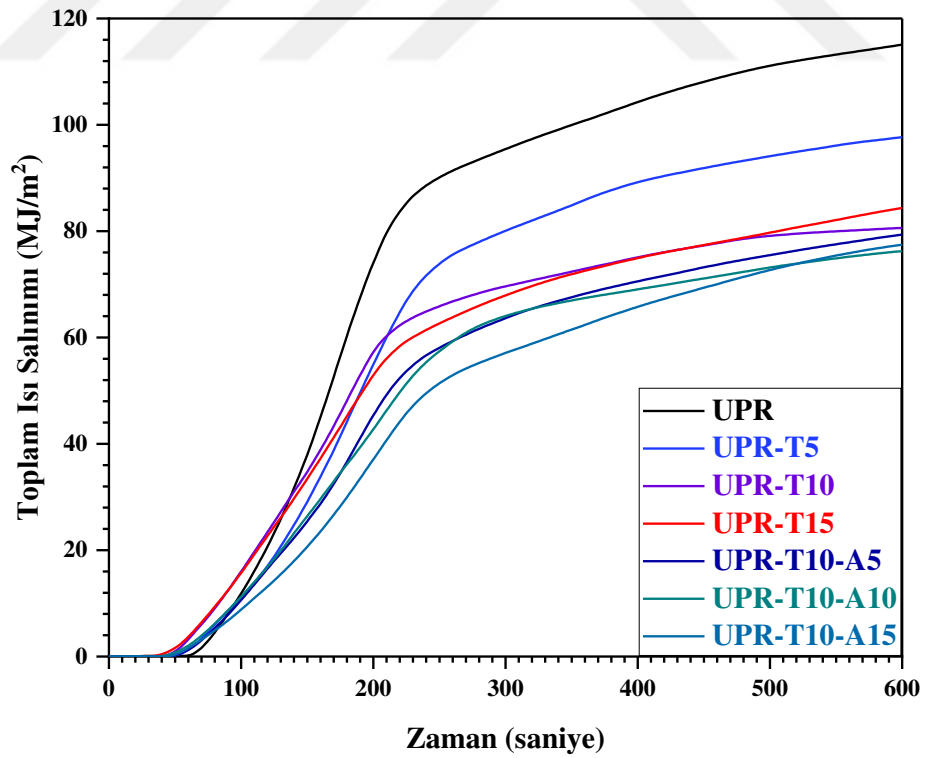
Şekil E.1.31. UPR, UPR-D5, UPR-D1, UPR-D15 termoset reçinelerinin TGA eğrilerinin karşılaştırılması



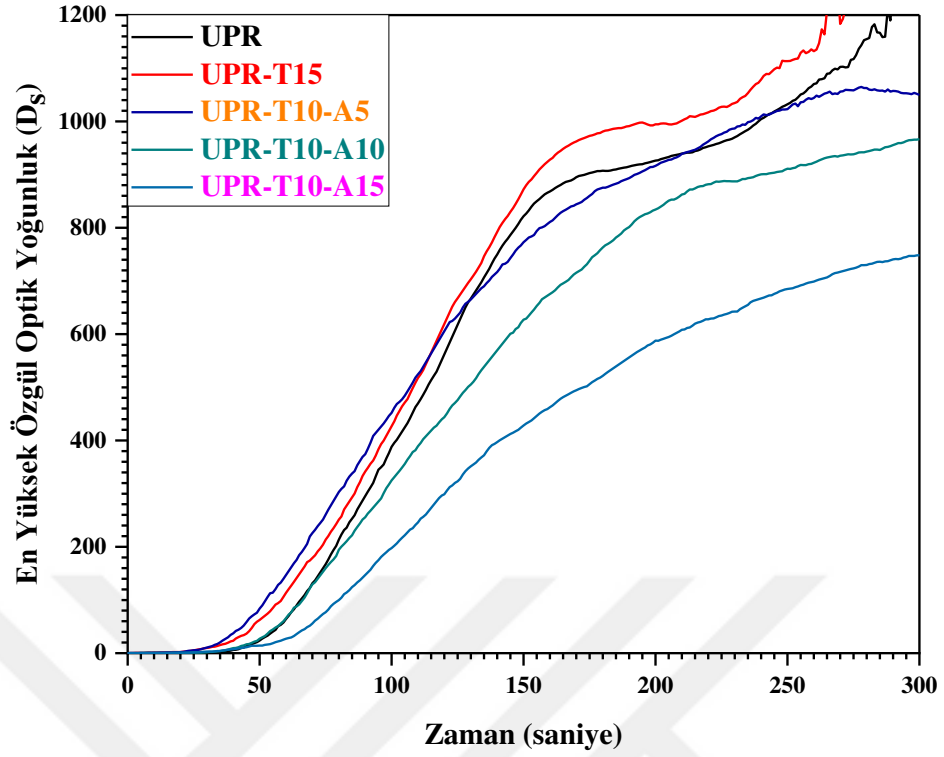
Şekil E.1.32. UPR, UPR-T10-A5, UPR-T10-A10 ve UPR-T10-A15 termoset reçineleri ile TEP ve ATH alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrilerinin karşılaştırılması



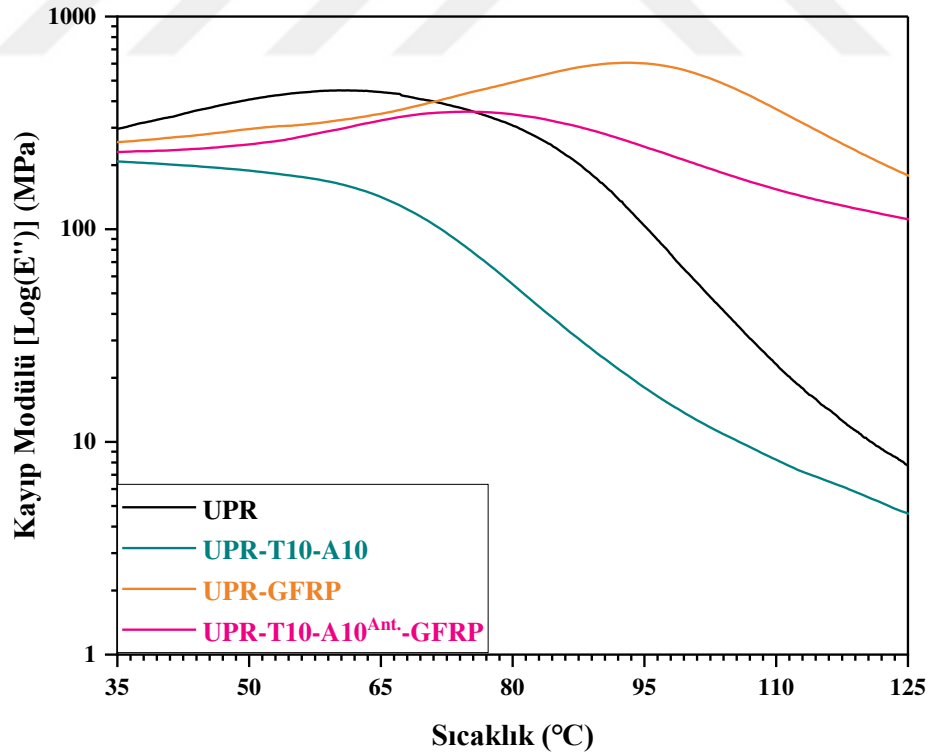
Şekil E.1.33. Termoset reçinelerin maksimum ısı salınım hızı eğrileri



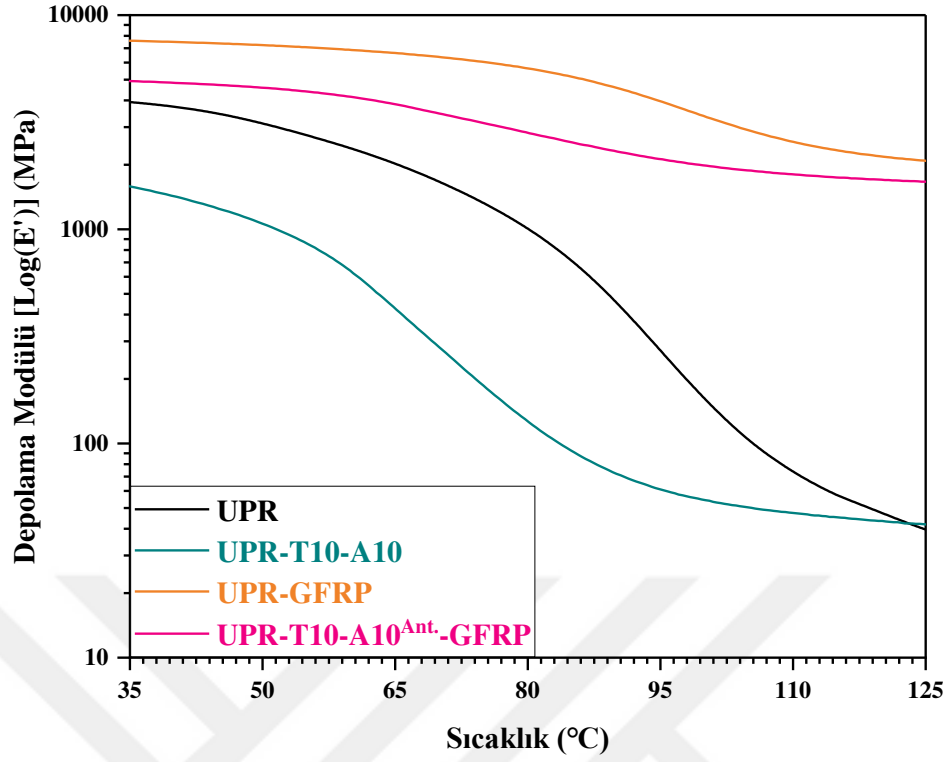
Şekil E.1.34. Termoset reçinelerin toplam ısı salınımı eğrileri



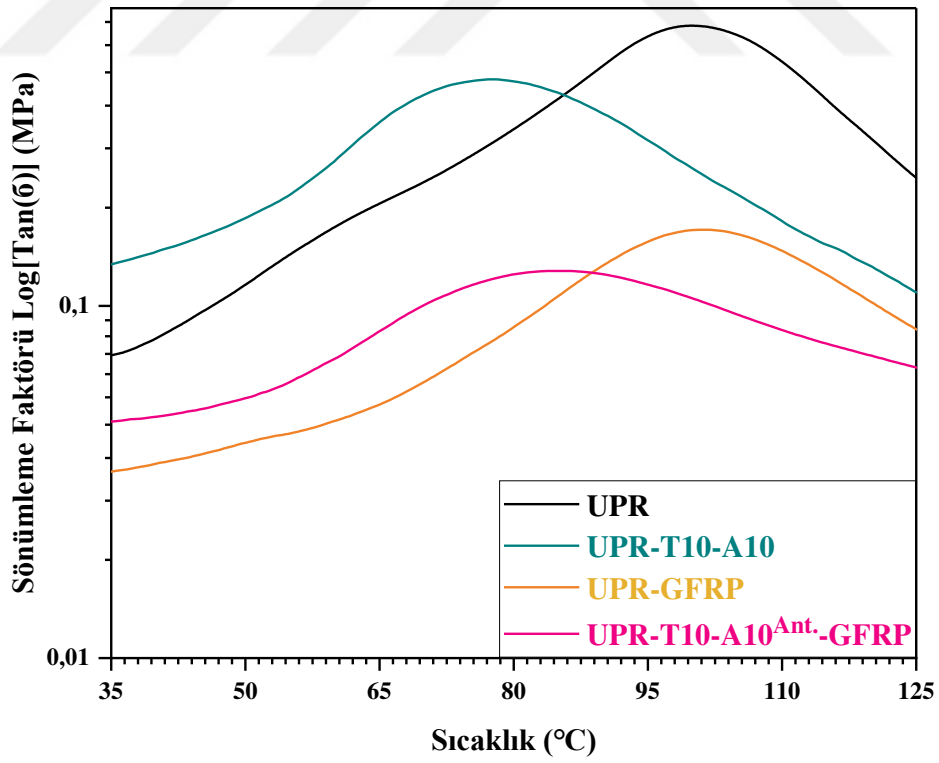
Şekil E.1.35. Termoset reçinelerin duman yoğunluğu eğrileri



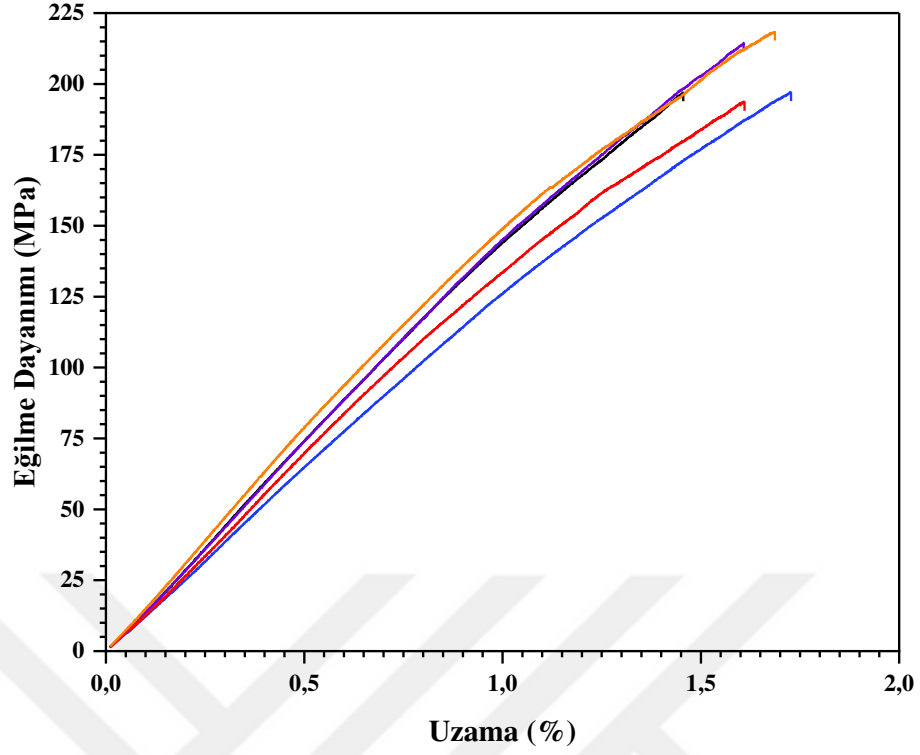
Şekil E.1.36. GFRP kompozit malzemelerin kayıp modülü eğrileri



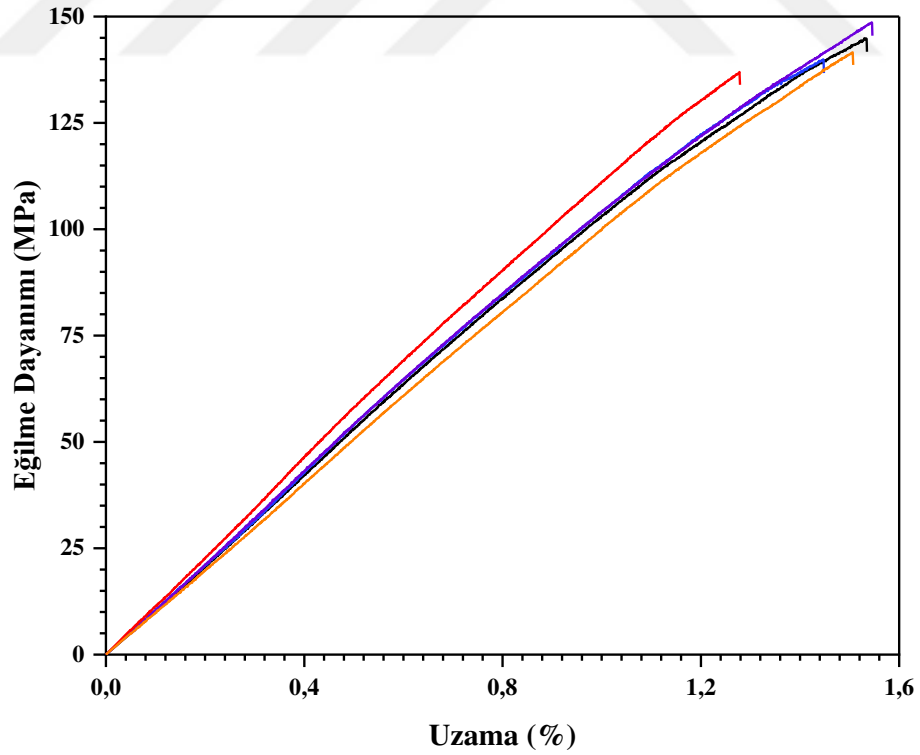
Şekil E.1.37. GFRP kompozit malzemelerin depolama modülü eğrileri



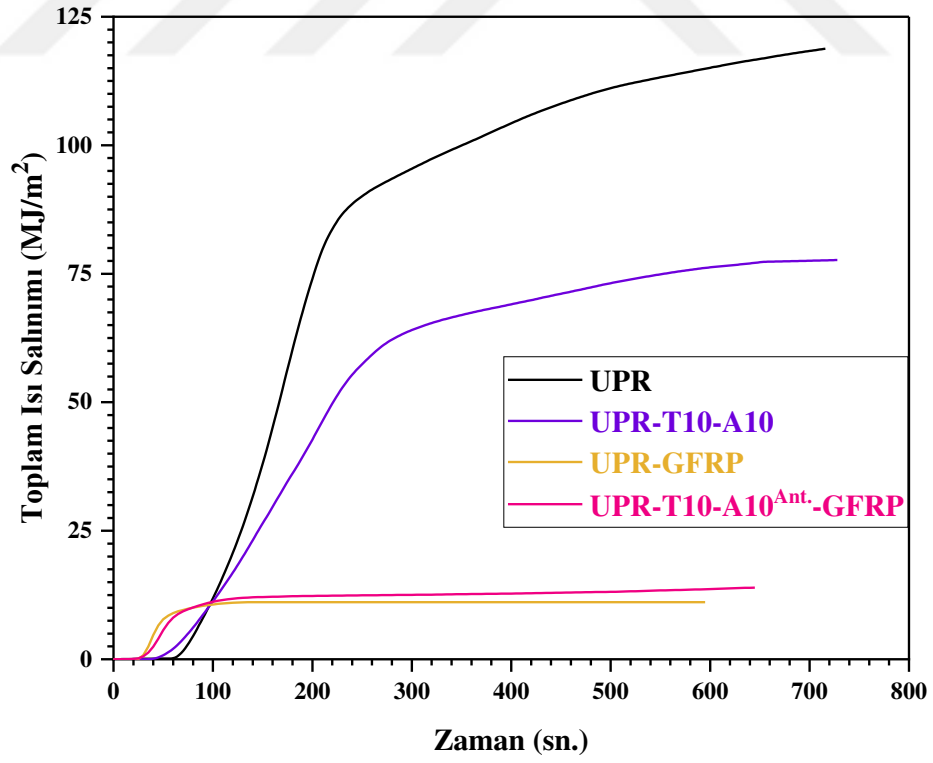
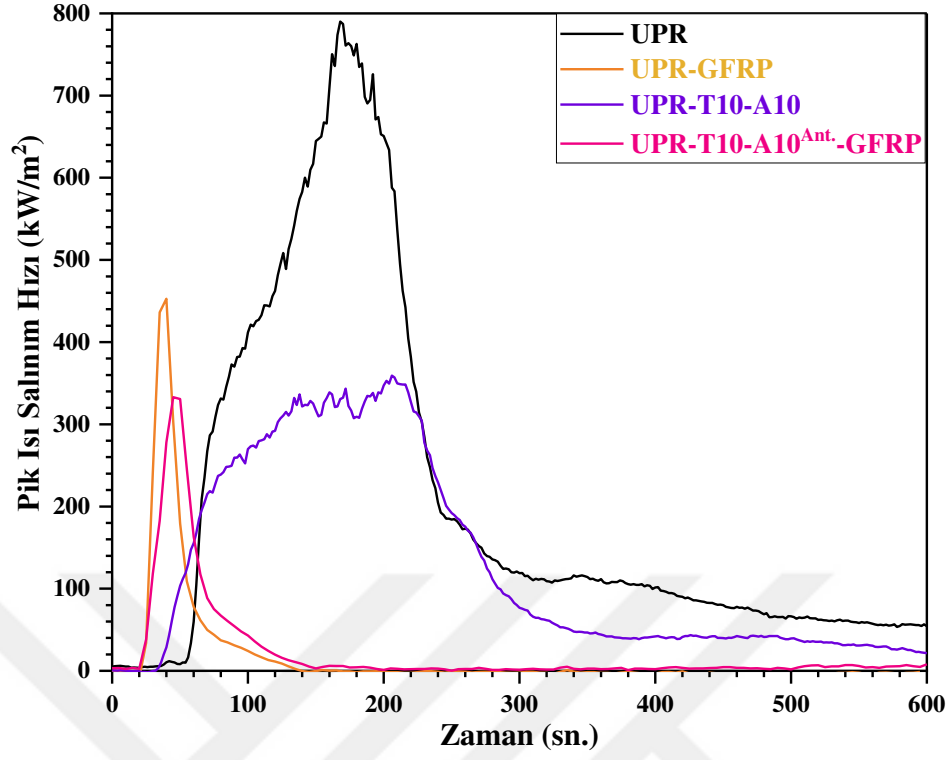
Şekil E.1.38. GFRP kompozit malzemelerin sönümlene faktörü eğrileri



Şekil E.1.39. UPR-GFRP kompozit malzemesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



Şekil E.1.40. UPR-T10-A10^{Ant.}-GFRP kompozit malzemesinin eğilme dayanımı-uzama eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-3234-189X

Ad Soyad : Deniz KARABULUT

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- Doktora: Mart 2025, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D., Kimyasal Teknolojiler B.D.
- Yüksek Lisans: Haziran 2018, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D., Kimyasal Teknolojiler B.D.
- Lisans: Haziran 2011, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- Eylül 2024-Halen, AR-GE Direktörü, POLRES Polyester Boya ve Kimya Sanayi Tic. A.Ş., Araştırma ve Geliştirme Departmanı
- Şubat 2024-Eylül 2024, AR-GE Mühendisi, KİMTEKS Poliüretan San. Ve Tic. A.Ş., Araştırma ve Geliştirme Departmanı
- Şubat 2020–Temmuz 2023, AR-GE Mühendisi, ESKİM Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş., Araştırma ve Geliştirme Departmanı
-

Makaleler:

- Karabulut D., Subaşı Ç., Çelebi H., Üreyen M. E., Seyhan A. T., Karaer F., Tezgören Y., Tezgören E., Kurt Ö, Ersöz S. (2025), Synthesis of unsaturated polyester resin with phosphate based flame retardants and investigating their thermal, mechanical, and flame-retardant properties, Journal of Applied Polymer Science, 142 (5), 56442.
- Karasu B., Karabulut D., Biçer A., Varol U. C., Oytaç Z. E. (2019), Seramik Sektöründe Dijital Boya (İnk–Jet) Uygulamaları, El-Cezeri, 6 (3), 691-711.
- Karabulut D, Akyalçın S (2021), Friedel-Crafts alkylation of benzene with benzyl alcohol over H-MCM-22, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 19 (5), 5141-551

Bildiriler:

- Karabulut D., Çelebi H., Üreyen M. E., Seyhan A. T. (2024), Synthesis of Unsaturated Polyester Resin with Phosphate Based Flame Retardants and Investigating Their Thermal, Mechanical, and Flame Retardant Properties, IX. Polymer Science and Technology Congress with International Participation
- Kaynak E., Üreyen M. E., Yüksel G., Karabulut D. (2020), Flame Retardant and UV Resistant Polypropylene: A Study of Phosphorus and NOR-HALS Compounds, 6th International Fiber and Polymer Research Symposium

Yer Aldığı Projeler:

- Elektrikli Taşıtlar İçin Batarya Teknolojileri Araştırma ve Geliştirme Platformu / TUBİTAK
- Termoset Polyester Reçine Esaslı Çok Fonksiyonlu Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi / Bilimsel Araştırma Projesi
- Fosfor Esaslı Güç Tutuşur Katkılı Polipropilenin UV Dayanımı ve Yanma Davranışına Engellenmiş Amin Işık stabilizatörlerinin (HALS) Etkisinin İncelenmesi / TUBİTAK