



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

Journal homepage: www.journal.boren.gov.tr



Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği

Duygu Yılmaz Aydın^{1*}, Metin Gürü¹, Barış Ayar², Çetin Çakanyıldırım²

¹Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

²Hitit Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030 Çorum, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

İlk gönderi 12 Şubat 2016
Revize gönderi 14 Mart 2016
Kabul 14 Mart 2016
Online yayınlanması 24 Mart 2016

Anahtar kelimeler:

Bor bileşikleri,
alev geciktirici,
yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment,
boratlar
floroboratlarda

ÖZET

Sanayileşme ve teknolojik gelişmeler arttıkça; geniş uygulanabilirliğe sahip, çevre dostu, toksik olmayan, yüksek sıcaklığa ve alev dayanıklı, fonksiyonel malzeme arayışı da artmaktadır. Bor tüm bu ihtiyaçlara cevap verebilecek stratejik öneme sahip, gelişen sanayi ve teknolojik ilerlemelerin temel girdi maddelerinin başında gelen vazgeçilmez mineral kaynaklarından biridir. Ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari amaçla üretilen özel bor bileşikler mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Özel bor bileşiklerinin kullanım amaçlarından biri de alev geciktirici olarak kullanılabilirliğidir. Alev geciktirici katkı maddeleri, yanmanın başlamasını ve ilerlemesini engelleyerek, bazı durumlarda can ve mal güvenliğini, bazı durumlarda da çevreyi korumaya yardımcı olurlar. Yanıcı malzemelerin, daha geç tutuşmalarını sağlayabilmek ve yanmanın ilerlemesini önemli derecede azaltabilmek, alev geciktirici katkı maddelerinin ilavesi ile gerçekleştirilebilir. Borlu bileşikler alev geciktirici olarak yaygın kullanım alanı bulmuştur. Borlu bileşikler ahşap, selülozik yalıtım, PVC ve tekstil malzemelerine katılarak bu malzemelere güç tutuşurluk özelliği kazandırılırlar. Bu çalışmada alev geciktiriciler üzerinde genel bir inceleme yapılmış, borlu bileşiklerin alev geciktirici etkisi yapılan çalışmalar üzerinden gösterilmiştir.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 February 2016
Received in revised form 14 March 2016
Accepted 14 March 2016
Available online 24 March 2016

Keywords:

Boron compounds,
flame retardant,
high temperature resistant pigment,
borates,
fluoroborates

ABSTRACT

The search for functional materials which have specialities such as broad applicability, eco- friendly, being non-toxic, durable at high temperature and flame resistance is increasing with industrialization and technological development. Boron is the one of the indispensable mineral resources which can respond the all of these needs, having strategic importance and one of the main input materials of the growing industrial and technological progress. Except of crude and refined products, special boron compounds which are commercially produced by using especially refined boron products with methods which require high technology are available in the world. Each of these special boron compounds is used for specific purposes in different sectors. One of the purpose of use of special boron compounds is that they can use as flame retardant. Flame retardant additives inhibit the initiation and progress of the combustion so that they help to protect in some cases, environment, in some cases, life and property safety. To provide ignition of flammable materials later and to reduce significantly the progress of combustion can be realized by addition of flame retardant additives. Boron compounds have wide usage area as flame retardant. Boron compounds participate in wood, cellulose insulation, PVC and textile materials and they bring flame retarding property to these materials. An overall review have been conducted on the flame retardants in this study and flame retardant effect of boron compounds have been shown through other studies.

*Sorumlu yazar: d.yilmaz@gazi.edu.tr

1. Giriş

Bor; rezervlerinin %73,5'i Türkiye'de bulunan; cam, tarım, savunma, sağlık, nükleer, seramik sanayileri gibi birçok alanda kullanılan oldukça değerli bir elementtir. Tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliklere sahip olan bor, yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır.

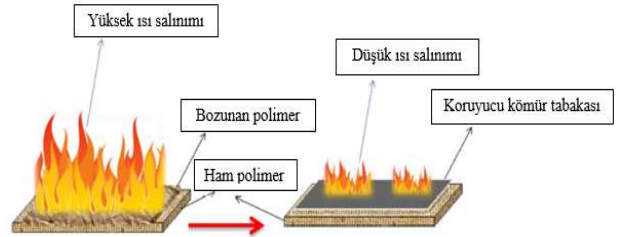
Borun alev geciktirme etkisi birçok çalışmaya konu olmuştur. Özel bor bileşiklerinden olan çinko borat ve floroboratlar gibi alev geciktirici özelliğe sahip borlu bileşikler artık günümüzde en çok kullanılabilecek alev geciktirici olma potansiyeline sahiptir. Diğer taraftan yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment özelliğini taşımaktadır [1].

Malzemelerin yanma karakteristikleri çok önemlidir. Yanmanın başlama sıcaklık derecesi kadar, malzemenin yanmaya başladıktan sonra yanmanın kendiliğinden yayılma hızı da büyük önem taşır. Örneğin; temelde bir organik bileşik olan plastikler alevle karşı çok duyarlıdır. Genellikle termoplastiklerin çoğu, alevle veya aşırı sıcaklık ile temas ettikten sonra kullanılmaz hale gelirler. Yanan malzemelerin yanma hızı, bazı katkı maddeleri kullanılarak yavaşlatılabilir [2]. Yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için plastik, ağaç ürünleri, tekstil, kağıt, yapıştırıcı, kaplama, havacılık ve elektronik endüstrilerindeki karmaşık kompozitlerde yaygın kullanılan epoksi reçine vb. malzemelerin içine yanmayı geciktirici ve dumanı bastırıcı mineral katkı maddelerinin ilavesi günümüzde sürekli artmaktadır. Alev geciktiriciler alevin üründe yayılmasını ve ilerlemesini geciktirmesi bakımından gereklilerdir.

Alev geciktiricilerin, öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve içine katıldığı ana malzemenin işleme özelliklerine zarar vermemesi beklenir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddeleri, hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin yanmasına devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarını azaltmaktadır. Etkin bir alev geciktirici düşük tutuşma hızına sahip olmalıdır. Yanıcılığın şiddetini azaltabilmeli, düşük hızda ve miktarda dumana neden olmalıdır, zehirli olmamalıdır. Belirli kullanım alanı için özellikleri ve görünüşleri kabul edilebilir olmalı, ürünün fiyatına etkisi az olmalıdır.

Alev geciktiriciler farklı mekanizmalara sahiptir. Polimer yanarken yanma prosesini geliştiren buhar fazı serbest radikaller oluşturur. Katkı maddeleri, tek başına veya bileşiklerdeki diğer malzemelerle birlikte, alt tabakalardan zincirleme reaksiyonlarla serbest bırakılan radikallerin oluşmasını engelleyerek alev geciktirmeyi sağlar. Bromlu ve klorlu alev geciktiriciler bu şekilde çalışır [3]. Alev geciktiriciler ürünün ısı kapasitesini artırarak ya da yanıcılık alt sınırı altındaki bir seviyede yakıt içeriğini azaltarak fiziksel seyreltme mekanizmasıyla çalışırlar. Bu gruba örnek olarak cam fiberler ve

bazı minerallere verilebilir. Bazı alev geciktiriciler yanma boyunca ürün bozduğunda büyük hacimlerde yanmayan gazlar üretirler. Gazlar alevlenme sınırının altında alev oksijen kaynağını veya yakıt konsantrasyonunu seyreltir. Metal hidroksitler, metal karbonatlar alev geciktirici olarak kullanıldıklarında bu şekilde çalışırlar. Gaz yan-ürünleri yanma alanında oksijen konsantrasyonunu da azaltır, böylece alevin yayılması azalır. Antimon trihidroksit ve magnezyum hidroksitin termal bozulması ile oksit ve su oluşur. Bu endotermik proses polimer yüzeyini soğutur ve ateşin yayılmasını bir süre geciktirir. Alev geciktiricinin hacmindeki su miktarı arttıkça, alev geciktirici malzemenin etkinliği artar. Kristal su muhteviyatı, endotermik özelliğinden dolayı ısıyı soğurmada sıcaklık yükselmesini geciktirmektedir. Diğer taraftan malzemelerin yüzeylerinde oluşan tabakalar, malzemenin oksijenle temasını kesmektedir. Bu tabaka polimeri izole eder, pirolizi yavaşlatır ve malzemenin yanması için ek gazların salınımını engelleyen bir bariyer oluşturur. Fosfor bileşikleri bu mekanizmayla fosforik aside dönüşmektedir [4].



Şekil 1. Polimerlerde kömürleşme mekanizması

Bu çalışmada borlu bileşiklerin alev geciktirici etkisinden ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliğinden bahsedilmiştir.

2. Geleneksel alev geciktiriciler

Çoğunlukla alev geciktirici olarak alümina, magnezyum hidroksit, antimon trioksit; fosfor, bor, klor, azot ve brom bileşikleri kullanılır. Metal hidroksitler antimon – halojen sistemlerine göre düşük maliyetli yangın geciktiricilerdir. İnorganik hidroksitler daha kolay kontrol altında tutulabilir ve daha az zehirlidirler. Alüminyum trihidroksit en çok kullanılan inorganik hidroksit yapısındaki alev geciktiricidir. Magnezyum hidroksit daha yüksek sıcaklıklarda kullanımı daha uygun olan bir alev geciktiricidir. Metal hidroksitler önce endotermik olarak bozunur, ortama su verirler. Endotermik dekompozisyon ısı pompası gibi görev yapar ve substratları soğutarak polimerlerin pirolizini düşürür. Suyun ortama verilmesi yakıtı seyreltir ve kritik yakıt/oksijen oranından kaçınılmasını sağlar. Seramik bazlı bir tabaka oluşumu gözlenir ve bu da yalıtıcılık özelliğini geliştirir [5]. Yanmayı önlemek amacı ile eskiden beri önemli miktarda kullanılan ve halojenli polimerik maddelerde çok iyi bir yanma direnci sağlayan maddelerden biri

antimon oksittir. Alev geciktirici madde olarak antimon oksidin kullanıldığı şartlarda yanma ürünü üzerinde yapılan araştırmalarda mevcut antimonu çoğunun buhar fazına geçtiği görülmüştür. Bu durum duman oluşumunu arttırmaktadır ve antimon oksidin zehirli özellikte bir malzeme olması diğer malzeme araştırmalarını zorunlu kılmıştır. Halojenli alev geciktiriciler etkilerini yanma prosesini keserek sağlarlar ve böylece çıkan duman miktarı artar. Bu alev geciktiriciler plastiklerin yanmasını önleyemezler. Bazı alev geciktirici bileşikler yanma sırasında karbon monoksit ile fosgen gibi toksik bileşikler oluşturmaktadır. Antimon trioksit ve halojenürlü bileşikler EPA (Environmental Protection Agency) tarafından yasaklanmıştır. Çünkü yangın sırasında toksik gaz salınımına neden olurlar. Çoğu uygulamalarda halojenürlü bileşiklerin toksik gaz ve duman salınımindan, korozif oluşundan dolayı tehlikeli durumlar ortaya çıkmıştır. Halojenürlü bileşiklerin yasaklanması sinerjistik bileşiklerin kullanımını arttırmıştır.

3. Borlu alev geciktiriciler

Borlu bileşikler alev geciktirici olarak kullanıldıklarında çevre dostudurlar. Toksik gaz salınımına neden olmazlar. Düşük uçuculuk değerine sahiptirler. Borlu alev geciktiriciler polimer zincir oksidasyonu için bariyer görevi gören camsı koruma tabakasının oluşumuna neden olur. Yanan malzemenin üzerini oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırırlar.

Borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı konusunda çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Sadowska ve diğerleri; çalışmalarında boru, poliüretan ve polizosiyanürat köpüklerin hazırlanmasında kullanarak, borun bu köpükler üzerinde alev geciktirici etkisi olduğunu gözlemlemiştir [6]. Akarslan borik asitin pamuklu kumaştaki alev geciktirici özelliğini incelemiş ve borik asitin pamuklu kumaştaki gerilme mukavemetini azalttığını ve alev geciktirme özelliğini artırdığını gözlemlemiştir [7].

Yapılan çalışmalar borlu bileşiklerin etkili alev geciktirici özelliğine sahip olduklarını göstermektedir.

3.1. Borat bileşikleri

Borat bileşikleri; alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, halojenli polyester ve naylonlarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılır. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılır. Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Çinko boratın halojen içeren ve içermeyen sistemlerde alüminyum hidroksit ve magnezyum

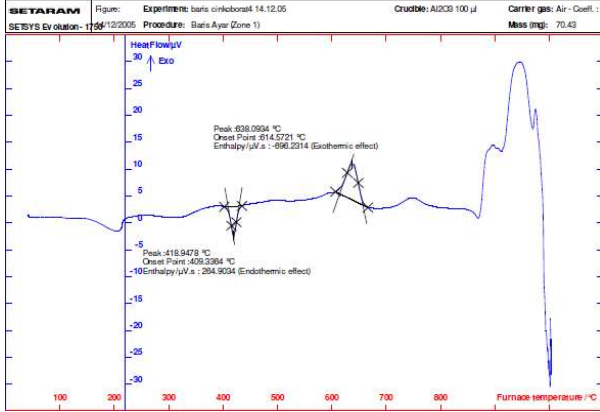
hidroksit ile birlikte kullanılma özelliğine sahip olduğu diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı çinko borat talebini daha fazla arttırmaktadır.

Çinko borat, alev geciktirici olarak kullanılmasının dışında, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayiinde ergime noktasını düşürücü olarak da kullanılabilir. Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre bazı avantajları vardır. Çinko borat; duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır. Çok çeşitli sayıda plastikte, etkili alev geciktirici olarak kullanılır, borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar, antimon ile birlikte kullanıldığında yüksek dereceli bir alev geciktirici özelliğe sahiptir, antimon trihidroksit ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir. Boyama (renk verme) kuvveti zayıftır, elektriksel özellikleri iyileştirir, metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır. Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur. Nem absorblamaz ve suda çözünmez [8].

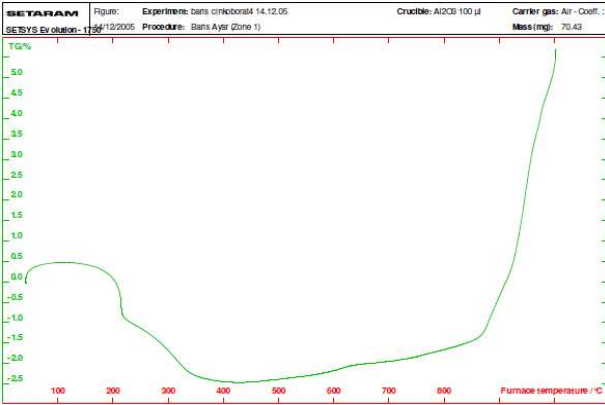
Formicola ve diğerleri; çinkoboratın alev geciktirme etkisi üzerinde çalışmıştır. Çalışmalar sonucunda çinkoboratın toplam ısı salınımını ve duman üretim hızını azalttığı görülmüştür [9]. Ishii ve diğerleri; kalsiyum boratın alev geciktirici özelliği üzerine çalışmalar yapmış ve küçük miktarlarda kalsiyum boratın katılmasının epoksi kalıplama bileşiklerinde alev geciktirici etki yaptığını gözlemlemiştir [10]. Kaynak ve diğerleri, çinko borat, bor oksit ve borik asitin polietilen temelli kablo yalıtım malzemelerinde alev geciktirici olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda alüminyum hidroksitin bor bileşikleriyle yer değiştirmesi çoğu alev geciktirici parametrelerinde artışa neden olabildiği görülmüştür [11]. Scharrel ve diğerleri; melamin boratın epoksi reçinelerde alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Melamin borat ilavesinin, LOI (Limiting Oxygen Index) değerinde bir artışa neden olduğunu, dolayısıyla alev geciktirme özelliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır [12]. Zhang ve diğerleri; borik asit, çinko borat ve amonyum boratın yünlü kumaşta alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda kaplama ısı yalıtım bariyeri gibi davranan karbon kalıntısının arttığı ve alevin yayılmasının yavaşladığı görülmüştür. Borlu bileşiklerin yünlü kumaşlarda alev geciktiriciliği ve termal dayanımı arttığı sonucuna varılmıştır [13]. Gürü ve diğerleri; çinko boratı boyada katkı maddesi olarak kullanarak alev ve sıcağa dayanıklı boya üretim yöntemi geliştirmişlerdir [1]. Atalay; magnezyum borat katkılı boyanın alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Magnezyum boratın, boyanın alev geciktirme etkisini arttırdığı gözlenmiştir [14]. Garba ve diğerleri; çinko boratın bazı tropikal odunlar üzerinde alev geciktirici olarak etkisini araştırmıştır. Yapmış olduğu çalışmada, bazı tropikal odunlara termal karakterlerine göre çinko borat aşılmasının sonuçları verilmiştir. Bu davranışın bir sonucu olarak, alev yayılma hızları, parlaklık sonrası süresi ve alev sıcaklığı şiddetlice azaltılır [15].

Isı etkisi altında çinko borat camı faza dönüşerek yalıtkan bir bariyer oluşturmakta ve yanmayı engellemektedir. Çinko borat ve alüminyum trihidroksit birlikte kullanımda, daha yüksek sıcaklıklarda bile malzemenin mekanik ve elektrik özelliklerini korumasını sağladığından, özellikle kablo üretiminde sıkça tercih edilen bir yöntemdir [5].

Mekanokimyasal yöntemle sentezlenen susuz çinko boratın DSC-TGA grafikleri Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.



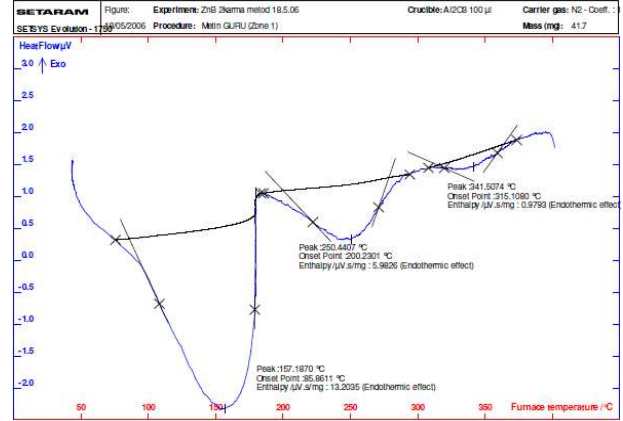
Şekil 2. Susuz çinko boratın DSC grafiği [5]



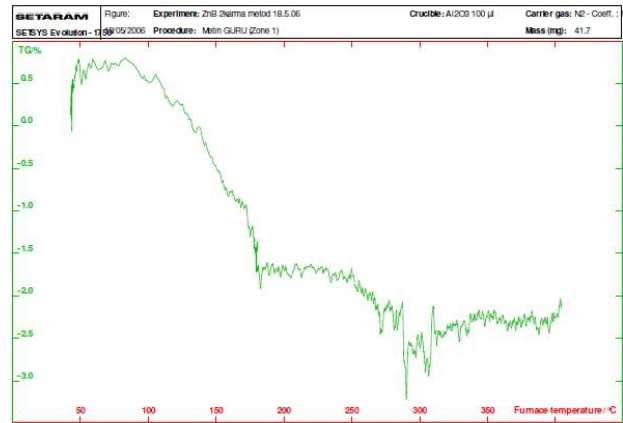
Şekil 3. Susuz çinko boratın TGA [5]

Şekil 2'de verilen DSC grafiği incelendiğinde kristal suyu 400 °C 'da bıraktığı düşünülürken, bunun dışında oldukça kararlı bir yapısı olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı grafik incelendiğinde 700 °C 'de ekzotermik bir reaksiyon meydana geldiği tespit edilmiştir ve buradan hareketle sinterleme sıcaklığı, 700 °C olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon neticesinde Şekil 3'teki TGA grafiğinde yapılan ölçümlerde yaklaşık % 2,6 'lık bir kütle kaybı meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3'te verilen DSC – TGA grafiklerinden de görüldüğü gibi 900 °C 'a kadar çinko borat pigmentinde önemli bir ayrışma meydana gelmediği görülmektedir.

Yaş yöntemle sentezlenen çinko boratın DSC-TGA grafikleri Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Sulu çinko borat pigmenti DSC grafiği [5]

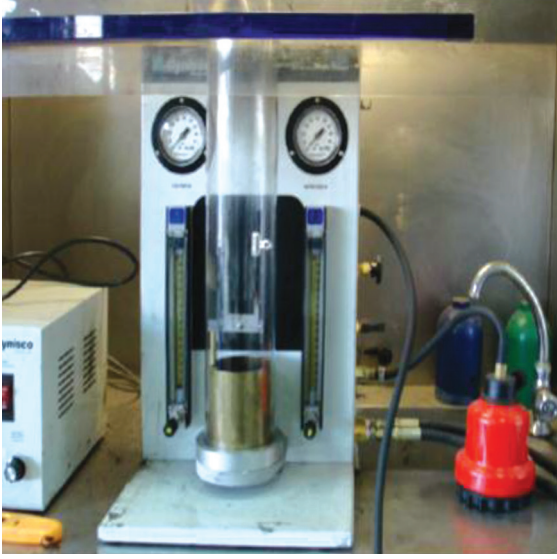


Şekil 5. Sulu çinko borat pigmenti TGA grafiği [5].

TGA – DSC grafikleri incelendiğinde 100 – 175 °C sıcaklıkları aralığında endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği ve bu noktada % 2,3 'lük bir kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir. Bu kayıp pigmentin bileşiminde bulunan bağlı kristal suyun uzaklaşması olarak tanımlanabilir. Şekil 4 'te verilen DSC analizi incelendiğinde herhangi bir biçimde çinko borat pigmenti yönünden parçalanma söz konusu değildir.

LOI (Limiting Oxygen Index) test metodu malzemelerin alevlenebilirliği ve yanma karakteristiklerini görme açısından en iyi test metodlarından birisidir. LOI değeri, bir materyalin havada yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu % oksijen miktarı anlamına gelmektedir. Yüksek LOI değeri standart atmosfer ortamlarında o malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir.

Yapılan bir çalışmada ise bir malzemenin alev geciktirici olarak nitelendirilebilmesi için, deneysel limit % 28 LOI oranıdır ve sonuçta bütün numunelerinin bu sınırlamayı sağladığını ve ayrıca yine bu çalışmada, alev geciktirici pigmentlerin LOI değerleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir [16].



Resim 1. LOI Test Cihazı

Yapılan çalışmada çinko borat katkıli boya tahta numunelerine uygulanmış ve LOI testine tabi tutulmuştur. İşlem görmemiş tahta parçasının alev testinde % oksijen konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde %23,7 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan çinko borat katkıli yüksek sıcaklık boyası ile kaplanan tahta parçasında ise LOI değeri % 55 oksijen konsantrasyonunun üzerinde çıktığı belirlenmiştir.



Resim 2. %45, %50, %55 oksijen konsantrasyonu ile yakılan numuneler

Yapılan çalışmada çinko borat katkıli silikon bağlayıcıli yüksek sıcaklık boyası ile boyanan pamuklu kumaş parçasında LOI değeri belirlenmiştir. Pamuklu kumaş için % oksijen konsantrasyonu %19,39 olarak bulunmuştur. Silikon esaslı bağlayıcı ile üretilmiş çinko borat katkıli yüksek sıcaklık boyası ile boyanan pamuklu kumaş numunesindeki % oksijen konsantrasyonu ise %42,43 şeklinde belirlenmiştir. Böylece kolay yanan pamuklu kumaşın oldukça yüksek oksijen konsantrasyonlarında dahi yanmazlık özelliği kazandığı görülmüştür [17].

Yapılan bir diğer çalışmada mekanokimyasal yöntemle magnezyum borat sentezlenmiştir. Magnezyum borat katkıli silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan yüksek sıcaklık boya numunesi hazırlanmıştır. Bu amaçla LOI test cihazında ölçümler yapılmıştır. ISO 4589-2 (TS11162-2) test standardı ile numuneler hazırlanmış, limit oksijen değerleri belirlenmiştir. Test standartlarına göre hazırlanan tahta numuneler silikon esaslı yüksek sıcaklık boyasıyla, fırça ile tatbik edilerek hazırlanıp oda sıcaklığında 12 saat kurutulmuştur. % 35 oksijen konsantrasyonda rotametrede O_2 ve N_2 akış hızı değerleri ayarlanıp numune yakılmıştır. Numunenin yanmadığı tespit edilmiştir. % 39 oksijen konsantrasyonunda numune yakılmıştır ve bu konsantrasyon değerlerinde yanma meydana gelmiştir. İşlem görmemiş halde iken tahta parçasının yapılan alev testinde % oksijen konsantrasyonu %22 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan yüksek sıcaklık boyası ile kaplanan tahta parçasında ise LOI değeri % 39 oksijen konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir [14].



Resim 3. Magnezyum borat katkıli boya ile hazırlanan ahşap numune

3.2. Floroborat bileşikleri

Yaygın kullanılan floroborat tuzları floroborik asit metal oksit, hidroksit veya karbonatlar ile etkileşmesinden hazırlanabilir. Katı floroborat tuzları ısıtma ile bozunur, bor triflorüre dönüşür. Floroborat tuzları aynı zamanda bor triflorürün bir metal florür ile susuz bir ortamda, inert çözüde (HF , BrF_3 , SO_2) tepkimesi ile hazırlanabilir. Erimiş alkali-metal ve amonyum floroboratlara, askeri amaçlı kullanılan metal oksitler için iyi bir çözüdür. Lityum florür ve sodyum floroborat karışımı nükleer reaktörde soğutucu olarak ve fisyonu uğrayabilen malzemeler için bir çözü olarak kullanılır. Amonyum floroboratın nitro bileşikler karışımları patlayıcı olarak kullanışlıdır. Alkali metal floroboratlara ve floroborik asitler polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezde katalizör olarak kullanılırlar. Lityum floroborat; lityum-sülfür pillerinde bir elektrolit olarak kullanılır. Floroboratlara genelde tranzisyon metal kimyasında koordine olmayan anyonların gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Tranzisyon metal floroboratlara ön-

celikli kullanımı elektro kaplamalardır. Floroborat anyonu elektrokimyasal olarak inerttir ve floroboratların bazı çözeltileri iyi derecede iletkenidir. Floroborat çözeltilerinden kaplanan metaller arasında Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn ve Sn vardır [18].

Floroborat bileşikleri genel olarak; kaplama çözeltilerinde, birçok polimerik reaksiyonda ve organik sentezde katalizör olarak, tekstil sanayinde alev geciktirici olarak, buruşmazlık apresi reçinelerinde kür kimyasalı olarak ve optik camlarda kullanılmaktadır [18].

Ceyhan; amonyum floroborat üretim şartlarını belirleyerek, amonyum floroboratın yangına dayanıklı malzeme üretiminde kullanılabilirliğini incelemiştir. Analizler sonucunda amonyum floroboratın katıldığı malzeme üzerinde oldukça güçlü bir alev geciktirici etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir [19].

Yapılan çalışmada LOI testleri için farklı derişimlerde çinko floroborat çözeltileri (%30, %50, %60) hazırlanmış, temin edilen çadır kumaşlarına emdirilmiştir. Kullanılan kumaşlar Türk Kızılayından temin edilmiştir.

Tablo 1. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif Cinsi	%100 Pamuk Ring İpliği
Dokuma Biçimi	2x2
Alan Yoğunluğu	35 g/m ²
İp Sıklığı	Atkı Yönünde 15 adet/cm, çözgü yönünde 23 adet/cm



Resim 4. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri

Dynisco marka cihazda %30, %50, %60 konsantrasyona sahip çinko floroborat çözeltisi emdirilmiş kumaş numuneleri test edilmiştir. Rotametre değerleri O₂ ve N₂ için ayarlanıp yakma işlemi yapılmıştır. Konsantrasyon değeri %50 olan çözelti, emdirilmiş kumaş numunesi verilebilecek maksimum oksijen konsantrasyonunda LOI değeri 55 olacak şekilde ayarlanmış cihaz alevi yaklaşık 60 s sürekli olarak uygulanmıştır bu durumda kumaşta ilerleyen bir yanma görülmemiştir. LOI değerinin %55 değerinin oldukça üstünde olduğu görülmüştür. %60 konsantrasyona sahip numunenin de LOI değerinin, beklenildiği gibi %55' in üzerinde olduğu görülmüştür. Kritik oksijen indeksi, malzemenin

havada yanmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlanabilir. LOI değerinin yüksek olması standart atmosfer şartları altında malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu gösterir. Bu değer çinko floroboratın oldukça etkili bir alev geciktirici olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçların değerlendirilmesi ve öneriler

Bor bileşikleri, geniş uygulama alanına sahip, çevre dostu, yüksek sıcaklığa ve aleve dayanıklı, sinerjistik ve fonksiyonel olma özellikleri sebebiyle kullanım oranı gittikçe artmaktadır. Bor bileşikleri, kullanım alanlarından biri olan alev geciktiriciler içinde oldukça güçlü bir yere sahiptir ve yapılan çalışmalar ışığında gün geçtikçe kendine daha fazla yer bulmaktadırlar.

Boratlı bileşiklerden çinko borat oldukça etkili bir alev geciktiricidir. Yapılan TGA-DSC analizlerinde çinko borat pigmentinin oldukça yüksek sıcaklıklarda bile bozunmadığı, kararlı bir yapı sergilediği görülmüştür. Kritik oksijen indeksi, malzemenin havada yanmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlanabilir. LOI değerinin yüksek olması standart atmosfer şartları altında malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu gösterir. Yapılan LOI testinde çinko borat pigmentli boya ile boyanmış tahta parçasının LOI değerinin %55'ten büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç çinko boratın alev geciktiriciliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir. Silikon esaslı bağlayıcı kullanılarak geliştirilen yüksek sıcaklık boyasında hem bağlayıcı hem de pigment yüksek sıcaklığa dayanıklı olmaları nedeni ile yanmaz boya olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Çinko borat katkılı boya kolay yanan tahta parçasına yüksek yanmazlık özelliği kazandırmıştır. Çinko borat katkılı boyanın tekstil sanayinde de yanmazlık özelliğinin istendiği her yerde, alevle temas ettiği an hemen tutuşan kumaş parçasının üretilen boya ile boyanmasıyla yanmazlık kazanması sağlanabilir. Diğer bir borat bileşiği olan magnezyum borat, silikon esaslı bağlayıcı kullanılan boyaya katkı maddesi olan katılmıştır. LOI değeri %22 olan tahta parçasının, bu boya ile boyandığında LOI değerini %39'a çıktığı görülmüştür. Bu değer muamele edilen tahta parçasına kullanılan magnezyum borat katkılı boyanın yüksek yanmazlık özelliği kattığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda çinko floroborat çözeltisi emdirilmiş kumaş numunelerine LOI testi uygulanmış, çinko floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Çinko floroborat katkılı, diğer pamuklu kumaşlara göre yüksek yanmazlık özelliğine sahip çadır kumaşının LOI değerinin, LOI test cihazının çıkabildiği en yüksek değer olan %55 'ten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu değer çinko floroboratın oldukça etkili bir alev geciktirici olduğunu göstermektedir.

Kaplamalarda ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak genellikle antimon oksit veya alümin-

yum oksit kullanılmaktadır. Bu alev geciktirici bileşikler yanma sırasında karbon monoksit ile fosgen gibi toksik bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşikler insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Borat ve floroboratlara ise çevre dostudur ve yandığında zehirli gazların oluşumuna neden olmazlar. Bu açıdan polimerlerde, tekstil sanayisinde ve diğer sanayi dallarında alev geciktirici olarak kullanımları yaygınlaşmalıdır.

Kaynaklar

- [1] Gürü M, Ayar B, Çakanyıldırım Ç, Özmen L, Alev ve yüksek sıcaklığa dayanıklı boya ve üretim yöntemi incelemeli Patent TR 2007 02470 B, 21.10.2010.
- [2] Gürü M., Yalçın H., Malzeme Bilgisi, 2. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2006.
- [3] Kaya M., Oz D., Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastırma katkı maddeleri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 14-15 Ekim, 1999.
- [4] Prabhakar M. N., Shah A., Song J., A review on the flammability and flame retardant properties of natural fibers and polymer matrix based composites, Composites Research, 28(2), 29-39, 2015.
- [5] Ayar B., Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [6] Sadowska J. P., Czupryn'ski B., Liszkowska J., Boron-containing fire retardant rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, Part II – preparation and evaluation, Journal of Fire Sciences, 33(1), 48-68, 2015.
- [7] Akarslan F., Investigation on fire retardancy properties of boric acid doped textile materials, Acta Physica Polonica A, 128, 403-404, 2015.
- [8] Tektaş E., Mergen A., Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, 2003.
- [9] Formicola C., Fenzo A. Zarelli M., Giordano M., Antonucci V., Zinc based compounds as smoke suppressant agents for an aerospace epoxy matrix, Polym. Int., 60(2), 304-311, 2011.
- [10] Ishii T., Kokaku H., Nagai A., Nishita T., Kakimoto M., Calcium borate flame retardation system for epoxy molding compounds, Polym. Eng. Sci., 46(6), 799-806, 2006.
- [11] Ibibikcan E., Kaynak C., Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials, Journal of Fire Sciences, 32(2) 99-120, 2014.
- [12] Scharrel B., Weiß A., Mohr F., Kleemeier M., Hartwig A., Braun U., J. Appl. Polym. Sci., 118(2), 1134-1143, 2010.
- [13] Zhang Q., Zhang W., Huang J., Lai Y., Xing T., Chen G., Jin G., Liu H., Sun B., Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols, Materials and Design, 85, 796-799, 2015.
- [14] Atalay Ö., Magnezyum borat sentezi ve alev geciktirici pigment olarak kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012.
- [15] Garba, B., Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical wood, Polymer Degradation and Stability, 64(3), 517 - 522, 1999.
- [16] Giúdice C. A., Benítez J. C., Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, Progress in Organic Coatings, 42 (1-2), 82-88, 2001.
- [17] Ayar B., Gürü, M. Çakanyıldırım, Ç., Solid phase synthesis of anhydrous zinc borate from zinc and boron oxide and utilization as a flame retardant in dye and textile, Gazi University Journal of Science, 27(3), 987-991, 2014.
- [18] Aydın D., Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015.
- [19] Ceyhan A. A., Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi, Ulusal bor araştırma enstitüsü, Proje no:168.