



Production of Zinc Borate koped P(AN-VAc) nanofiber textile surfaces by electrospinning method and their thermal characterization

Esra Arısal Çetin¹, İsmail Tiyek^{2*}

¹Department of Textile, Clothing, Shoes and Leather, Malatya İnönü University, Malatya, 44900, Turkey

²Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, 46050, Turkey

Highlights:

- Optimum nanofiber production parameters were determined.
- Nanofiber surfaces uniformly produced by electrospinning method.
- As a result of thermal characterization, it was determined that the zinc borate additive increases the thermal stability of P(AN-VAc) nanofiber surfaces.

Keywords:

- Zinc borate
- Polyacrylonitrile
- Nanofiber
- Electrospinning
- Thermal characterization

Article Info:

Research Article
Received: 15.04.2020
Accepted: 18.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.720638

Acknowledgement:

This work was supported by Kahramanmaraş Sütçü İmam University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 2017/1-38YLS.

Correspondence:

Author: İsmail Tiyek
e-mail: ismailtiyek@gmail.com
phone: +90 344 300 1647

Graphical/Tabular Abstract

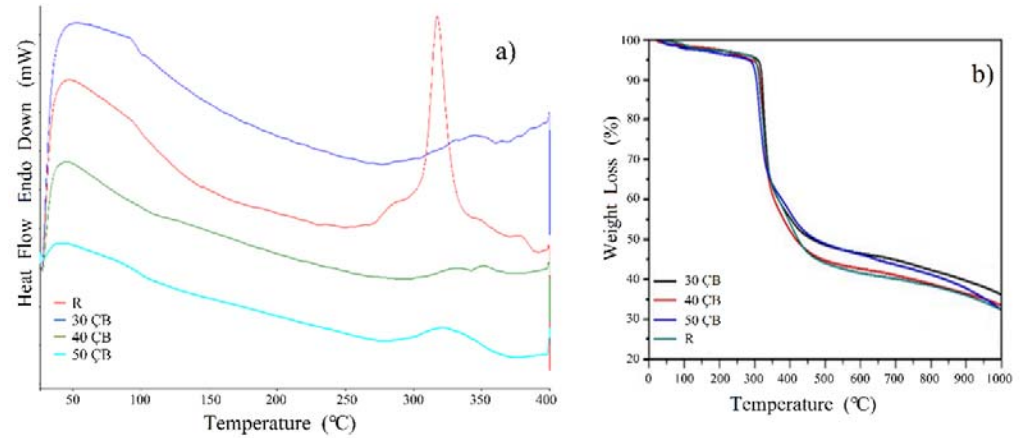


Figure A. Thermal analysis of produced nanofiber surfaces: a) DSC, b) TGA

Purpose: The aim of this study is to produce zinc borate doped P(AN-VAc) nanofiber surfaces and to investigate the influence of zinc borate additive on the thermal properties of P(AN-VAc) nanofiber surfaces.

Theory and Methods:

Electrospinning is one of the most effective and suitable methods to produce nanofibers. In this study, firstly, zinc borate doped and undoped P(AN-VAc) solutions were prepared in DMF. Later, optimum electrospinning parameters were determined and nanofiber surfaces were produced from these solutions by electrospinning method. Finally, structural and thermal characterization analyzes of the nanofiber surfaces were made.

Results:

SEM analyses showed that uniform nanofiber surfaces are produced by electrospinning method. FTIR spectra and EDX analysis results showed that the presence of zinc borate in the zinc borate doped P(AN-VAc) nanofiber surfaces. As a result of the DSC analysis, an exothermic peak temperature was seen at 317 °C as a very distinct and strong peak in the reference sample, whereas in boron doped samples these peaks were very weak and uncertain and observed between 321 °C and 352 °C. According to the results of TGA analysis, while the temperature at which nanofiber surfaces lost half mass was 359 °C in the reference sample, it increased to range of 413-464 °C in zinc borate doped samples. Thanks to zinc borate additive, it was observed that the amount of oxygen/nitrogen required for the combustion of nanofiber surfaces increased from 19% to 21% by LOI tests and the burning length decreased from 197 mm to 170 mm by vertical flammability tests.

Conclusion:

In this study, zinc borate doped P(AN-VAc) nanofiber textile surfaces were produced by electrospinning method. The influences of zinc borate additives on the thermal properties of nanofiber surfaces were investigated. The thermal characterizations of nanofiber surfaces were performed by DSC, TGA, LOI and vertical flammability tests and their results were discussed. As a result, it has been found that the zinc borate additive improves the thermal properties of the nanofiber surfaces and increases the resistance to fire.



Elektro çekim yöntemiyle Çinko Borat katkılı P(AN-VAc) nanolif tekstil yüzeylerinin üretimi ve termal karakterizasyonu

Esra Arısal Çetin¹ , İsmail Tiyek^{2*} 

¹Malatya İnönü Üniversitesi, Malatya OSB Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 44900, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 46050, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Optimum nanolif üretim parametreleri belirlenmiştir
- Elektro çekim yöntemiyle üniform bir şekilde nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir
- Termal karakterizasyon sonucunda çinko borat katkısının P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin termal stabilitesini artırdığı tespit edilmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 15.04.2020
Kabul: 18.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.720638

Anahtar Kelimeler:

Çinko borat,
poliakrilonitril,
nanolif,
elektro çekim,
termal karakterizasyon

ÖZ

Bu çalışmada, poliakrilonitril-ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) içerisine farklı oranlarda çinko borat katkılanarak üretilen nanolif tekstil yüzeylerde çinko borat katkısının termal özellikler üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için dimetilformamid içerisinde %10 konsantrasyonda hazırlanan çinko borat katkılı ve katkısız P(AN-VAc) çözeltilerinden elektro çekim yöntemiyle nanolif tekstil yüzeyleri üretilmiştir. Üretilen çinko borat katkılı ve katkısız nanolif tekstil yüzeylerinin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini belirlemek için bazı analiz ve testler yapılmıştır. Yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) analizleri sonucunda üretilen çinko borat katkılı nanolif yüzeylerde çinko borat varlığı tespit edilmiştir. Üretilen yüzeylerin tarama elektron mikroskopu (SEM) ile morfolojik özellikleri incelenmiş ve tüm numunelerde düzgün nanolif yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Kopma mukavemeti testleri sonucunda çinko borat katkısının nanolif yüzeylerin mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeksi (LOI) ve dikey yanmazlık testleri ile incelenmiştir. Yapılan termal analiz ve testler sonucunda çinko borat katkısının P(AN-VAc) nanolif tekstil yüzeylerinin termal özelliklerini iyileştirdiği ve çinko borat katkısının artmasıyla numunelerin termal dayanımının da arttığı tespit edilmiştir.

Production of Zinc Borate koped P(AN-VAc) nanofiber textile surfaces by electrospinning method and their thermal characterization

H I G H L I G H T S

- Optimum nanofiber production parameters were determined
- Nanofiber surfaces uniformly produced by electrospinning method
- As a result of thermal characterization, it was determined that the zinc borate additive increases the thermal stability of P(AN-VAc) nanofiber surfaces

Article Info

Research Article
Received: 15.04.2020
Accepted: 18.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.720638

Keywords:

Zinc borate,
polyacrylonitrile,
nanofiber,
electrospinning,
thermal characterization

ABSTRACT

In this study, it was aimed to investigate the effect of zinc borate additive of thermal properties on nanofiber textile surfaces produced by doping different amounts of zinc borate into polyacrylonitrile-co-vinyl acetate (P(AN-VAc)). For this purpose, nanofiber textile surfaces were produced from the zinc borate doped and undoped P(AN-VAc) solutions prepared with a 10 % concentration in dimethylformamide by electrospinning method. Some analyzes and tests were carried out to determine the structural, morphological, physical, mechanical and thermal properties of the zinc borate doped and undoped nanofiber textile surfaces produced. The presence of zinc borate was detected on zinc borate doped nanofiber surfaces produced as a result of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses. The morphological properties of the produced surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and it was observed that uniform nanofiber structure was formed in all samples. As a result of tensile strength tests, it was determined that the zinc borate additive reduces values of tensile strength and elongation of nanofiber surfaces. The thermal properties of all the produced nanofiber textile surfaces were examined by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), limit oxygen index (LOI) and vertical flammability tests. As a result of the thermal analyses and tests, it was determined that the zinc borate additives improve the thermal properties of the P(AN-VAc) nanofiber textile surfaces and the thermal resistances of them increases with the increase of the zinc borate additive.

Literatürde çinko boratın çok farklı malzemeler içerisine katılarak güç tutuşurluk [47-49] özelliği ve aleve ve yüksek sıcaklıklara dayanım [50-52] özelliklerinin kazandırılması üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Tekstil alanında yapılan çalışmalar, genellikle kumaşlara çinko boratın bir terbiye işlemi şeklinde katılanmasıyla yapılan çalışmalardır [50, 52]. Ancak çinko borat katkılı nanolif yüzeyler üzerine çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca bu çalışmanın literatürden bir diğer farkı da poliakrilonitril-ko-vinil asetat kullanılması ve çinko boratın yapı içerisine üretim öncesinde polimer çözeltisi içerisine katılmış olmasıdır. Bu sayede çinko boratın polimer zincirleri içerisine hapsedilmesi ve üretilen malzemenin daha uzun süre etkisini koruyacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu çalışma çinko boratın polimer çözeltisi içerisine katılanması, katılan poliakrilonitril-ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) çözeltisinden elektro çekim yöntemiyle çinko borat katkılı nanolif yüzeylerin üretilmesi ve üretilen nanolif malzemenin termal özelliklerinin ve yanmazlık değerlerini iyileştirdiğini göstermesiyle diğer çalışmalardan farklılık arz etmektedir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada, polimer olarak Aksa Akilik Kimya Sanayi A.Ş.'den temin edilen ve %90 akrilonitril (AN) - % 10 vinil asetat (VAc) komonomerleri içeren elyaf formundaki poliakrilonitril ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) ve çözücü olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen N,N-Dimetil formamid (DMF) (%99,5) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çinko borat (%85,27) (parçacık boyutu 1,5-2 µm) Kimetsan Kimya Maden ve Metalurji Endüstrileri İç ve Dış Ticaret Mühendislik Müşavirlik Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

2.2. Metod (Method)

Çalışmada, öncelikle farklı oranlarda çinko borat katkılı ve referans numunesi olarak katkısız P(AN-VAc) çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra bu çözeltilerden nanolif üretimi için uygun elektro çekim parametrelerini belirlemek üzere ön denemeler yapılmıştır. Hem çözelti hazırlama hem de elektro

çekim parametrelerinin belirlenmesi için yapılan birçok ön denemelerin sonucunda aşağıda detaylı olarak anlatılan şekilde çözeltilerin hazırlanmasına ve ön denemelerle belirlenen parametreler kullanılarak elektro çekim işlemlerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Referans çözeltisinin hazırlanması için önce P(AN-VAc) lifi bir beherde dimetilformamid (DMF) içerisine azar azar eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 70°C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen polimer çözeltisi elektro çekim cihazında çekilerek referans numunesi (R) üretilmiştir. Farklı oranlarda çinko borat katkılı P(AN-VAc) numunelerinin üretimi için toz halindeki çinko borat DMF içerisine 60°C deki ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Başka bir beherde belirli ağırlıktaki DMF içerisine hassas terazide tartılan P(AN-VAc) azar azar eklenmiş ve 1 saat boyunca 70 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra çinko borat çözeltisi, P(AN-VAc)/DMF çözeltisi ile karıştırılarak 3 saat 60 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, homojen bir çözelti elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerden yapılan ön denemelerde voltaj, besleme, düze-toplayıcı mesafesi gibi parametreler sürekli değiştirilerek Taylor konisi oluşumu, besleme akışı ve lif/yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan gözlemler sonucunda nanolif tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılacak polimer çözeltilerinin özellikleri (Tablo 1) ve en uygun elektro çekim parametreleri (Tablo 2) belirlenmiştir.

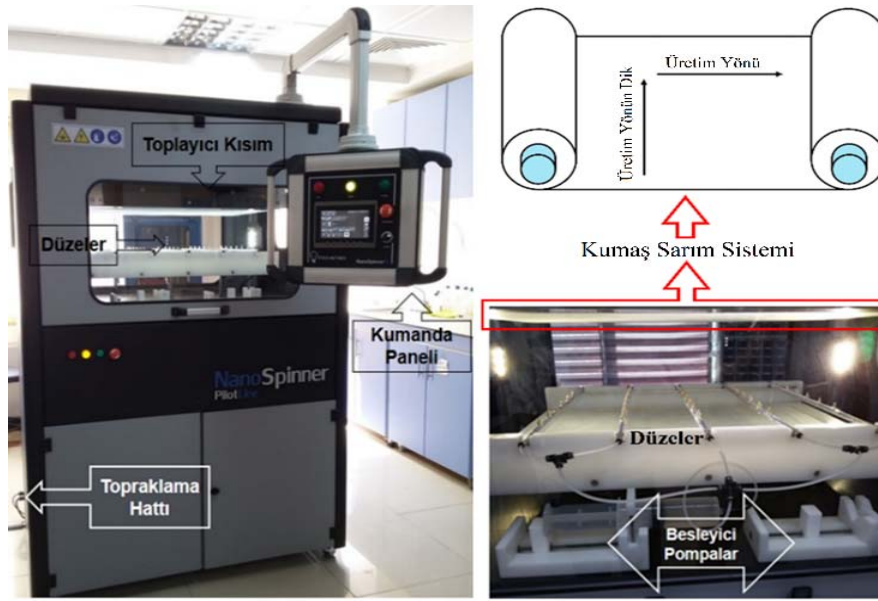
Çalışmada nanolif tekstil yüzeylerinin üretimi için Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (KSÜ), Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Merkezi (ÜSKİM), Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan İnovento marka NanoSpinner PilotLine model (Şekil 4) çok iğneli yarı endüstriyel elektro çekim cihazı kullanılmıştır. Çinko borat katkılı ve katkısız P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin üretimi için iç çapı 28,60 mm olan 60 ml'lik şırıngadan besleme yapılarak tek set üzerinde 8 düze ile çalışılmıştır. Çalışma esnasında kumaş sarım hızı 100 mm/dak olacak şekilde ayarlanmış ve homojenliği sağlamak için sağa sola gidış-geliş hareketi yaptırılarak nanolif yüzeyler oluşturulmuştur.

Tablo 1. Nanolif tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılan polimer çözeltilerin özellikleri
(Properties of polymer solutions used in the production of nanofiber textile surfaces)

Numune	ÇB / P(AN-VAc) Oranı (%)	Çözelti Konsantrasyonu (%)
R	- / 100	
30ÇB	30 / 70	10
40ÇB	40 / 60	
50ÇB	50 / 50	

Tablo 2. Nanolif tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılan elektro çekim parametreleri
(Electrospinning parameters used in the production of nanofiber textile surfaces)

Voltaj (kV)	Toplayıcı - Düze Mesafesi (mm)	Besleme hızı (ml/h)	Ortam Sıcaklığı (°C)	Nem (%)
27-33	160-170	5,5-6,5	29-33	34-42



Şekil 4. İnovenso marka yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazı
(Inovenso brand semi-industrial multi-nozzle electrospinning device)

Cihazın kumaş sarım hızının minimum 100 mm/dak olması sebebiyle belirli kalınlıkta nanolifli yüzey oluşturmak için üretilecek yüzey uzunluğu kadar kumaş, ileri ve geri yönünde sürekli sarılarak (tur sayısı) istenilen çalışma süreleri ayarlanmıştır. Bütün numunelerde 25 tur çalışılmıştır. Bu 25 tur yaklaşık 7 saat sürmüş olup, çalışma sonucunda testler ve analizlerde kullanılmak üzere 500 mm x 700 mm boyutlarında çinko borat katkılı ve katkısız nanolif tekstil yüzeyleri üretilmiştir.

Üretilen çinko borat katkılı ve katkısız P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR cihazında $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında Fourier Transform Infra-red Spektrometre (FTIR) analizi yapılmıştır.

Nanolif yüzeylerin yüzey morfolojisinin incelenmesinde kullanılan görüntülerinin alınması ve numunelerinin elementel analizi amacıyla KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve entegre Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) cihazı kullanılmıştır. Daha yüksek çözünürlüklü veri elde etmek için numunelere SEM analizinden önce altın kaplama cihazında (Cressington 108auto cihazı) numunelere altın kaplama yapılmıştır. Nanolif yüzeylerin farklı bölgelerinden alınan görüntüler içerisinde en net olan görüntülerden her bir numune için 10'ar ölçüm yapılarak ortalamaları alınmıştır.

Nanolif yüzeylerin gramaj ölçümü TS EN 12127 standardına göre ve kalınlık ölçümleri ise 0,001 mm hassasiyetindeki dijital kumaş kalınlık ölçüm aleti LYK 5318 ile TS 7128 EN ISO 5084'e göre her numuneden yapılan 3'er ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Zwick-Roell BT-1 cihazında ASTM D 638 standardına uygun olarak nanolif

yüzeylerden 190 mm x 165 mm ebatlarında hazırlanan numunelere 0,1 MPa ön gerilme, 65 mm çene mesafesi ve 50 mm/dak çene hızında 3'er adet kopma mukavemeti testi yapılarak ortalamaları alınmıştır.

Üretilen nanoliflerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Analitik Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer DSC-4000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında azot gazı (N_2) varlığında, 20°C /dak ısıtma hızında ve $30-400^\circ\text{C}$ aralığında DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanolif yüzeylerin kimyasal kinetiğinin ve bozunma mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan SII marka TG/DTA 6300 model Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile azot gazı (N_2) varlığında, 10°C /dak ısıtma hızı ve $30-1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında TGA analizleri yapılmıştır.

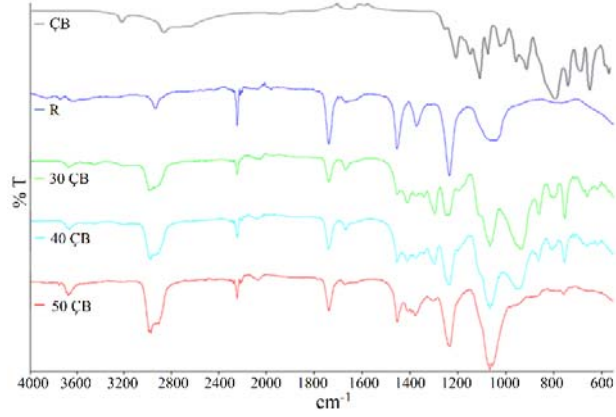
Tutuşma işlemi gerçekleşmiş olan bir materyalin yanıcılık özelliği limit oksijen indeksi (LOI) testi ile belirlenmektedir. LOI değeri bir materyalin yanmaya devam edebilmesi için ortamda bulunması gereken minimum % oksijen miktarını ifade etmektedir [16, 53]. Üretilen nanolif yüzeylerden ASTM D2863 standardına uygun olarak, 140 mm x 58 mm ebatında 4'er adet numune hazırlanarak Dynisco marka LOI tayin cihazında O_2 ve N_2 gazlarının olduğu ortamda yanması için gerekli limit oksijen indeksleri (LOI) tespit edilmiştir. Ayrıca nanolif yüzeylerin yanmazlık özelliklerinin belirlenmesi için TS EN ISO 15025 standardına göre KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan Govmark marka cihazda her numune için 3'er adet dikey yanmazlık testi yapılmıştır. Bu testte üretim yönünde 220 mm x 100 mm ebatlarında hazırlanan nanolif yüzey numunelerine alev yaklaştırılmış ve 10 saniyelik yanma süresi sonunda alevin nanolif yüzeyler üzerinde bıraktığı tahribat yanan bölge uzunluğu ölçülerek tespit edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Çalışma kapsamında üretilen nanolif yüzeylerin kodlanmasında kullanılan ÇB kısaltması çinko boratı ifade etmekte olup kodlamada kullanılan rakamlar ise çinko borat katkı miktarını ifade etmektedir.

3.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Analizleri (Analyses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Bir maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslara karşılık gelen absorpsiyon piklerini esas alarak organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntem olan FTIR analizleri [54] ile nanolif yüzeylerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmiştir. Bu çalışmada üretilen nanolif yüzeylere ait FTIR Spektrum grafikleri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Referans ve çinko borat katkılı nanolif numunelerinin FTIR spektrumları
(FTIR spectra of reference and zinc borate added nanofiber samples)

Poliakrilonitrilin (PAN) kolaylıkla ayırt edilmesini sağlayan karakteristik 2245 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki ile vinil asetatın (VAc) karakteristik 1738 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki bütün

numunelerin FTIR spektrumlarında tespit edilmiştir. Yine bütün numunelerde P(AN-VAc) polimerinin 3660 cm^{-1} OH gerilme, 2925 cm^{-1} CH_2 gerilme, 1453 cm^{-1} CH_2 bükülme, 1372 cm^{-1} CH_3 deformasyon, 1235 cm^{-1} C-O gerilme ve 1066 cm^{-1} CH_2 gerilme pikleri tespit edilmiştir [5, 55]. Ayrıca çinko borat katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin FTIR spektrumlarında yapıda çinko borat varlığını gösteren 944 , 859 ve 811 cm^{-1} BOH bükülme pikleri ile 660 cm^{-1} Zn-O gerilme piki ve 540 cm^{-1} OBO gerilme piki tespit edilmiş olup bu pikler literatür ile uyumludur [15]. FT-IR spektrumunda görülen bazı pik değerlerindeki kayma ve zayıflamanın katkı maddeleri ve polimerin etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira literatürde farklı katkı maddeleriyle yapılan çalışmalarda karşılaşılan bu durum yine bu etkileşim ve pik değerlerinin çakışması ile yorumlanmıştır [56].

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (Analyses of Scanning Electron Microscope)

Çalışmada sırasıyla R, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelere ait SEM fotoğrafları Şekil 6-Şekil 9'da verilmiştir.

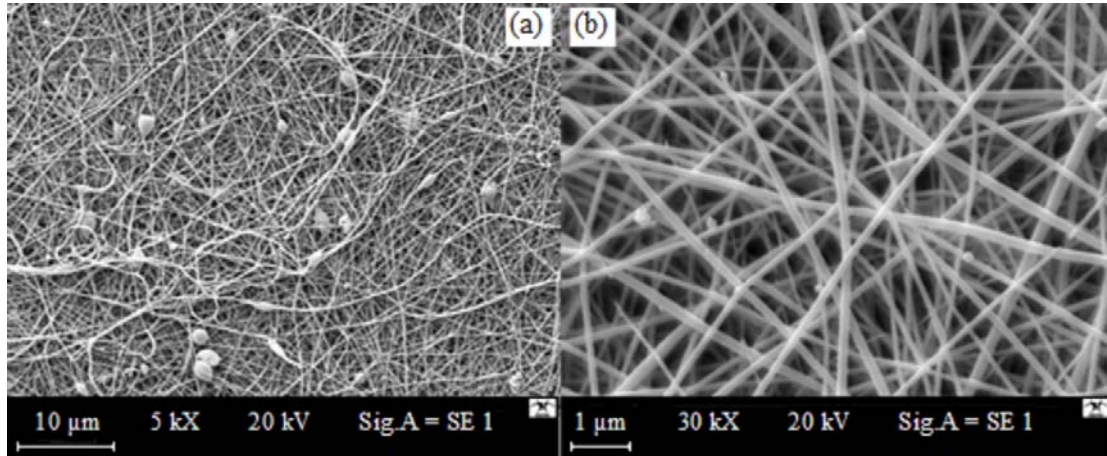
Nanolif yüzey yapısı, çözelti viskozitesi, çözelti içeriğindeki katı madde türleri ve miktarları gibi parametrelerden etkilenmektedir. SEM görüntülerinde çinko borat katkılı P(AN-VAc) polimerlerinden nanolif yüzeyleri elde edildiği ve düzgün bir ağ yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak çinko borat katkılı numunelerde, katkı oranı arttıkça yüzey yapısında düzgünlüğün azaldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Üretilen bor katkılı ve referans numunelerinde nanoliflerin ortalama çap değerleri

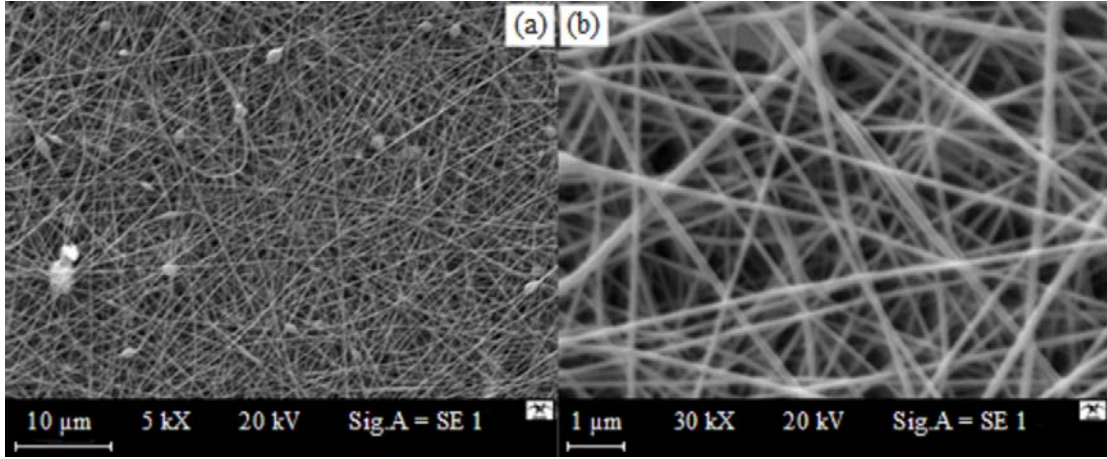
(Average diameter values of nanofibers on boron doped and reference samples produced)

Numune	R	30ÇB	40ÇB	50ÇB
Nanolif Çapı (nm)	152,886 ± 65,453	190,32 ± 51,366	209,76 ± 27,062	124,86 ± 23,104

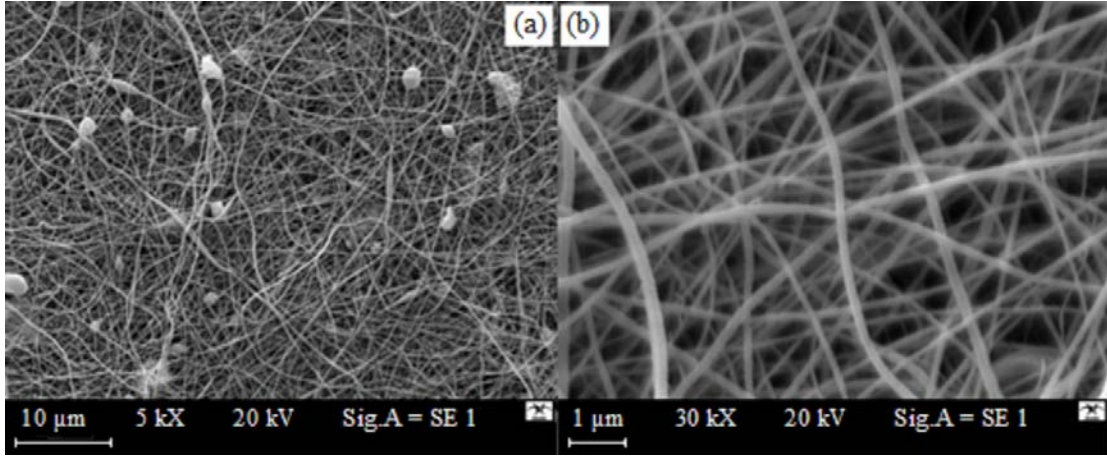
Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin SEM görüntülerinden elde edilen nanolif çaplarının verildiği Tablo 3



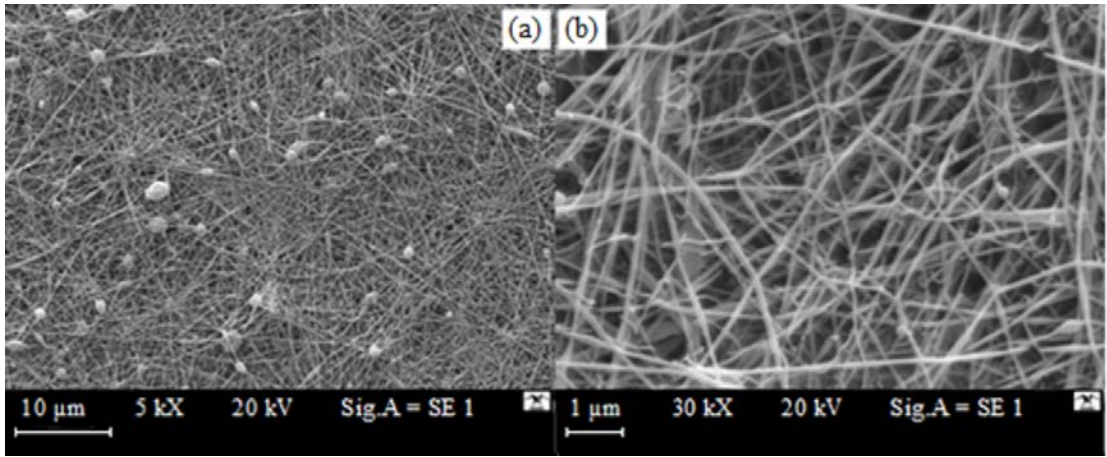
Şekil 6. R - referans numunenin SEM görüntüleri a) $10 \mu\text{m}$ - 5 kX, b) $1 \mu\text{m}$ - 30 kX (SEM images of R - reference sample)



Şekil 7. 30ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm - 5 kX b)1 µm - 30 kX (SEM images of 30ÇB sample)



Şekil 8. 40ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm - 5 kX b)1 µm - 30 kX (SEM images of 40ÇB sample)

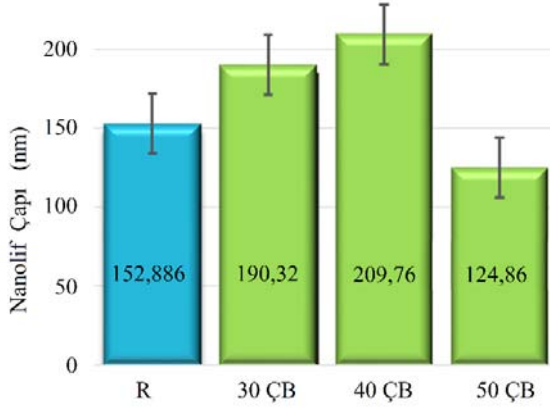


Şekil 9. 50ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm - 5 kX b)1 µm - 30 kX (SEM images of 50ÇB sample)

incelendiğinde çinko borat katkıli nanoliflerde lif çapları arasında belirli bir ilişkiye rastlanmamıştır. Bu durum, üretilen numunelerin farklı üretim parametrelerine ve farklı çözelti viskozitelerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çinko borat katkıli 30ÇB ve 40ÇB kodlu numuneleri arasında katı madde oranı artarken ortalama nanolif çapının

da arttığı görülürken 50ÇB kodlu numunede ise R numunesinden daha düşük ortalama nanolif çapı tespit edilmiştir. Şekil 10'dan da görüleceği üzere çinko borat artışı ile ortalama nanolif çapı değerleri arasında lineer bir ilişki tespit edilememiştir. Literatürde grafen oksit katkıli P(AN-VAc) nanoliflerde [57] ve PAN nanolifler [58-59] ile bor

katkılı hidroksiapatit nanoliflerle [60] ilgili yapılan çalışmalarda da grafen oksit ve bor katkılarının nanolif çapını lineer olmasa da bir miktar artırdığı ve ayrıca grafen oksit katkısının artmasıyla bir seviyeden sonra lif çapında tekrar bir düşüş gözlemlendiği ifade edilmiştir. Bu değişimin kullanılan çözücünün cinsi, çözelti viskozitesi, çözelti iletkenliği gibi polimer çözelti parametrelerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir [57-59].



Şekil 10. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin nanolif çaplarının değişimi (Variations of nanofiber diameters on the produced nanofiber textile surfaces)

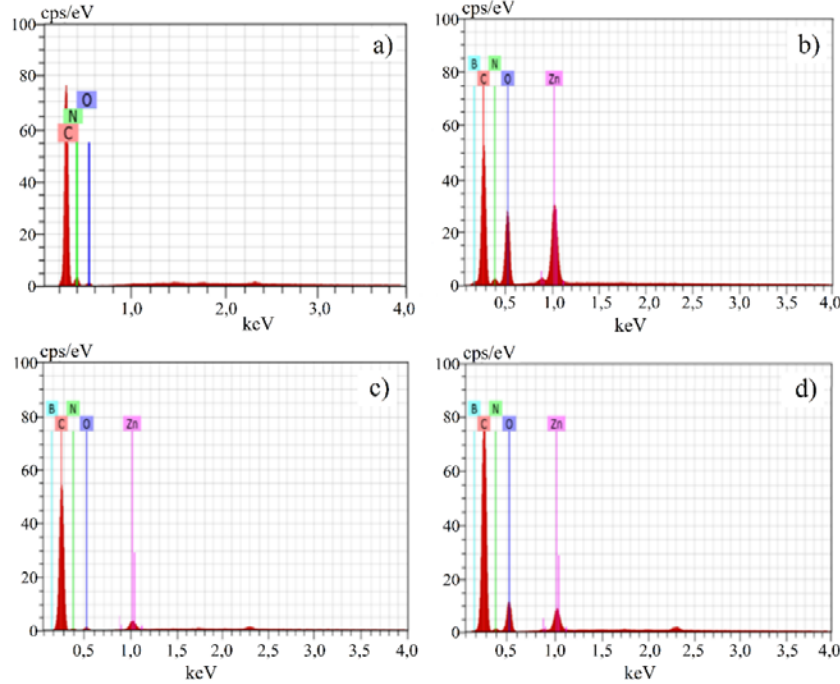
3.3. Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) Analizleri (Analyses of Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Çinko borat katkılı ve katkısız R, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelerin EDX analizleri sonucu elde edilen EDX

grafikleri Şekil 11’de ve EDX verileri ise Tablo 4’te verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde sadece P(AN-VAc) polimerinden üretilen referans numunesinde çinko ve bor görülmezken ÇB katkılı numunelerin yapısında çinko ve bor elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca çinko borat katkılı numunelerde katı madde içeriğindeki bor miktarının 30ÇB numunesinde %3,44 olduğu çinko borat katkısının artmasıyla 40ÇB numunesinde %3,64’e 50ÇB numunesinde ise %4,36’ya kadar çıktığı görülmüştür. Çinko miktarında ise 30ÇB numunesinde %5,26 iken 40ÇB numunesinde çok az bir düşüş görülmüş 50ÇB numunesinde ise %8,67 ile en yüksek çinko miktarı tespit edilmiştir. ÇB katkı miktarının artması ile nanolif yüzeylerde çinko ve bor elementlerinin miktarının artması beklenen bir durumdur.

3.4. Fiziksel Testlerin Sonuçları (Results of Physical Tests)

Belirli kalınlıkta nanolif tekstil yüzeylerinin elde edilebilmesi için elektro çekim cihazında üretim işlemi 25 kez ileri geri sarılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan 25 kat üretim sonucunda elde edilen nanolif tekstil yüzeylerinin fiziksel özellikleri Tablo 5’de verilmiştir. Üretilen nanolif yüzeylerin kalınlık değerleri incelendiğinde ÇB katkılı numunelerin R kodlu numuneye göre daha ince olmakla birlikte ÇB katkılı numuneler kendi aralarında değerlendirildiğinde ÇB katkı miktarı arttıkça kalınlık değerinin de bir miktar arttığı görülmüştür. Gramaj değerlerinde ise ÇB katkılı numunelerin R numunesine göre daha hafif olduğu ve ÇB miktarı arttıkça numunelerin gramajlarının daha da azaldığı görülmüştür. Nanolif üretimi esnasında sadece P(AN-VAc) polimer çözeltisinden (referans) nanolif çekiminin daha kolay olduğu ve daha fazla



Şekil 11. Üretilen nanolif yüzeylerin EDX grafikleri a) Referans (R), b) 30ÇB, c) 40ÇB ve d) 50ÇB (EDX graphs of produced nanofiber surfaces)

polimer çözeltilerinin çekildiği gözlemlenirken çinko borat katkılı çözeltilerde lif çekiminin zorlaştığı ve dolayısı ile daha az çözeltinin çekildiği gözlemlenmiştir. Bu durumun referans nanolif yüzey numunesinde daha yüksek, çinko borat katkılı nanolif yüzeylerde ise daha düşük gramaj ve kalınlık değerlerinin oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

3.5. Kopma Dayanımı Testi Sonuçları (Results of Tensile Strength Tests)

Üretilen nanolif tekstil yüzeylerine uygulanan kopma mukavemeti-uzama testlerinin sonuçları Tablo 6’da verilmiştir. 50ÇB kodlu numunenin üretim yönüne dik doğrultuda gerçekleştirilen testlerde mukavemet çok düşük olduğundan cihaz ölçüm yapamamıştır. Üretim yönüne dik doğrultudaki kopma dayanımı sonuçları grafiği (Şekil 12a) incelendiğinde, ÇB katkılı numunelerin mukavemetlerinin

referans numuneye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunelerdeki kopma dayanımı düşüşünün ÇB partiküllerinin polimer zincirleri arasına girerek boşluk oluşturması ve zincirler arası etkileşimi azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde lif içyapısındaki gözeneklerin polimer zincirleri arasındaki etkileşimi azalttığı, polimer zincirleri arasında daha az çapraz bağların olduğu ve bu yüzden lif mukavemetinin düştüğü belirtilmiştir [2, 61]. Katkı oranının artmasıyla mukavemetin düşüş eğilimi içerisinde olması beklenirken 40ÇB numunesinde beklenmedik şekilde mukavemet artışı gözlemlenmiştir. Yani ÇB katkılı numunelerin mukavemeti referans numuneye göre çok daha düşük olmakla birlikte katkı oranı %30’dan %40’a çıktığında mukavemette bir artış olduğu, %50 oranına çıktığında ise mukavemet çok düşük olduğundan ölçülemediği gözlemlenmiştir. Üretim yönünde yapılan kopma dayanımı test sonuçları grafiği (Şekil 12b) incelendiğinde ise beklendiği gibi R kodlu referans

Tablo 4. Üretilen nanolif yüzeylerin EDX analiz verileri (EDX analysis data of produced nanofiber surfaces)

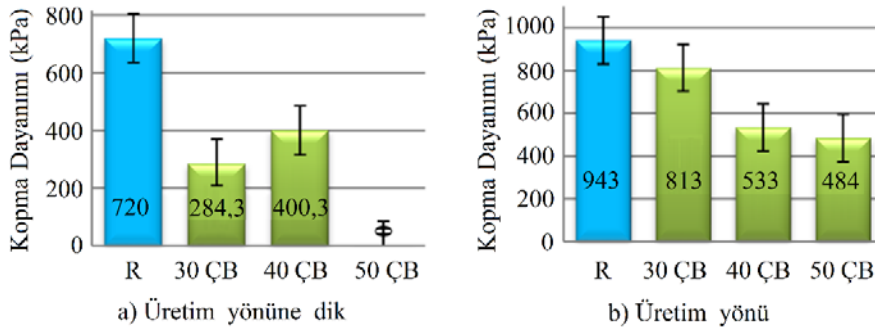
Numune	Karbon (% Ağırlık)	Azot (% Ağırlık)	Oksijen (% Ağırlık)	Bor (% Ağırlık)	Çinko (% Ağırlık)
R	79,69	18,75	1,55	-	-
30ÇB	64,25	10,83	16,22	3,44	5,26
40ÇB	72,38	8,98	9,88	3,64	5,12
50ÇB	66,39	6,76	13,82	4,36	8,67

Tablo 5. Üretilen nanolif yüzeylerin kalınlık ve gramajları (Thickness and weight values of produced nanofiber surfaces)

Numune	Kalınlık (mm)	Gramaj (g/m ²)
R	0,0570 ± 0,011	6,56 ± 0,00028
30 ÇB	0,0296 ± 0,0085	5,32 ± 0,00254
40 ÇB	0,0351 ± 0,0036	4,72 ± 0,00056
50 ÇB	0,0380 ± 0,0042	3,46 ± 0,00035

Tablo 6. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin kopma mukavemeti test sonuçları
(Tensile strength test results of produced nanofiber surfaces)

Numune	Kopma dayanımı (kPa)		Uzama (%)		Young modülü (MPa)	
	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü
R	720	943	5,4	2,8	49,9	76,7
30ÇB	284,3	813	3,8	2,5	29	59,0
40ÇB	400,3	533	3,4	2,8	9,2	51,4
50ÇB	-	484	-	2,9	-	20,2



Şekil 12. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin kopma dayanımı test sonuçları grafiği
(The graphs of tensile strength test results of produced nanofiber textile surfaces)

numunesinin kopma dayanımının tüm numunelerden daha yüksek olduğu ve ÇB katkı oranının artmasıyla kopma dayanımının da azaldığı tespit edilmiştir.

Üretim yönüne dik doğrultudaki % kopma uzaması değerlerinin grafiği (Şekil 13a) incelendiğinde, R kodlu numunenin en yüksek % uzama değerine sahip olduğu ve ÇB katkı oranları arttıkça üretim yönüne dik % uzama değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Üretim yönündeki kopma uzaması değerlerinin grafiği (Şekil 13b) incelendiğinde ise ÇB katkılı numunelerde katkı miktarı arttıkça % uzama değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

Üretim yönüne dik doğrultudaki Young modülü grafiği (Şekil 14a) incelendiğinde çinko borat katkılı numunelerin Young modülü değerlerinin R referans numunesinden daha düşük olduğu ve ÇB katkı miktarının artmasıyla Young modülü değerinin daha da düştüğü tespit edilmiştir. Hatta 50ÇB numunesine ait test değeri tespit edilememiştir. Üretim yönündeki Young modülü grafiği (Şekil 14b) incelendiğinde yine çinko borat katkılı numunelerin Young modülü değerlerinin R numunesinden daha düşük olduğu ve ÇB katkılı numunelerde katkı oranları arttıkça Young modülü değerlerinin düzenli olarak daha da azaldığı tespit edilmiştir.

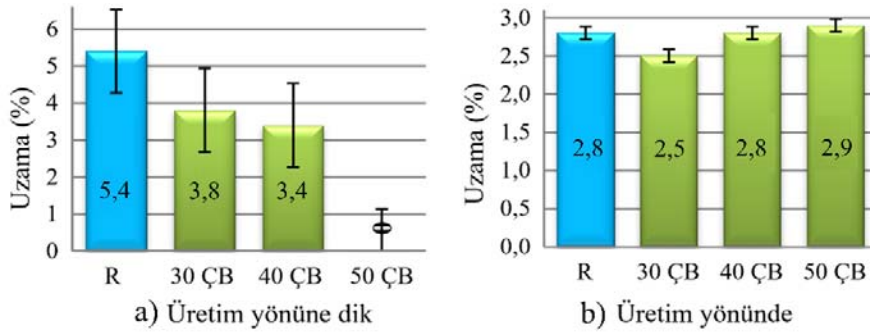
Dokusuz yüzey kumaşlarda lif oryantasyonu doğrultusunda mukavemet ve modül değerlerinin yüksek uzama değerlerinin düşük dik doğrultuda ise mukavemet düşük uzama değerleri yüksek olma eğiliminde olduğu bilinmektedir [62, 63]. Çalışmada yapılan üretimde nanolif

yüzeyler üretim yönünde ilerlediğinden lif oryantasyonu üretim yönünde dik doğrultuya kıyasla daha yüksektir. Bu sebeple üretim yönü doğrultusundaki mukavemet değerleri daha yüksek çıkarken kopma uzaması (%) değerleri ise daha düşük çıkmıştır. Dolayısıyla elde edilen mukavemet ve kopma uzaması (%) değerleri dokusuz yüzeylerin genel eğilimi ile uyumlu çıkmıştır [62-63].

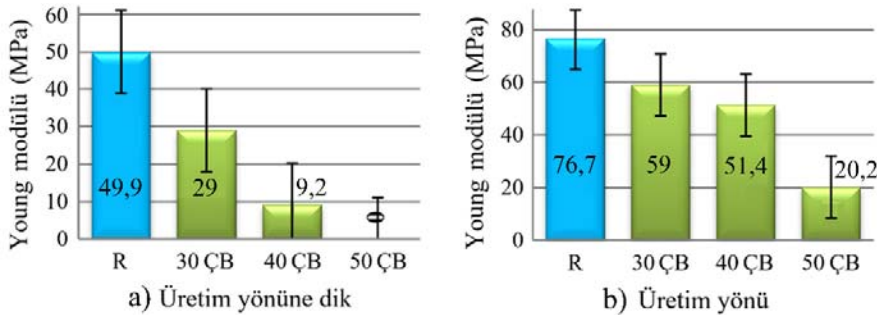
3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri (Analyses of Differential Scanning Calorimetry)

Çalışmada sırasıyla R, 30ÇB, 40ÇB, 50ÇB, kodlu üretilen numunelere yapılan DSC analizleri sonucunda elde edilen DSC termogramları Şekil 15'te ve elde edilen DSC verileri Tablo 7'de verilmiştir.

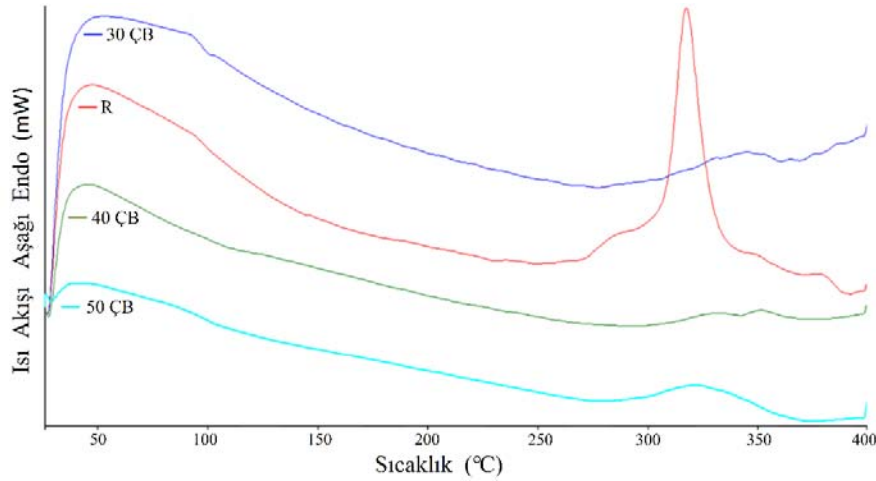
Çinko borat katkılı ve katkısız olarak üretilen nanolif tekstil yüzey numunelerine 20°C/dak ısıtma hızında yapılan DSC analizlerinden elde edilen termogramların hiçbirinde belirgin bir endotermik pik tespit edilememiştir. Bu durum üretilen numunelerde DSC analizlerinin yapıldığı maksimum 400°C sıcaklığa kadar herhangi bir erimenin meydana gelmediğini göstermektedir. %100 akrilonitril monomerlerinden oluşan PAN homopolimeri termoplastik yapıda olmadığından DSC termogramlarında erime endotermi göstermemesi [1, 64] beklenen bir durumdur. P(AN-VAc) esaslı nano yapıda olmayan akrilik liflerinde görülen ve literatürde yapıdaki VAc'tan kaynaklandığı [14, 64] belirtilen az miktardaki erime endotermi nanolif yapısındaki bu numunelerde gözlemlenmemiştir. Ekzotermik pik sıcaklığı numunelerin degradasyon (bozunma) sıcaklığını, ekzotermik entalpi



Şekil 13. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin % kopma uzaması sonuçları grafiği
(The graphs of elongation (%) results at break of produced nanofiber textile surfaces)



Şekil 14. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin Young modülü sonuçları grafiği
(The graphs of Young's modulus results of produced nanofiber textile surfaces)



Şekil 15. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin DSC grafikleri (DSC thermograms of produced nanofiber textile surfaces)

Tablo 7. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin DSC analiz sonuçları (DSC analysis results of produced nanofiber textile surfaces)

Numune Kodu	Ekzotermik Pık Sıcaklığı (°C)	Ekzotermik Entalpi (ΔH) (J/g)
R	317	-108,2
30ÇB	344,7	-15,7
40ÇB	352	-25,71
50ÇB	321,9	-33,34

değerleri ise bozunma sonucu açığa çıkan enerji miktarını ifade etmektedir. P(AN-VAc) lifleri ısıtıldığı zaman poliakrilonitrilin yapısı gereği erimemekte, polimer zincirindeki komşu nitril gruplarının halkalaşmasına sebep olan degradasyon (bozunma) reaksiyonuna maruz kalmaktadır. DSC termogramlarında ekzotermik pik ile kendini gösteren bu durum karbon lif üretiminin de temelini oluşturmaktadır [2, 55].

Bu çalışmada üretilen çinko borat katkısı olmayan ve sadece P(AN-VAc) polimerinden üretilen R referans numunesinde 317°C civarında kuvvetli bir ekzotermik pik görülmüştür. Bu pikin entalpi değeri ise -108,2 J/g olarak ölçülmüştür. Çinko borat katkılı P(AN-VAc) numunelerinde ise daha yüksek sıcaklıklarda belirgin pikler olmasa da çok zayıf ekzotermik pikler görülmüştür. Bunların ekzotermik entalpi değerleri de -15,70 J/g ile -33,34 J/g aralığında birbirine çok yakın ve R numunesine göre çok düşük değerlerde çıkmıştır. Bu değerler çinko borat katkısının P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin termal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

3.7. Termogravimetrik (TGA) Analizler (Thermogravimetric Analyses)

TGA ölçümleri sonucunda, sıcaklığa bağlı olarak numunenin kütlesinde meydana gelen azalmaları gösteren termogram grafikleri elde edilerek Şekil 15’de verilmiştir.

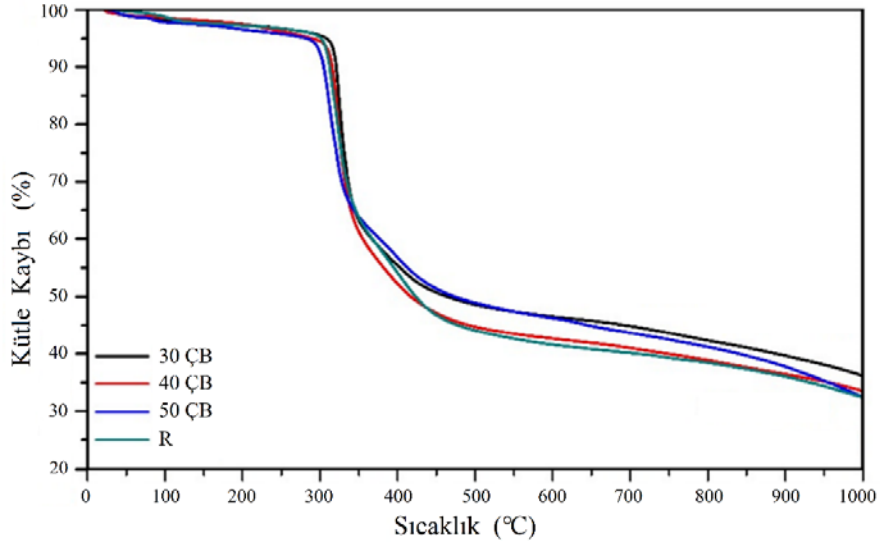
Şekil 16’da verilen nanolif yüzeyine ait TGA grafikleri karşılaştırıldığında ÇB katkılı numunelerde R referans numunesine göre % kalıntı miktarlarında artış görülmüştür.

Üretilen numunelerin TGA analiz verileri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8’de verilen TGA analizi sonuçları incelendiğinde, R referans numuneye göre ÇB katkılı numunelerin bozunma başlangıç sıcaklıkları arasında çok büyük bir fark olmamakla birlikte genel olarak artan ÇB oranının termal bozunma başlangıç sıcaklığını artırdığı gözlenmiştir. Yarılanma sıcaklığındaki değerlerde ÇB katkılı nanolif yüzeylerin daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum ÇB katkısının termal dayanımı arttırdığını göstermekte olup literatür ile de uyumludur [65]. Ancak katkı oranı arttıkça yarılanma sıcaklığının artışında istatistiksel bir eğilim görülmemiştir. 40ÇB numunesinin yarılanma sıcaklığında 30ÇB’ye kıyasla bir miktar düşüş bulunmuştur. Şekil 16’dan da görüleceği üzere 600 - 650°C sıcaklıkları civarında ÇB katkılı numunelerin en yüksek kalıntı miktarına sahip olduğu görülmektedir. 1000°C sıcaklık sonundaki kalıntı miktarlarında ise ÇB katkılı numunelerin kalıntı miktarları referans numuneye kıyasla daha yüksek olmakla birlikte, katkı miktarı arttıkça kalıntı miktarının beklenmedik bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bu duruma 1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda ÇB’nin etkisini kaybetmeye başlamasının sebep olduğu düşünülmektedir.

3.8. Limit Oksijen İndeks (LOI) Analizleri (Analyses of Limit Oxygen Index)

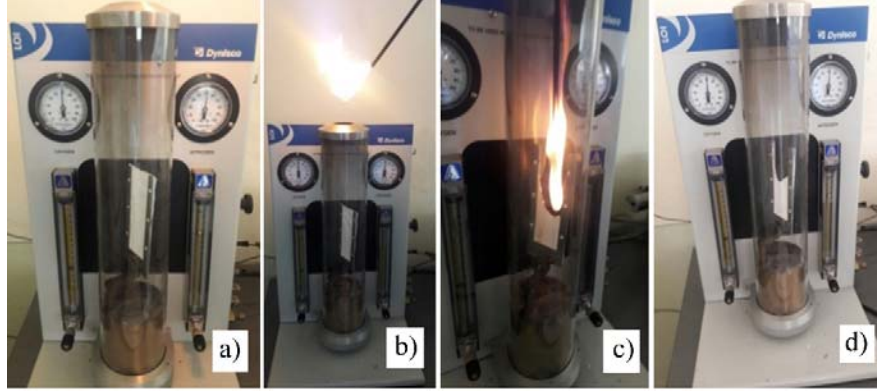
Numuneler ASTM D2863 standardına uygun olarak oksijen ve azot gazları atmosferinde yakılmıştır. Numuneler Şekil 17’de verilen düzenekte cam fanus içindeki özel bölmeye yerleştirildikten sonra O₂ ve N₂ gazlarının belirlenen



Şekil 16. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin TGA eğrileri (TGA thermograms of produced nanofiber textile surfaces)

Tablo 8. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin TGA analizi sonuçları (TGA analysis results of produced nanofiber textile surfaces)

Numuneler	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Yarılanma Sıcaklığı (°C)	Kalıntı (%)
R	286	359	32,3
30 ÇB	288	450	36,2
40 ÇB	297	413	33,4
50 ÇB	294	464	32,5



Şekil 17. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerin LOI testi a) numunenin yerleştirilmesi, b) alevin yaklaştırılması, c) numunenin yanması, d) numunenin alev sonunda kalan kısmı (LOI tests of produced nanofiber textile surfaces)

Tablo 9. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin LOI test sonuçları (LOI test results of produced nanofiber textile surfaces)

% LOI	R	30ÇB	40ÇB	50ÇB
18	Yavaş	Çok Yavaş	Çok Yavaş	Çok Yavaş
19	Normal	Normal	Yavaş	Çok Yavaş
20	Hızlı	Hızlı	Normal	Yavaş
21	Çok Hızlı	Çok Hızlı	Çok Hızlı	Normal

oranlarda ortama aşağıdan verilmesiyle bütan gazı kaynaklı alev ile tutuşturularak yakılmıştır.

Buna göre, R, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelerin her birinden üretim yönü ve üretim yönüne dik yönde olarak her

bir nanolif yüzeyden 4'er adet numune alınarak % LOI değerinin belirlenmesi için test uygulanmış, test sonuçları Tablo 4.10'da verilmiş ve bu değerler gözlemsel (nicel) olarak yorumlanmıştır. Literatüre göre PAN için % LOI değerinin 19 civarında olduğu ifade edilmiştir [66-67]. Nicel

gözleme dayalı test sonuçlarına göre, R ve 30ÇB numunelerinde % 19 LOI değerinde normal yanma olduğu ve % LOI değeri arttıkça yanmanın daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Çinko Borat katkısı arttığında %LOI değerinin de artarak 40ÇB'de %20'ye ve 50ÇB'de ise %21'e çıktığı gözlenmiştir. Bu durum çinko borat miktarı arttıkça üretilen numunelerin yanması için gerekli oksijen/azot oranının da arttığını göstermektedir. Çinko borat katkısının farklı malzemelerde de LOI değerini bir miktar artırdığı literatürde ifade edilmiştir [65, 68].

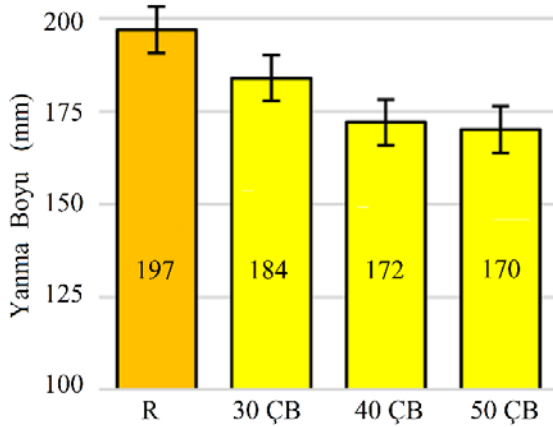
3.9. Dikey Yanmazlık Analizleri (Analyses of Vertical Flammability)

Belirli bir alev yaklaştırılarak tutuşturulan dikey konumdaki numunede yanan bölge uzunluğu ölçülerek 10 saniyelik bir yanma sonucunda nanolif yüzeylerde bıraktığı tahribat tespit edilmiştir (Tablo 10).

Tablo 10. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin dikey yanmazlık test sonuçları
(Vertical flammability test results of produced nanofiber textile surfaces)

Numune	Yanan Bölge Uzunluğu (mm)	Std. Sapma
R	197	0,5196
30 ÇB	184	0,5131
40 ÇB	172	0,8433
50 ÇB	170	0,9070

Çinko boratın dikey yanmazlık testi sonuçlarının grafiği Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin yanan bölge uzunluğu grafiği
(The graph of burning zone length of produced nanofiber textile surfaces)

Test sonucunda numunenin yanan kısmının uzunluğunu ifade eden yanan bölge uzunlukları incelendiğinde R kodlu numuneye göre kıyaslandığında ÇB katkı miktarı arttıkça yanan bölge uzunluğunun azaldığı, yani ÇB miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla ÇB miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı söylenebilir. Literatürde çinko boratın yanma süreçlerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi farklı aşamalarda alev geciktirici olarak etki

ettiği ifade edilmektedir [21-23]. Ayrıca bor bileşiklerinin yanma olayı esnasında yoğunlaşma evresinde CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirdiği ve aynı zamanda, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijenin yanma olayına ulaşmaması adına bariyer görevi yaparak koruyucu bir tabaka (char) oluşturarak yanmayı bastırdığı belirtilmektedir [69]. Bu çalışmada çinko borat katkısı sonucu nanolif yüzeylerin gösterdiği yanma davranışlarının da literatürde de belirtilen bu sebeplerden kaynaklandığı söylenebilir ve bu durum literatür ile uyumludur.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Farklı oranlarda çinko borat katkılı poliakrilonitril vinil asetat (P(AN-VAc)) kopolimerlerinden üretilen nanolif tekstil yüzeylerde çinko borat katkısının termal özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada, öncelikle nanolif yüzeylerin üretimi için uygun elektro çekim parametreleri belirlenmiştir. Bor katkılı nanolif yüzeylerin üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen ÇB katkılı nanolif yüzeylerde ÇB varlığı hem FTIR analizi hem de EDX analizi ile tespit edilmiştir.

Üretilen nanolif yüzeylerin mukavemet ve young modülü değerleri üretim yönünde daha yüksek çıkmıştır. Bunun yanı sıra hem üretim yönünde hem de üretim yönüne dik doğrultuda ÇB katkısının artmasıyla mukavemet ve modül değerlerinin azaldığı görülmüştür. Uzama değerlerinde ise üretim yönüne dik doğrultuda daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu durum spunbond kumaşların genel mukavemet, modül ve uzama değerlerinin eğilimi ile uyumlu çıkmıştır. Yapılan DSC ve TGA termal analizleri çinko borat katkılı numunelerin referans (R) numuneye göre ısı kararlılıklarının arttığını ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu göstermiştir. LOI testlerinden elde edilen %LOI değerleri çinko borat katkılı nanolif yüzeylerin yanması için R referans numunesine göre daha fazla miktarda oksijen/azot gerektiğini ve dolayısı ile numuneni daha zor yandığını göstermiştir. Dikey yanmazlık test sonucunda ise çinko borat katkılı numunelerin referans numuneye göre daha az miktarda yandıktan sonra daha çabuk söndüğü ve çinko borat katkısının yanmayı zorlaştırdığı görülmüştür. Çalışmada elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak başarılı bir şekilde üretilen çinko borat katkılı nanolif yüzeylerde çinko borat katkısı olmayan referans numuneye göre ısı, limit oksijen indeksi ve yanmazlık değerlerinin daha iyi olduğu ve dolayısıyla çinko borat katkısının nanolifli yüzeylerin ısı, limit oksijen indeksi ve yanmazlık değerleri üzerinde pozitif yönde katkı gösterdiği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 2017/1-38YLS).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Bozdoğan, F., Karacan, İ. ve Tiyek, İ., Characterisation of Structure and Properties of a Selection of Polyacrylonitrile (PAN)- Based Acrylic Fibers Produced in Turkey, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma - Uygulama Merkezi Yayınları, 19, ISBN: 975-483-636-1, İzmir, Türkiye, 2004.
2. Tiyek, İ., Akrilik lif üretiminde koagülasyon banyosu parametrelerinin lif fiziksel özelliklerine etkisi üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
3. Tiyek, İ., Bozdoğan, F., Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif içyapısına etkisinin geniş açı x-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 18 (2), 114-120, 2008.
4. Frushour, B.G., Knorr, R.S., Acrylic Fibers, Fiber Chemistry, Cilt 4, Editörler: Lewin, M., Pearce, E.M., Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 171-370, 1985.
5. Wade, B., Knorr, R., Polymerization, Acrylic Fiber Technology and Applications, Editör: Masson, J.C., Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 37-67, 1995.
6. Seventekin, N., Kimyasal lifler, E.Ü. Tekstil ve Konf. Arş. Uyg. Merkezi Yayınları, İzmir, Türkiye, 2001.
7. Tiyek, İ., Bozdoğan, F., Yaş çekim yöntemiyle akrilik lif üretim safhalarında lif içyapısında meydana gelen değişikliklerin geniş açı x-ışını difraksiyonu ile incelenmesi, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 18 (1), 15-22, 2008.
8. Farsani, R.E., Raissi, S., Shokuhfar, A., Sedghi, A., FTIR study of stabilized pan fibers for fabrication of carbon fibers, World Academy of Science, Engineering and Technology, 50, 430-433, 2009.
9. BISFA, "Terminology of ManMade Fibres", The International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres, 2000 Edition (replaces the 1994 edition), Brussels-Belgium, 84s, 2000.
10. Saraç, A.S., Özkara, S., Ustamehmetoğlu, B., Özgür, G., Electroinduced polymerization of acrylonitrile in the presence of Ce(IV), J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 2319-2327, 1999.
11. Zhang, C., Du, Z., Li, H., Ruckenstein, E., Acrylonitrile-co-vinyl acetate with uniform composition via adiabatic, self-heating copolymerization in a concentrated emulsion, Polymer, 43, 2945-2951, 2002.
12. Tiyek, İ., Bozdoğan, F., Koagülasyon banyo sıcaklığının akrilik liflerinin mikroskopik görünümüne etkisinin incelenmesi, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 16 (4), 251-257, 2006.
13. Tiyek, İ., Bozdoğan, F., Akrilik lif üretiminde koagülasyon banyosunun önemi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 11 (3), 319-323, 2005.
14. Tiyek, İ., Yazıcı, M., Alma, M.H., Karataş, Ş., The investigation of the electromagnetic shielding effectiveness of multi-layered nanocomposite materials from reduced graphene oxide-doped P(AN-VAc) nanofiber mats/PP spunbond, J. Comp. Mater., 53 (11), 1541-1553, 2019.
15. Esenceli, N., Bor bileşikleri katkılı poliakrilonitril liflerinin üretimi ve termal özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2014.
16. Doba Kadem, F., Gülşen, G., Polyester esaslı kumaşlara boya banyosuna ilave edilen borlu kimyasallarla güç tutuşurluk özelliği kazandırılması üzerine bir araştırma, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29 (1), 165-171, 2014.
17. Demirel, M., Cam elyaf takviyeli polyester kompozitlere yanmazlık özelliği kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
18. DPT, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye, 1995.
19. Akgül, Ö., Farklı bor bileşiklerinden çinko borat üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
20. Abalı, Y., Gümüş, R., Simitsonit cevherinden çinkoborat üretimi. C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 2 (14), 1-16, 2010.
21. Cahill, R., Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants, MRes in Clean Chemical Technology, 2004-2005.
22. Eltepe, H. E., Balköse, D., Ülkü, S., Effect of temperature and time on zinc borate species formed from zinc oxide and boric acid in aqueous medium, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (8), 2367-2371, 2007.
23. Yüce S., Çinko borat üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
24. Polat Y., Yangaz M.U., Çalışır M.D., Gül M.Z., Demir A., Ekici B., Kılıç A., Effect of air pressure on nanofiber production in solution blowing method, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (4), 1719-1728, 2020.
25. Casper, M.E., Fitzsimmons, J.S., Stone, J.J., Meza, A.O., Huang, Y., Ruesink, T.J., O'Driscoll, S.W., Reinholz, G.G., Tissue engineering of cartilage using poly-ε-caprolactone nanofiber scaffolds seeded in vivo with periosteal cells, Osteoarthr. Cartil. 18 (7), 981-991, 2010.
26. Wu J., Hong, Y., Enhancing cell infiltration of electrospun fibrous scaffolds in tissue regeneration, Bioact. Mater., 1 (1), 56-64, 2016.
27. Cagil, E.M., Ozcan, F., Ertul, S., Fabrication of Calixarene Based Protein Scaffold by Electrospin Coating for Tissue Engineering J. Nanosci. Nanotechnol., 18 (8), 5292-5298, 2018.
28. Golmohammadi Rostami, S., Sorayani Bafqi, M.S., Bagherzadeh, R., Latifi, M., Gorji, M., Multi-layer electrospun nanofiber mats with chemical agent sensor function, J. Ind. Text. 45, 467-480, 2015.
29. Gallo, E., Fan, Z., Schartel, B., Greiner, A., Electrospun nanofiber mats coating—new route to flame retardancy, Polym. Adv. Technol. 22 (7), 1205-1210, 2011.

30. Wiselin, J., Suseela, S.B., Jalaja, B.V., Ramani, S.D.S.P., Prasad, R., Devaraj, S., Shahul, S., Swaminathan, S., A low cost carbon nanofiber based spiral inductor: inference and implementation, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1-8, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/384917>, 2014.
31. Yalcinkaya, B., Yalcinkaya, F., Chaloupek, J., Optimisation of thin film composite nanofiltration membranes based on laminated nanofibrous and nonwoven supporting material, *Desalin. Water Treat.* 59, 19, 2017.
32. Jabur, A.R., Abbas, L.K., Moosa, S.A., Fabrication of electrospun chitosan/nylon 6 nanofibrous membrane toward metal ions removal and antibacterial effect, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1-10, 2016.
33. Komur, B., Bayrak, F., Ekren, N., Eroglu, M.S., Oktar, F.N., Sinirlioglu, Z.A., Yucel, S., Guler, O., Gunduz, O., Starch/PCL composite nanofibers by co-axial electrospinning technique for biomedical applications, *Biomed. Eng. Online* 16:40, 1-13, 2017.
34. Yalcinkaya F., Hruza, J., Effect of laminating pressure on polymeric multilayer nanofibrous membranes for liquid filtration, *Nanomaterials*, 8 (5), 1-16, 2018.
35. Linh, N.T.B., Min, Y.K., Song, H.Y., Lee, B.T., Fabrication of polyvinyl alcohol/gelatin nanofiber composites and evaluation of their material properties, *J. Biomed. Mater. Res.-Part B Appl. Biomater.* 95B, 184-191, 2010.
36. Nalwa, H.S., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, USA Vols. 1-10, 2004.
37. Köysüren Ö., Köysüren H.N., Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (4), 1411-1418, 2018.
38. Zarybnicka, L., Bacovska, R., Nadvornikova, Z., Almonasy, N., Syrový, T., Application of fluorescent label in polymer nanofibers, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1-6, 2017.
39. Li, Q., Liu, J., Xu, S., Progress in research on carbon nanotubes reinforced cementitious composites, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 1-16, 2015.
40. Yalcinkaya F., Siekierka, A., Bryjak, M., Maryska, J., Preparation of various nanofibrous composite membranes using wire electrospinning for oil-water separation, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 254 (10), 102011, 1-7, 2017.
41. Hou, H., Ge, J.J., Zeng, J., Li, Q., Reneker, D.H., Greiner, A., Cheng, S.Z., Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes, *Chemistry of Materials*, 17 (5), 967-973, 2005.
42. Cengiz Çalhoğlu, F., Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimi, *Tekstil ve Mühendis*, 20 (91), 35-49, 2013.
43. Tiyek, İ., Gündüz, A., Yalcinkaya, F., Chaloupek, J., Influence of electrospinning parameters on the hydrophilicity of electrospun polycaprolactone nanofibres, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19 (11), 7251-7260, 2019.
44. Kozanoğlu, G.S., Elektrosponing yöntemi ile nanolif üretim teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
45. Düzyer, Ş., Nanoliflerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2009.
46. Kırıştı, M., Plazma muamele edilmiş kitosan/iletken polimer kompozit nanoliflerinin elektroçirme yöntemi ile hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011.
47. Garba, B., Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical wood, *Polymer Degradation and Stability*, 64 (3), 517-522, 1999.
48. 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.
49. İbıkkın 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.
50. Kalın, M.B., Tekstil yüzeylerinin yanmaya karşı dirençlerinin artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2008.
51. 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.
52. 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.
53. Özdemir, F., Tutuş, A., Bal, B.C., Yüksek yoğunluklu lif levhanın ısı iletkenliği ve limit oksijen indeksi üzerine yanmayı geciktiricilerin etkisi, *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 14, 121-126, 2013.
54. Büyüksırt, T., Kuleaşan, H., Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı, *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 39 (4), 235-241, 2014.
55. Bozdoğan, F., Karacan, İ., Kitagawa, T., Characterization of structure and properties of polyacrylonitrile-based acrylic fibers, *Journal of Materials Science and Technology*, 8 (3), 119-142, 2000.
56. Alma, M. H., Yazıcı, M., Yıldırım, B., Salan, T., Tiyek, İ., Spunbond dokusuz tekstil yüzeyi üzerine elektro çekim yöntemi ile nano boyutta grafen kaplanması ve karakterizasyonu, *Tekstil ve Mühendis*, 24 (108), 243-253, 2017.
57. Tiyek, İ., Yazıcı, M., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Uruş, S., Karataş, Ş., Karteri, İ., Nanolif yapıları poli(akrilonitril-vinil asetat)/grafen oksit yapılarının karakterizasyonu, *Tekstil ve Mühendis*, 23 (102), 82-92, 2016.

58. Wang Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Lui J., Wei Q., Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning, *Journal of Appl. Pol. Sci.*, 1152-1156, 2013.
59. Chien, A.T., Liu, H.C., Newcomb, B.A., Xiang, C., Tour, J.M., Kumar, S., Polyacrylonitrile fibers containing graphene oxide nanoribbons, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (9), 5281-5288, 2015.
60. Küçük A., Evcin, A., Elektroğırme yöntemiyle bor katkılı hidroksiapatit nanoliflerin üretimi ve karakterizasyonu, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 319-324, 2014.
61. Craig, J.P., Knudsen, J.P. and Holland, V.F., Characterization of acrylic fiber structure, *Textile Research Journal*, 32 (6), 435-448, 1962.
62. Doğan, G., Tercan, M., Yüksekaya, M. E., İğnelenmiş dokusuz yüzey filtre kumaşlarında takviye malzemesinin ve iğneleme yoğunluğunun kopma ve yırtılma mukavemetine etkisi, *Tekstil ve Mühendis*, 16 (75-76), 11-16, 2009.
63. Ekinci, D., Sabır, E. C., Soya ve pamuk lifi içeren dokusuz yüzey kumaşların hijyen tekstili performansının deneysel incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33 (4), 165-174, 2018.
64. Frushour B G, *Acrylic Polymer Characterization in the Solid State and in Solution*, Acrylic Fiber Technology and Applications, Editör: Masson, J.C., Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 197-257, 1995.
65. Gao, P., Zhang, Y., Synthesis and characterization of zinc borate nanowhiskers and their inflaming retarding effect in polystyrene, *Journal of Nanomaterials*, 1-6, 2015.
66. Mark, H.F., *Combustion of Polymers and its Retardation: Flame Retardant Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1975.
67. Horrocks, A.R., *Textiles, Fire Retardant Materials*, Editörler: Horrocks, A.R., Price, D., CRC Press Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 128-181, 2001.
68. Alicılar A., Ökenek F., Kayran B., Tutak M., Flame retardation, smoke suppression and antibacterial efficiencies of boron additives in styrene acrylic paints, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 701-709, 2015.
69. Anonim, URL (Son erişim tarihi: 06.08.2017) <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-uretimi>, 2014.