



Amonyum floroborat katkı PAN nanofiberlerin termal davranışının incelenmesi

Havva Tutar Kahraman^{1,*}, Ayhan Abdullah Ceyhan¹

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, 42250, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
İlk gönderi 12 Eylül 2023
Kabul 11 Ekim 2023
Online 29 Aralık 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1359170

Anahtar kelimeler:
Amonyum floroborat
Elektro-eğirme
Nanofiber
Poliakrilonitril

ÖZET

Bu çalışmada, amonyum floroboratın (AFB), poliakrilonitril (PAN) polimerinin termal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaç için, sürekli nanofiber üretim yöntemlerinden biri olan elektro-eğirme yöntemiyle, PAN ve AFB katkılanmış PAN (PAN-AFB) nanofiber formunda üretilmiştir. Üretilen nanofiberlerin ısıl bozunma davranışı, termal gravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Fiberlerin yapısal karakterizasyonu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, PAN içerisine eklenen AFB miktarının artması ile nanofiberlerin ağırlık kaybının azaldığı ve termal kararlılığının arttığı gözlenmiştir. Polimer matrisine AFB katkı oranları %0,2, %0,4 ve %0,6 olarak uygulanmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, AFB'nin PAN üzerindeki olumlu etkileri gözlenmiş ve termal direncini artırdığı sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra, SEM görüntüleri, AFB partiküllerinin, PAN içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir.

Investigation of thermal behavior of ammonium fluoroborate doped PAN nanofibers

ARTICLE INFO

Article History:
Received September 12, 2023
Accepted October 11, 2023
Available online December 29, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1359170

Keywords:
Ammonium fluoroborate
Electro-spinning
Nanofiber
Polyacrylonitrile

ABSTRACT

In this study, the effect of ammonium fluoroborate (AFB) on the thermal properties of polyacrylonitrile (PAN) polymer was investigated. For this purpose, PAN and AFB doped PAN (PAN-AFB) nanofibers were produced by electro-spinning method. The thermal degradation behavior of produced nanofibers was examined by thermal gravimetric analysis (TGA). Structural characterizations of the fibers were performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. According to the results, it was observed that the weight loss of the nanofibers decreased and the thermal stability increased with the increase in the amount of AFB added to the PAN. AFB additive ratios of 0.2%, 0.4% ve 0.6% were applied to the polymer matrix. According to the results of the experimental studies, the positive effects of AFB on PAN were observed and it was concluded that these effects increased its thermal resistance. Besides, SEM analysis images showed that AFB particles were homogeneously dispersed in PAN.

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda gerçekleştirilen nanoteknoloji uygulamaları, tekstil ürünlerinde performans artırmayı ve yeni fonksiyonel özellikler kazandırmayı amaçlamaktadır. Nano ölçekli farklı malzeme gruplarının, makro ölçekte üretilmiş durumlarına göre toplam hacim bakımından çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu bilgisine dayandırılarak, tekstil ve birçok uygulamada kullanılmak üzere nanofiber üretimi alanında yapılan çalışmalarda artış gözlenmektedir [1]. Nano boyutlu malzeme grupları içinde önemli bir yere sahip olan nanofiberler, genellikle çapı 1 mikron altındaki fiber yapılar olarak tanımlanmaktadır. Birçok malzeme

ile karşılaştırıldığında, nanofiberlerin yüksek mekanik özelliklere ve geniş yüzey alanına sahip olması, bu sınıf malzemeleri daha çok tercih edilir hale getirmiştir [2]. Nanofiber üretme yöntemlerinden biri olan elektro-eğirme yöntemi, diğer üretim yöntemleri arasında en avantajlı olanıdır. Bu yöntem, polimer çözeltisi veya eriyiğine yüksek elektrik alan uygulanarak nanoboyutlu fiberlerin oluşumu ile sonuçlanan çok yönlü bir polimer prosesidir. Polimer solüsyonunun elektrik yüklü jet oluşturabilmesi için proses boyunca yüksek voltaj kaynağı kullanılmaktadır [3]. Toplayıcı plakaya ve enjektör ucuna elektrot bağlanarak polimerik sıvının yüzeyinde yük oluşması esasına dayanarak, prosesin gerçekleştirildiği söylenebilir [4]. Ancak bu yöntemde, nanofiber

*Corresponding author: hkahraman@ktun.edu.tr

özelliklerini etkileyen birçok unsur vardır ve üretim esnasında bunlar muhakkak göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar, çözelti parametreleri (iletkenlik, yüzey gerilimi, viskozite, derişim); proses parametreleri (uygulanan voltaj, iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, akış hızı, elektrik alan); çevresel etmenler (sıcaklık, nem) olarak sınıflandırılmaktadır. Bu unsurların dikkate alınmasıyla yerine getirilen proses optimizasyonu, istenen düzeyde ve boyutlarda nanofiber üretimine imkân sağlamaktadır.

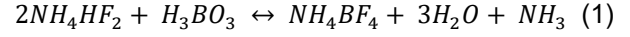
Günümüzde organik/inorganik esaslı maddelerin, polimerler içine karıştırılarak polimerik malzemelerin uygulanabilirliğinin genişletilmesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla, farklı nitelikler kazandırılmış nanofiber kompozitlerin üretimi, çoğunlukla elektro-eğirme işleminden önce polimer çözeltisine farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Uygun alev geciktirici katkı maddeleri ile oluşturulmuş polimer sistemlerin termal özelliklerinde büyük değişimler gözlenmektedir. Bu tür maddeler, yanmanın başlamasını ve/veya ilerlemesini engelleyerek, müdahale etme süresini artırmaktadırlar. Alev geciktirici özellikteki katkılar, içerdikleri kimyasallara göre ve hedefledikleri polimer tiplerine göre, halojen esaslı, fosfor esaslı, azot esaslı, silikon esaslı, bor esaslı ve inorganik alev geciktiriciler olmak üzere farklı sınıflara ayrılmaktadır [5]. Nihai ürünlere termal dayanım kazandırmak amacıyla borat bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Borat bileşikleri, yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip olmaları, ucuz olmaları ve etkili duman bastırıcı özellik taşımaları nedeniyle polimer esaslı ürünlerin imalatında tercih edilmektedir [6,7]. Bor içerikli floroboratlardan grubu da alev geciktirici olarak kullanılan katkı maddelerindendir ve en yaygın kullanılanı amonyum floroborattır (AFB) [8,9]. Bu çalışmada kullanılan AFB, beyaz kristal yapıdadır ve katı haldeki kristal yapısı NH_4BF_4 şeklindedir. AFB, yüksek sıcaklıklarda kübik yapıya sahipken, düşük sıcaklıklarda ortorombik yapıda kristallenmektedir [10]. AFB, alev geciktirici malzeme üretiminde kullanılmasının yanı sıra organik reaksiyonlarda katalizör olarak görev almaktadır. Metal ve lehim işlemlerinde, etanolden su ve metanolün ayrılması prosesinde, mantar ve böcek ile mücadele uygulamalarında olmak üzere endüstrinin birçok farklı alanında kullanılmaktadır [11,12].

Bu çalışmada, termal direnci artırılmış nanofiber üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla, polimer matris olarak PAN seçilmiş ve AFB katkıları ile elektro-eğirme yöntemiyle PAN nanofiber kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. PAN; kimyasal ve termal kararlılığı, düşük alevlenebilirliği ve yüksek mekanik dayanım göstermesinden dolayı yaygın olarak tercih edilen bir polimerdir [13,14]. Çalışmada kullanılan floroborat bileşiği ile termal direncinin artırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışma sonucu hazırlanan nanofiberlerin termal dayanım dirençleri TGA analizi ile yapısal ve morfolojik özellikleri ise FT-IR ve SEM analizleri ile incelenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

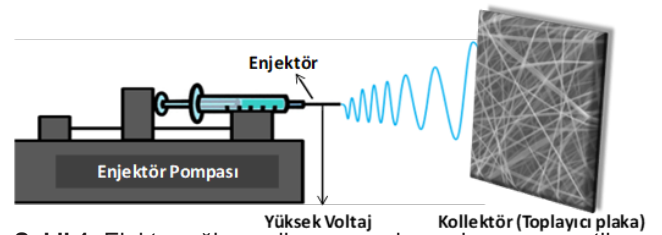
2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışma kapsamında kullanılan, PAN, Dimetil Formamid (DMF), Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. AFB (NH_4BF_4) ise tarafımızdan Eş. 1'de verilen reaksiyon dikkate alınarak laboratuvar koşullarında üretilmiştir [12].



2.2. Nanofiberlerin Üretimi (Production of Nanofibers)

Deneysel çalışmaların başlangıcında, belirli çalışma şartlarında saf PAN çözeltisinden elektro-eğirme yöntemi (Şekil 1) ile nanofiberler elde edilmiş ve belirlenen bu koşullar, sonrasındaki çalışmalar için standart olarak kabul edilmiştir. 20 kV voltaj uygulanarak, enjektör ucu ve kollektör arasındaki uzaklık 15 mm'de sabit tutularak, 0,1 mL/sa besleme debisi ile AFB katkılı nanofiber üretimine geçilmiştir. Bu aşamada, PAN-AFB nanofiber üretimi amacıyla; ilk olarak DMF ortamında AFB çözülerek, uygun miktarda PAN polimeri ortama eklenmiştir. Farklı miktarlardaki (w/w; %0,2, %0,4 ve %0,6) AFB'nin ayrı ayrı 10 mL DMF ortamında çözünmesi, ultrasonikasyon tekniği ile sağlanmış ve 1 g PAN polimeri eklenerek elektro-eğirme çözeltisi hazırlanmıştır. Homojen çözelti elde etmek amacıyla mekanik karıştırıcıda (50°C) bir gece boyunca karışması sağlanmıştır. En son aşamada, besleme hızının, nanofiber özellikleri üzerine etkisini saptamak amacıyla 0,05 mL/sa, 0,1 mL/sa ve 0,3 mL/sa debileri dikkate alınarak nanofiber örnekleri üretilmiş ve SEM analizi ile fiber çaplarındaki değişimler incelenmiştir.



Şekil 1. Elektro-eğirme cihazı ana elemanlarının şematik gösterimi (Schematic representation of the main elements of electro-spinning device).

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

2.3.1. Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis)

Elektro-eğirme yöntemi ile elde edilen nanofiberlerin termal dayanımlarını tespit etmek amacıyla Mettler Toledo TGA/DSC II Star cihazı kullanılmıştır. Azot atmosferi altında 10°C/dk. ısıtma hızı ile 25-700°C sıcaklık aralığında analiz yapılmıştır.

2.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi analizi (Fourier transform infrared analysis)

PAN-AFB nanofiberlerin fonksiyonel grup analizleri,

FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Infrared çalışmaları, Bruker Bruker-Platinum ATR-vertex 70 spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar, 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

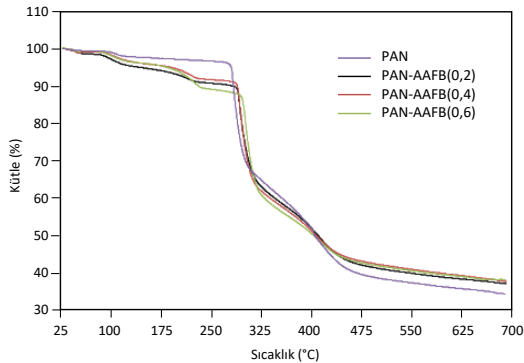
2.3.3. Taramalı elektron mikroskobu analizi (Scanning electron microscope analysis)

Hazırlanan PAN ve PAN-AFB nanofiberlerinin morfolojisi, EVO 1510 ZEISS marka cihaz ile incelenmiştir. Bu teknik aynı zamanda, farklı besleme debilerinin nanofiber boyutlarına olan etkisini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)

Termal dayanımı incelenecek malzeme ısıtılırken meydana gelen kütle kayıpları gözlenerek, sıcaklık-kütle kaybı eğrisinde kırılmanın olduğu sıcaklık değeri bozunma sıcaklığı olarak değerlendirilmektedir. PAN ve PAN-AFB nanofiber örneklerinin 25-700°C aralığında elde edilen termogramları Şekil 2'de verildiği gibidir. Katkısız PAN nanofiber örneğinin TGA termogramı incelendiğinde, görülen bozunma eğrisinde, yapıda yer alan nemin uzaklaşmasından dolayı birinci kütle kaybının yaklaşık 100°C'de gerçekleştiği görülmektedir. İlk dramatik kütle kaybı, %6 oranı ile 285°C'de gerçekleşmiştir. PAN nanofiberinin tüm bozunma eğrisi incelendiğinde, geriye kalan kül oranı, %34,24 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. PAN ve PAN-AFB nanofiber örneklerinin 25-700°C aralığında elde edilen termogramları (Thermograms of PAN and PAN-AFB nanofibers obtained in the range of 25-700°C).

Üretilen PAN-AFB nanofiber örnekleri için alınan termogramlar incelendiğinde ise kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Yine aynı

şekilde 100°C civarında nanofiber yapısında yer alan nemin uzaklaştığı söylenebilir. Bozunma eğrisinde görülen ilk büyük kütle kaybı, %10-14 oranıyla 282-295°C'de izlenmektedir. İkinci ve üçüncü büyük kütle kaybı, 315°C ile 420°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. PAN-AFB (%0,2, %0,4 ve %0,6) nanofiber örneklerinin tüm bozunma sonuçlarına bakıldığında ölçülen kül oranları sırasıyla %37,01, %37,64 ve %38,08 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında nanofiber içeriğinde kullanılan AFB'nin çok düşük miktarlarda kullanılmasına rağmen polimerin termal dayanım özelliklerini artırdığı belirlenmiştir.

Ayrıca polimerik malzemelerin alev dayanım davranışını belirlemek için dikkate alınan bir diğer değer limit oksijen indeksi (LOI)'dir. Oksijen indeksi, malzemenin yanmaya devam edebilmesi için ortamdaki oksijen miktarını ifade eder. Bu değer pratik olarak hesaplanabilmesi için van Krevelen bir eşitlik türetmiş ve TGA termogramından faydalanarak LOI değerini hesaplamıştır [15]. Bu yöntem, ekonomik ve pratik olması açısından malzemelerin alev dayanım direncini belirlemede sıklıkla kullanılır. Bu çalışmada üretilen nanofiberlerin LOI değerleri, Eş. 2 yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir. Eş. 2'de yer alan CY (Char Yield) ifadesi, TGA analizi sonucunda her bir örnek için hesaplanan kalıntı miktarını (kül oranını, %) temsil etmektedir.

$$LOI = 17,5 + 0,4(CY) \quad (2)$$

Tablo 1'de yer alan LOI değerlerine bakıldığında, artan AFB miktarlarıyla birlikte yükselen LOI değerleri tespit edilmiştir. Katkısız PAN nanofiber örneği için hesaplanan değer 31,19 iken, PAN-AFB(0,6) örneğinde yer alan çok düşük miktardaki AFB katkısı (%0,6), LOI değerini yükseltmeyi başarmıştır. Bu sonuç, yüksek dehidasyon sıcaklığına sahip olan AFB partiküllerinin alev dayanıklı polimerik malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılabilmesi bilgisini desteklemektedir [6]. Ceyhan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, AFB'ye özgü üretim şartları belirlenerek, yanmaya dayanıklı farklı malzemelerin üretiminde kullanılabilir yapıda olduğu ifade edilmiştir [12].

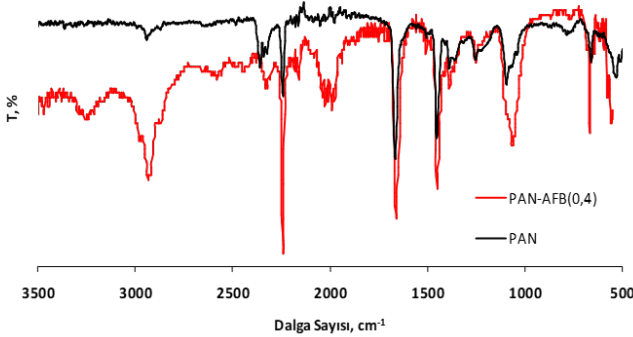
3.2. Fourier Transform Infrared Analizi (Fourier Transform Infrared Analysis)

Şekil 3'de PAN ve PAN-AFB(0,4) nanofiberlerine ait FT-IR spektrum analizi verilmiştir. Grafikte yer alan PAN nanofibere ait spektrum incelendiğinde; 3260 cm⁻¹'de C=N-H gerilim bandı tespit edilmiştir. 2940 cm⁻¹ ve

Table 1. PAN ve PAN-AFB nanofiberlerinin termogravimetrik analiz sonuçları ve LOI değerleri (Thermogravimetric analysis results and LOI values of PAN and PAN-AFB nanofibers).

	200	250	300	450	700	LOI
PAN	%97,13	%96,64	%70,13	%41,29	%34,46	31,19
PAN-AFB(0,2)	%92,94	%90,71	%74,37	%43,50	%37,01	32,30
PAN-AFB(0,4)	%94,43	%91,69	%74,29	%44,25	%37,64	32,56
PAN-AFB(0,6)	%94,50	%89,12	%79,90	%44,77	%38,08	32,73

2243 cm^{-1} pikleri sırası ile [(C-H) gerilim] ve (-C≡N)'e aittir. 2160 cm^{-1} β -amino-C≡N gerilim bandına işaret etmektedir. 1450 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} ve 1251 cm^{-1} pikleri (C-H) eğilme bandına ait piklerdir. 1677 cm^{-1} 'deki band, amid gruplarının C=O geriliminden dolayı oluşurken, 1070 cm^{-1} piki C-C gerilim bandını göstermektedir.



Şekil 3. PAN ve PAN-AFB(0,4) nanofiberlerine ait FT-IR spektrumu (FT-IR Spectra of PAN and PAN-AFB(0,4) nanofibers).

PAN-AFB(0,4) nanofiberlerinin FT-IR sonuçlarına bakıldığında ise NH_4^+ kationunun, 3240-3290 cm^{-1} ve 1436-1390 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında sırasıyla deformasyon ve gerilme şeklinde iki adet dejenere titreşime sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, 559 cm^{-1} dalga sayısında B-F geriliminden kaynaklanan bir titreşim mevcuttur [12]. PAN'da bulunan -CN grubundan kaynaklanan pik, 2244 cm^{-1} 'de daha keskin olarak gözlenmiştir. Analizde, AFB partiküllerinin katkılanmasıyla pik şiddetlerinde değişimler, dalga sayılarında az da olsa değişikliklerin olduğu görülmektedir. Özellikle, 2940 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine işaret eden pik, PAN-AFB nanofiberinde

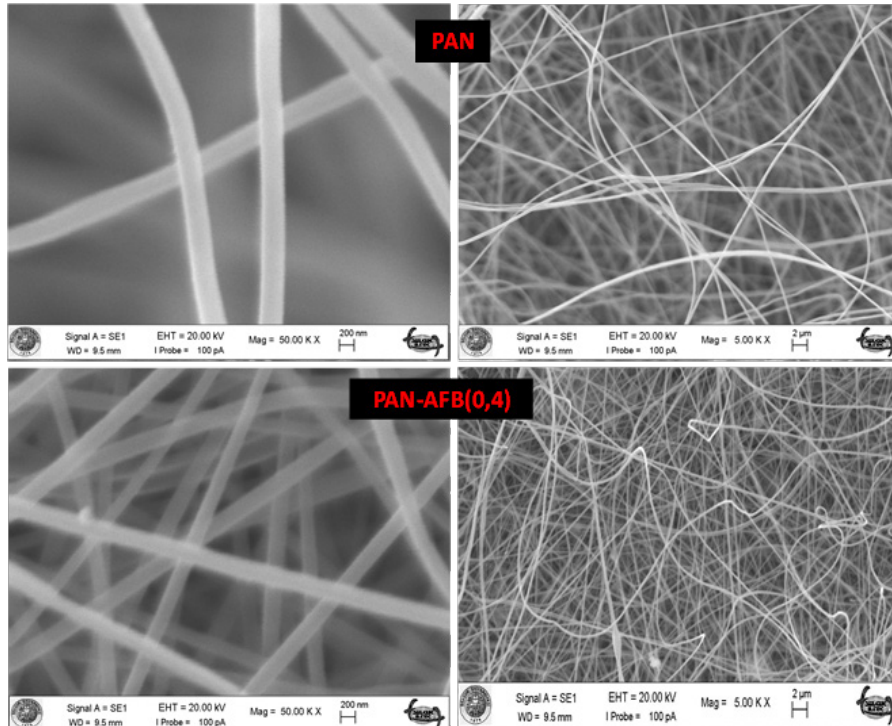
şiddetini artırmıştır. Yapıdaki değişime neden olan yeni bir pik değildir. PAN'ın karakteristik piklerini korumuş olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, PAN nanofiberinin sahip olduğu işlevsel grupların yüzeylerde muhafaza edildiğini göstermektedir.

3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu analizi (Scanning electron microscope analysis)

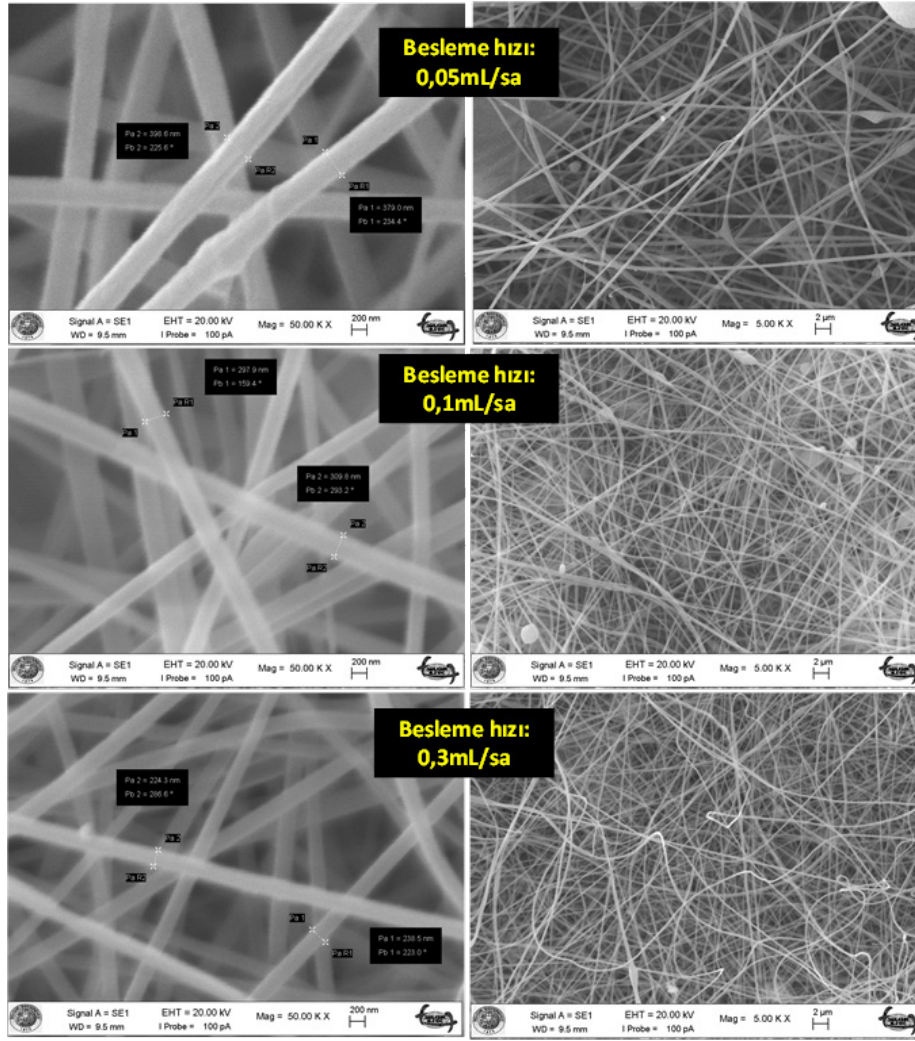
AFB'nin PAN nanofiber çapları üzerine etkisini incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4'te görüldüğü gibi, nanofiberler %0,4 AFB varlığında başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Boncuksuz yapıya sahip homojen PAN-AFB nanofiberleri 250-300 nm aralığında düzgün bir yapıya sahiptir. İşlem parametrelerinin hassas kontrolü ile farklı çaplara ve yapıya sahip nanofiberlerin elde edilebileceği sonucuna varılabilir.

Nanofiber çapını ve yapısını etkileyen parametrelerden biri olan polimer çözeltisi besleme hızının etkisini gözlemek için farklı besleme debileriyle nanofiber örnekleri üretilmiştir. SEM mikrografları ve çap dağılım grafikleri 0,05; 0,1; 0,3 mL/sa besleme debisi değerleri kullanılarak üretilen nanofiberler için Şekil 5'te verilmiştir.

Her üç besleme debisinde de elde edilen nanofiberlerin homojen ve hemen hemen boncuksuz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak nanofiber çaplarına bakıldığında farklılık hemen göze çarpmaktadır. En düşük besleme debisinde fiber çapı 380-400 nm; 0,1 mL/sa. debi ile üretilen fiber çapları 300-310 nm iken, 0,3 mL/sa debi ile elde edilen fiberlerin çapları ise 220-240 nm aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 4. PAN ve PAN-AFB(0,4) nanofiberlerine ait SEM görüntüleri (SEM images of PAN and PAN-AFB(0.4) nanofibers).



Şekil 5. Farklı besleme debileriyle üretilmiş PAN-AFB nanofiberlerinin SEM görüntüleri (SEM images of PAN-AFB nanofibers produced at different flow rates).

Nasir ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada benzer bir sonuç elde edilmiştir [16]. Bu çalışmada, artan besleme debisiyle fiber çapının giderek düştüğü ve yine artan besleme debisinde yüzey yük yoğunluğunun da düştüğü sonucuna varılmıştır. Farklı morfolojilerin, çözelti besleme debisini kontrol ederek elde edilebileceği belirtilmiştir. Aynı zamanda, belirli bir elektrik alanında denge şartlarında ancak oluşabilen Taylor Konisi teorisinin göz önünde bulundurulmasının önemli olduğu vurgulanmıştır. Benzer şekilde, Theron ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada PVDF nanofiberleri elde edilmiş ve besleme debisinin artmasıyla fiber çaplarının düştüğü ve daha homojen bir dağılım sergilediği belirlenmiştir [17].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Polimer ve tekstil endüstrisinde malzemelerin alev dayanım özelliklerini iyileştirmek için farklı inorganik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Borat bileşikleri, diğer alev geciktirici kimyasallara nazaran, yandığında zehirli gaz açığa çıkarmadığı için çevre dostu bir kimyasal olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, bir borat bileşiği olan AFB'nin, PAN'ın termal dayanım özelliği üzerine etkisi incelenmiştir. Elektro-eğirme

tekniki ile PAN ve AFB içerikli PAN-AFB nanofiberleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yapılan çalışmada ana hedef, PAN'ın termal direnci üzerine AFB etkisini ortaya koymaktır. Bu amaçla, artan miktarlarda AFB katkılanarak polimer çözeltileri hazırlanmış ve nanofiber formunda üretilmiştir. Uygulanan TGA analizi ve bu analiz yardımıyla hesaplanan LOI değerlerine göre PAN'ın termal dayanımının yükseldiği ve sıcaklığa karşı bir direnç kazandığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, yapılan SEM analizi ile AFB'nin nanofiber formunu deforme etmediği, boncuksuz homojen dağılım gösteren kesiksiz lifsi yapıların üretimine olanak tanıdığı sonucuna varılmıştır. Polimerin LOI değerlerinde belirgin etkisi olduğu saptanan AFB'nin, farklı uygulamalarda alev geciktirici olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen bu çalışma, bir ön çalışma niteliindedir.

Kaynaklar (References)

- [1]. Park, M., Kuk, Y. S., Kwon, O. H., Acharya, J., Ojha, G. P., Ko, J. K., Kong, H. S. & Pant, B. (2022). Fly ash-incorporated polystyrene nanofiber membrane as a fire-retardant material: Valorization of discarded materials.

- Nanomaterials*, 12(21), 3811. <https://doi.org/10.3390/nano12213811>.
- [2]. Ko, F. K., & Wan, Y. (2014). *Introduction to Nanofiber Materials*. Cambridge University Press. ISBN: 978-0-521-87983-5.
- [3]. Li, D., & Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?. *Advanced Materials*, 16(14), 1151-1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- [4]. Li, W.J., & Tuan, R.S. (2009). Fabrication and application of nanofibrous scaffolds in tissue engineering. *Current Protocols in Cell Biology*, 42(1), 25.2.1-25.2.12. <https://doi.org/10.1002/0471143030.cb2502s42>.
- [5]. Horrocks, A.R., & Price, D. (Eds.). (2001). *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing. ISBN: 9781855734197.
- [6]. Yılmaz Aydın, D., Gürü, M., Ayar, B., & Çakanyıldırım, Ç. (2016). Applicability of boron compounds as flame retardant and high temperature resistant pigments. *Journal of Boron*, 1(1), 33-39. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/issue/18612/196469>.
- [7]. Gürü, M., Güngör, G., Yılmaz Aydın, D., & Çakanyıldırım, Ç. (2022). The investigation of synthesis parameters, kinetic and flame retardant properties of magnesium fluoroborate. *Chemical Papers*, 76, 1313-1320. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01941-z>.
- [8]. Gürü, M., Güngör, G., Yılmaz Aydın, D., & Çakanyıldırım, Ç. (2021). Calcium fluoroborate synthesis, determination of kinetics and flame retardant properties. *Journal of Boron*, 6(3), 326-331. <https://doi.org/10.30728/boron.880116>.
- [9]. Kusakli, S., Kocaman, S., Ceyhan, A. A., & Ahmetli, G. (2020). Improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy composites using flame retardants with red mud waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(13), 50106. <https://doi.org/10.1002/app.50106>.
- [10]. Clark, M. J. R., & Lynton, H. (1969). Crystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586. <https://doi.org/10.1139/v69-426>.
- [11]. Kartal, S. N., Brischke, C., Rapp, A. O., & Imamura, Y. (2006). Biological effectiveness of didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) against basidiomycetes following preconditioning in soil bed tests. *Wood Science and Technology*, 40, 63-71. <https://doi.org/10.1007/s00226-005-0048-3>.
- [12]. Ceyhan, A. A., Bağcı, S., Baytar, O., & Şahin, Ö. (2020). Ammonium fluoroborate production and determination of production parameters. *Journal of Boron*, 5(2), 63-72. <https://doi.org/10.30728/boron.687130>.
- [13]. Makaremi, M., De Silva, R. T., & Pasbakhsh, P. (2015). Electrospun nanofibrous membranes of polyacrylonitrile/halloysite with superior water filtration ability. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14), 7949-7958. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00662>.
- [14]. Kahraman, H. T., Avcı, A., & Pehlivan, E. (2019). Novel sandwiched composite electro-spun mats based on polyacrylonitrile and polyvinyl butyral for fast oil-water separation. *Iranian Polymer Journal*, 28, 445-453. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00713-7>.
- [15]. VanKrevelen, D. W., (1975). Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer*, 16(8), 615-620. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90157-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90157-3).
- [16]. Nasir, M., Matsumoto, H., Danno, T., Minagawa, M., Irisawa, T., Shioya, M., & Tanioka, A. (2006). Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(5), 779-786. <https://doi.org/10.1002/polb.20737>.
- [17]. Theron, S. A., Zussman, E., & Yarin, A. L. (2004). Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 45(6), 2017-2030. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.024>.