



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Borlu bileşiklerin çevre dostu yöntemlerle poliakrilnitril kumaşlara uygulanması

Ebru Bozacı*

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye ORCID ID orcid.org/0000-0002-0007-1904

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:
İlk gönderi 03 Ekim 2017
Revize gönderi 11 Aralık 2017
Kabul 12 Aralık 2017
Online 26 Mart 2018

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.341441](https://doi.org/10.30728/boron.341441)

Anahtar kelimeler:

Atmosferik Plazma,
Borik asit,
Bor oksit,
Güç tutuşurluk,
Poliakrilnitril,
Sol-jel

ÖZET

Bu çalışmada, komonomer içeren poliakrilnitril (PAN) kumaşlara güç tutuşur özellik kazandırmak için bor oksit ve borik asit kullanılmıştır. Borlu bileşikler, kumaşlara atmosferik plazma modifikasyonu ve sol-jel yöntemlerinin çeşitli kombinasyonları kullanılarak uygulanmıştır. Uygulama sonrası tutuşma süreleri, klasik emdirme yöntemiyle uygulanan kumaşlar ile karşılaştırılmıştır. Bor oksit ve borik asit ile farklı koşullarda işlem gören tüm numunelerin tutuşma süresinde artış görülmüştür, ancak en yüksek artış plazma+sol-jel yöntemi sonrasında elde edilmiştir. Kumaşların özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve Kızılötesi Fourier Dönüşüm (FT-IR) analizi kullanılarak incelenmiştir. İşlem gören numunelerin SEM görüntüleri ve FT-IR spektrumları, bor oksit ve borik asit ile çeşitli koşullarda işlem gören tüm numunelerde borun varlığını göstermiştir. TGA termogramları, borlu bileşiklerin PAN kumaşların bozunmaya başlama sıcaklığını arttırdığını göstermiştir.

Application of boron compounds to polyacrylonitrile fabrics by environmentally friendly methods

ARTICLE INFO

Article history:
Received 03 October 2017
Received in revised form 11 December 2017
Accepted 12 December 2017
Available online 26 March 2018

Research Article

DOI: [10.30728/boron.341441](https://doi.org/10.30728/boron.341441)

Keywords:

Atmospheric Plasma,
Boric Acid,
Boron Oxide,
Flame Retardant,
Polyacrylonitrile,
Sol-Gel

ABSTRACT

In this study, boron oxide and boric acid were used to impart flame retardant property to comonomer containing polyacrylonitrile (PAN) fabrics. Boron compounds were applied to fabrics by using various combinations of the atmospheric plasma modification and sol-gel methods. After the treatments, ignition times of the atmospheric plasma and sol-gel treated fabrics were compared with conventional padding process. Ignition times of all the samples treated with boron oxide and boric acid has increased, but the highest increase was obtained after the plasma+sol-gel method. The properties of fabrics were investigated using scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Infrared Fourier Transform (FT-IR) analysis. SEM images and FT-IR spectrums of the treated samples has shown the presence of boron in all samples treated under various conditions. TGA thermograms have shown that the boron compounds increased the onset temperature of the PAN fabrics.

1.Giriş (Introduction)

Poliakrilnitril (PAN) lifi, yumuşaklığı, yüne benzer tuşesi, diğer sentetik liflere kıyasla daha iyi antibakteriyel özellik göstermesi ve güneş ışığına karşı mükemmel dayanımı ve nispeten düşük fiyatı nedeniyle önemli bir sentetik lif türüdür. PAN lifi, genellikle ev tekstili ürünlerinde, triko ve hazır giyim ürünlerinde kullanılmaktadır [1]. Bunlar arasında, PAN lifinin yoğunlukla kullanıldığı ev

tekstili ürünleri için güç tutuşurluk özelliği kazandırılması ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu konuda geliştirilen yeni yasalara paralel olarak birçok standart ortaya konmuştur [2]. Günümüzde uygulanan standartlar ve yasalarda, tutuşma esnasında ve sonrasında oluşan kimyasallar ve bunların toksisite değerleri de göz önünde bulundurulmaktadır. Örneğin, güç tutuşurluk amacıyla kullanılan yardımcı kimyasallar arasında, halojen, fosfor veya sülfür içerenler genellikle

*Sorumlu yazar: ebru.bozaci@ege.edu.tr

çevre dostu değildir [1,3]. Güç tutuşurluk kazandırma çalışmalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda daha az maliyetli ve ekolojik güç tutuşur maddelerin üretimi üzerinde durulmuş, toksik maddeler içermeyen güç tutuşur madde kullanımı geliştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca plazma işlemi ile yüzey modifikasyon ve sol-jel yöntemi kullanımı da çevre dostu yeni yöntemler olarak alternatif olabilir [4].

Plazma, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlar, iyonlar ve moleküllerden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanmaktadır. Maddenin dördüncü hali olan plazma, materyallerin yüzey modifikasyonu için uygun bir ortamdır. Üretim yöntemlerine, elde edilen gazın sıcaklığına, basıncına, parçacık yoğunluğuna ve iyonlaşma derecelerine göre sınıflandırılabilen plazmalar, polimerizasyon, aşılama, temizleme ve aşındırma gibi amaçlar için kullanılabilir [5].

Sol-jel yöntemi, son yıllarda, tekstil ürünlerinde uygulanmaya başlamış ve oldukça ilgi görmüştür. Sol-jel yöntemiyle tekstil materyallerine kalıcı antimikrobiyelik, antiultraviyole, süperhidrofobluk, buruşmazlık gibi özellikler kazandırılması üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Sol-jel yöntemi, materyalin yapısını bozmadan farklı tekstil yüzeylerine organik ve inorganik bileşiklerin etkili bir şekilde hapsedilmesini sağlamakta, ılıman işlem koşullarında uygulanabilmektedir. Sol-jel yöntemi, tetraetoksilan (TEOS), titanyum tetraizopropoksit, tetraetoksilan ve alüminyum izopropoksit gibi (yarı) metal alkoksitler gibi başlatıcıların hidrolizi ve kondenzasyonunu içeren, tamamen hibrid inorganik veya organik-inorganik kaplamalar oluşturacak şekilde gerçekleşen iki adımlı reaksiyon esasına dayanmaktadır [6]. İlk adımda herhangi bir inorganik veya organik maddenin homojen bir şekilde çözelti veya süspansiyonu hazırlanmakta ve jelleştirme yapıldıktan sonra bu madde katılan matris içerisine fiziksel olarak bağlanmaktadır [7]. Bu yöntem kullanılarak, farklı bileşimdeki güç tutuşurluk sağlayan kimyasallar çeşitli kumaş yüzeylerine homojen bir şekilde kaplanabilmektedir. Sol-jel yöntemi aynı zamanda liflerin veya kumaşların termal ve yanma davranışlarını geliştirebilmektedir. Sol-jel yöntemi ile oluşan kaplamalar, yalıtkan olarak fiziksel bir bariyer oluşturmakta, böylece polimer yüzeyini korumaya yardımcı olmaktadır. Ayrıca güç tutuşur içerikli bileşiklerin ısı parçalanma işlemi sırasında malzeme yüzeyine göç etmesiyle, tekstil malzemesinin güç tutuşurluk ve yanma davranışı gelişmektedir [6].

Dünyada bor rezervlerinin % 72'sine sahip ülkemiz, dünya üretiminin de % 32'sini karşılamaktadır. Daha çok metalimsi davranış gösteren bor (B) elementi, doğada oksijen ile birleşik halinde bulunmaktadır. Bor ala-

şımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri genellikle kimya, enerji, deterjan, ilaç, kozmetik, askeri, inşaat, uzay ve havacılık sektörlerinde ileri teknoloji malzemesi olarak birçok kullanım alanı bulmaktadır [8]. Isıya dayanıklı cam yapımında kullanılan bor minerali motor yağları ve çelik jantların yapısında da bulunmaktadır. Araç dış boyalarına ilave edilen bor minerali, parlaklığı arttırmasının yanı sıra çizilmesini engellemektedir. Bor bileşikleri tekstil sanayiinde, güç tutuşurluk maddesi, ağartıcı, nişasta esaslı haşıl maddelerinin viskozite değerlerinin ayarlanması, gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [9-10].

Son yıllarda bor bileşiklerinin tekstil endüstrisinde konvansiyonel güç tutuşurluk maddelerine alternatif olarak sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Tutuşma sıcaklığının yüksek olması ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliklere sahip olan borun güç tutuşurluk maddesi olarak kullanımı konusunda çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Düşük uçuculuk değerine sahip, çevre dostu ve toksik gaz salınımına neden olmayan borlu bileşikler, polimer zincir oksidasyonu için bariyer görevi gören camsı koruma tabakası oluşturmakta ve yanan malzemenin üzerini oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırmaktadırlar [11].

Bu çalışmada, komonomer içeren poliakrilik liflerinden üretilen kumaşlara güç tutuşurluk özelliği kazandırılmak amacıyla bor oksit ve borik asit bileşikleri kullanılmıştır. Kumaşlara uygulama yöntemi olarak emdirme, atmosferik plazma, sol-jel ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Kumaşların kimyasal yapısı Kızıl Ötesi Fourier Dönüşüm spektrumları (FTIR-ATR) ile karakterize edilmiş, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal dayanımı termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmıştır. İşlem gören ve görmeyen numunelerin tutuşma ve hidrofilitte özellikleri de incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada, komonomer içeren poliakrilik liflerinden üretilmiş (PAN) örme kumaş kullanılmıştır. Kumaşın özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Güç tutuşurluk etkisi kazandırmak amacıyla kullanılan bor oksit (B_2O_3) ve borik asit (H_3BO_3) Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Denemelerde kullanılan tetraetilortosilikat (TEOS, Sigma-Aldrich, %100), etanol (C_2H_5OH , %96, Merck) ve hidroklorik asit (HCl, %37, Merck) temin edildiği şekilde, ayrı bir saflaştırılma işleminden geçirilmeden kullanılmıştır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan kumaşın özellikleri (Properties of the fabrics used in the study).

İplik Numarası	Gramaj	Çözümlü Sıklığı	Atkı Sıklığı
Ne 20	237,6 g/m ²	10 ilmek/cm	9 sıra/cm

2.2. Yöntemler (Methods)

25 g/L bor oksit ve 25 g/L borik asit içeren çözeltiler, PAN kumaşlara üç farklı yöntem ve kombinasyonları kullanılarak uygulanmıştır. Uygulama yöntemleri olarak sadece emdirme, atmosferik plazma+emdirme, sol-jel ve atmosferik plazma+sol-jel yöntemleri kullanılmıştır. Emdirme işlemi için bor oksit ve borik asit distile suda çözüldükten sonra, kumaşlara A_F %100 olacak şekilde emdirilmiştir. Emdirilen numuneler, 80 °C'de 5 dakika kurutulmuş ve 130 °C'de 3 dakika fikse edilmiştir.

Plazma işlemlerinde kullanılan laboratuvar ölçekli atmosferik plazma cihazı alternatif akım altında çalışan dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazmadır [12]. Elektrotlar arası mesafe 0,2 cm'dir. Numuneler elektrotlar arasından sürekli şekilde geçirilmiştir. Plazma işlemi argon gazı ortamında 40 saniye ve 50, 100 ve 150 W plazma gücü uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Sol-jel yöntemi reçetesi Çizelge 2'de verilmiştir [13]. Deneylerde A_F oranı %100 olarak çalışılmıştır. Numuneler 80 °C ve 5 dakika kurutulmuş ve 130 °C ve 3 dakika fikse edilmiştir.

Çizelge 2. Sol-jel çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan reçete (The recipe of sol-gel solutions).

Madde	Miktar (ml)
TEOS	15
Etanol	50
Su	32
HCl	10

2.3. Karakterizasyon çalışmaları (Characterization)

Plazma işleminin etkinliğini değerlendirmek amacıyla kullanılan, en yaygın ve basit yöntemlerden birisi hidrofilité ölçümüdür. Hidrofilité değerleri AATCC 79-1992, standardına göre belirlenmiştir. Bu standarda göre, tekstil malzemelerinin su emme özelliği, suyu emme süresi esas alınarak belirlenmektedir. Kasnağa gergin ve düz olarak yerleştirilen kumaşların farklı bölgelerine damlatılan 20 µl suyun, kumaş üzerinde emilim süresi gözlenmiştir. Ölçümler beş tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama değerler göz önüne alınmıştır. Numunelerin yanma davranışı BS EN ISO 6940 standardına göre SDL Atlas M 2333 AutoFlamm cihazı kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar on numunenin tutuşması için ölçülen alev uygulama sürelerinin ağırlıklı ortalaması olarak verilmiştir. İşlem gören ve görmeyen numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS, Carl Zeiss 300VP, 2000x) kullanılarak incelenmiştir. SEM analizinden önce numunelerin yüzeyi altın kaplanmıştır. Kumaşların termal davranışları TGA (Shimadzu, TGA 50) kullanılarak tespit edilmiştir. Termogravimetrik analiz, 15 °C/min ısınma hızında 35-723,5 °C aralığında, 1 ml/min akışındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analiz için alüminyum

kaplar kullanılmıştır. Numunelerin Kızılötesi Fourier Dönüşüm spektrumları ATR-FTIR (Perkin Elmer, Spectrum 100) kullanılarak alınmıştır. Spektrumlar 4 cm⁻¹ çözünürlükte 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 25 ölçümün ortalaması olarak verilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

3.1 Hidrofilite testi (Hydrophilicity test)

Çizelge 3'te işlemsiz ve belirtilen farklı koşullarda atmosferik plazma işlemi gören kumaşların damla emilim süreleri verilmiştir.

Çizelge 3. Plazma işlemi uygulanmış kumaşların hidrofilite değerleri (Hydrophilicity values of the plasma treated fabrics).

Plazma işlem gücü (W)	Damla emilim süresi (s)
İşlemsiz	>360
50	360
100	18
150	37

Hidrofob olan işlemsiz kumaşın hidrofilité arttırılmak amacıyla 50, 100 ve 150 W güçlerinde argon gazı ortamında plazma modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrofilité, direkt olarak yüzey enerjisiyle ilişkilidir. Enerji olarak daha dengeli olan yüzeyler, daha az ıslanabilmektedir. Liflerin plazma ile modifikasyonu, lif yüzeylerinin oksidasyonuna ve bozunmasına neden olmaktadır. Oksidasyon, yüzey enerjisinde artışa neden olan oksitlenmiş fonksiyonel gruplar meydana getirirken, bozunma ise esas olarak liflerin yüzey morfolojisini değiştirmektedir [14]. Çizelge 3'te verilen sonuçlardan, 50 W güç ile uygulanan plazma işleminin hidrofilité için yeterli olmadığı görülmektedir. Plazma işlemi esnasında uygulanan gücün artırılması ile PAN kumaşların ıslanabilirlik performanslarında ciddi iyileşmeler olduğu görülmüştür. İşlemsiz ve 50 W güç altında işlem gören kumaşlarda, kumaşların üzerine damlatılan damlalar en az 6 dakika boyunca kumaş tarafından emilmeden damla formunda kalırken; işlem gücünün 100 W üstünde uygulandığı kumaşlarda damlalar sırasıyla 18 ve 37 saniyede emilmiştir. 100 W gücün hidrofilité artışında daha etkili olduğu tespit edilmiştir. 150 W gücünde argon plazma uygulandığında hidrofilitenin azalması PAN polimerinin yapısında bulunan hidrofilité-CN gruplarının plazma işlemi sırasında uzaklaşmasıyla açıklanabilmektedir [15]. Çalışmaya en düşük damla emilim süresinin elde edildiği 100 W argon plazma ile devam edilmiştir.

3.2 Yakma testi (Burning test)

BS EN ISO 6940 Standardı göre test edilen numunelerin tutuşma süreleri Çizelge 4'te gösterilmektedir. İşlem görmemiş numune, 1 s'de tutuşmuştur.

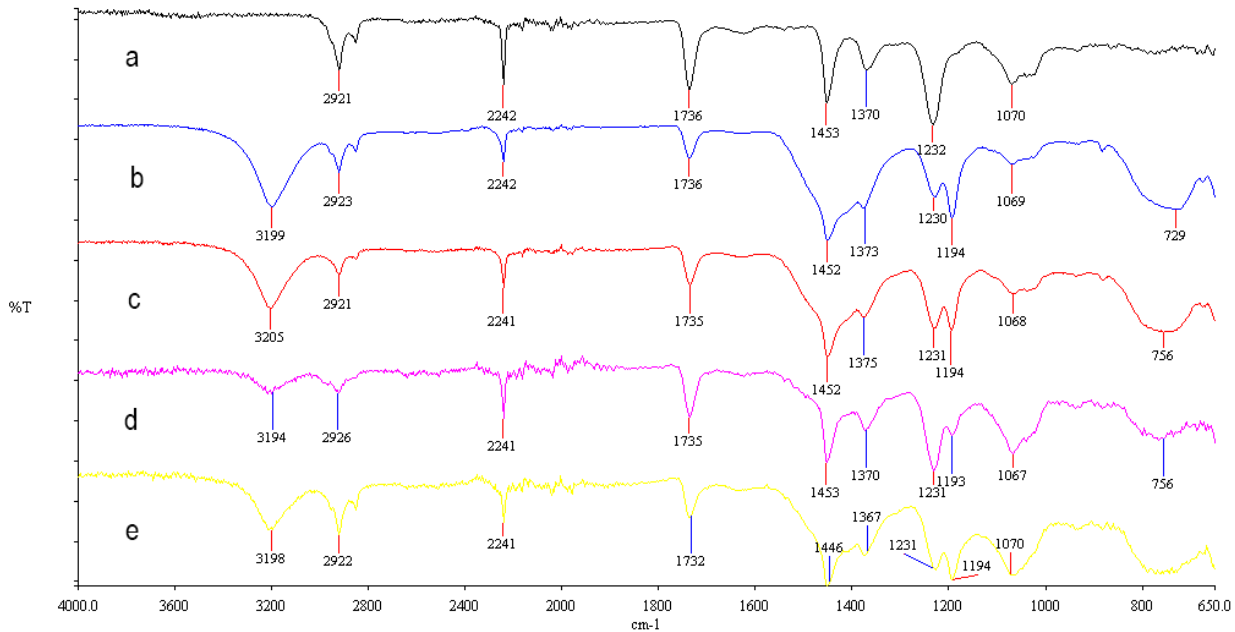
Çizelge 4. İşlem gören numunelerin tutuşma süreleri (The ignition times of treated samples).

Madde	Yöntem	Tutuşma Süresi (s)
Bor Oksit	Emdirme	7,6
	Plazma + Emdirme	9,0
	Sol-Jel	8,7
	Plazma + Sol-Jel	13,2
Borik Asit	Emdirme	9,0
	Plazma + Emdirme	10,4
	Sol-Jel	9,6
	Plazma + Sol-Jel	15,0

Kumaşlara güç tutuşurluk özellik kazandırmak amacıyla borik asit ve bor oksit bileşikleri farklı yöntemlerle kumaşlara uygulanmıştır. Kazandırılan güç tutuşurluk özelliğinin etkilerini ölçmek için yatay yakma testi yapılarak tutuşma süreleri dikkate alınmıştır. Sadece emdirme yöntemi uygulanan numunelerde tutuşma süresi 10 s'yi geçememiştir. Plazma+emdirme ve sol-jel metotları kullanılarak yapılan denemelerde de tutuşma sürelerinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. Plazma ve sol-jel metotları bir arada kullanarak borik asit ve bor oksit uygulanmıştır. Plazma+sol jel yöntemlerinin kombinasyonu uygulanan numunelerin tutuşma sürelerinin 10 s'den fazla olduğu gözlemlenmiştir. Uygulanan tüm yöntemlerde tutuşma süreleri karşılaştırıldığında, borik asidin etkisinin bor oksite kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir.

3.3 FT-IR analizi (FT-IR Analysis)

FT-IR analizi spektrumları Şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir



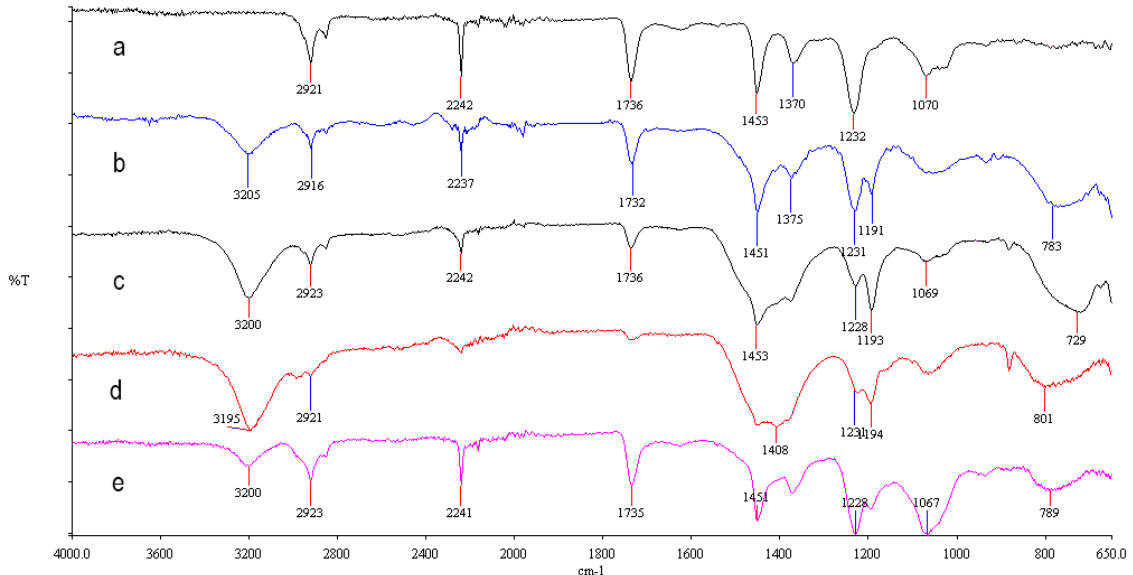
Şekil 1 a) işlemsiz, b) bor oksit ile emdirme, c) plazma+bor oksit ile emdirme, d) sol-jel+bor oksit e) plazma+sol-jel+bor oksit işlemi gören PAN kumaşların FT-IR spektrumları (FT-IR Spectrums of a) untreated, b) padded with boron oxide, c) plasma+ padded with boron oxide, d) sol-gel+ padded with boron oxide, e) plasma+sol-gel+ padded with boron oxide).

İşlemsiz PAN kumaşın FT-IR spektrumunda bulunan 2921 cm^{-1} deki absorpsiyon piki alifatik C-H gerilme titreşimini göstermektedir. 2243 cm^{-1} ve 1453 cm^{-1} de görülen pikler poliakrilnitrilin karakteristik pikleridir ve siyan grubunun ($-\text{C}\equiv\text{N}$) karakteristik bağ titreşimine aittir [3]. Ayrıca, 1730 cm^{-1} deki bant R-O-CO-N titreşimi ve 1370 cm^{-1} deki bant C-N gerilimi nedeniyledir [16,17]. 1231 cm^{-1} de görülen pik kopolimer olarak kullanılan vinil asetatın kaynaklanmaktadır. C-C tek bağlarının piki 1070 cm^{-1} de görülmüştür [18]. Bor oksit ve borik asit ile işlem gören tüm kumaşlarda yeni pik oluşumları tespit edilmiştir. 3200 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı O-H gerilme titreşimleri nedeniyle görülmüştür. 1452 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon piki B-O gerilme titreşimine atfedilmiştir ve B-C absorpsiyon bandı 1190 cm^{-1} civarında oluşmuştur. $750\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant C=O eğilmesini göstermektedir [17,19]. Oluşan bu yeni pikler, bor oksit ve borik asit ile çeşitli koşullarda işlem gören tüm numunelerde borun bulunduğu göstergesidir.

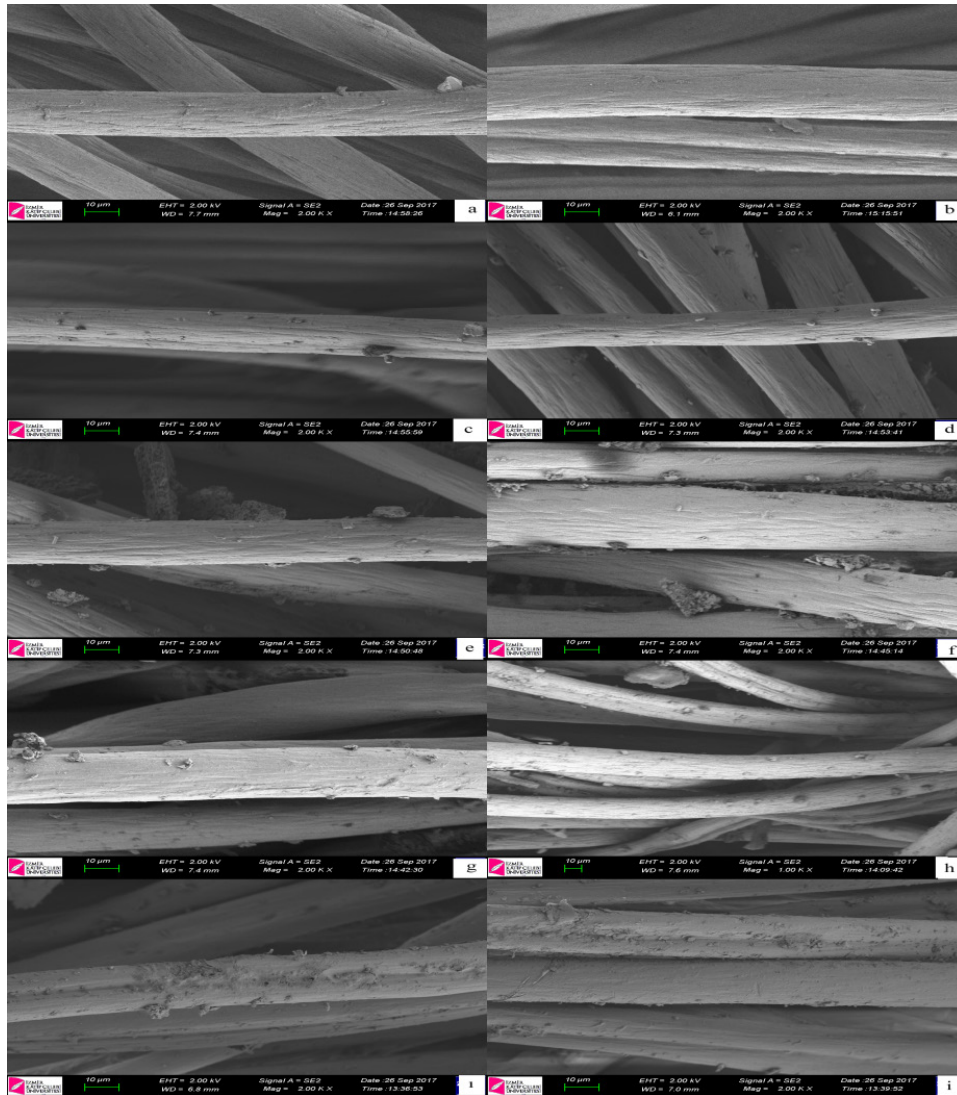
3.4 SEM analizi (SEM Analysis)

İşlem gören ve görmeyen numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3'te verilmektedir.

Şekil 3 a'da işlemsiz kumaşın yüzeyinde eğirme sırasındaki yüksek oranlı gerdirme nedeniyle oluşan uzulmasına çatlaklar olduğu görülmektedir [1]. Plazma modifikasyonunun polimer yüzeyini özellikle de morfolojisini etkilediği bilinmektedir. Şekil 3 b'de plazma modifikasyonu sonrasında liflerin yüzeyinde plazmanın aşındırma etkisi nedeniyle meydana gelen değişiklikler açıkça görülmektedir. Plazma işlemi gören yüzeylerde, pürüzlülük artmış, mikrokaterler ve dalgalanma benzeri oluşumlar gözlenmiştir [20]. Bu durum, plazma



Şekil 2 a) işlemsiz, b) borik asit ile emdirme, c) plazma+borik asit ile emdirme, d) sol-jel+borik asit e) plazma+sol-jel+borik asit işlemleri gören PAN kumaşların FT-IR spektrumları (FT-IR Spectrums of a) untreated, b) padded with boric acid, c) plasma+ padded with boric acid, d) sol-gel+ padded with boric acid, e) plasma+sol-gel+ padded with boric acid).



Şekil 3 a) İşlemsiz, b) plazma, c) bor oksit ile emdirme, d) borik asit ile emdirme, e) plazma+bor oksit ile emdirme, f) plazma+borik asit ile emdirme, g) sol-jel+ bor oksit, h) sol-jel+ borik asit, i) plazma+sol-jel+bor oksit işlemleri gören, j) plazma+sol-jel+borik asit işlemleri gören PAN kumaşların SEM görüntüleri (SEM images of a) untreated, b) plasma, c) padded with boron oxide, d) padded with boric acid, e) plasma+ padded with boron oxide, f) plasma+ padded with boric acid, g) sol-gel+ boron oxide, h) sol-gel+ boric acid, i) plasma+sol-gel+ padded with boron oxide, j) plasma+sol-gel+ padded with boric acid).

aşındırmasının etkisiyle özgül yüzey alanında önemli bir artışın olduğunu göstergesidir. Özgül yüzey alanının artması nem adsorpsiyonunun artmasına ve lif yüzeyine taşınmasına yardımcı olmaktadır. Yüzeyde meydana gelen bu değişimlerin hem parçacıkların hem de uygulanan kaplamaların liflere tutunmasını arttırdığı bilinmektedir [14]. Plazma modifikasyonu sonrasında lifler üzerindeki bor miktarının arttığı SEM fotoğraflarından görülebilmektedir (Şekil 3 c, d, e ve f). Şekil 3 g ve h'de sol-jel işlemi gören kumaşların işlemsiz numuneye göre daha düzgün bir yapıda olduğu ve uzunlamasına çatlakların ince bir tabaka ile kaplandığı tespit edilmiştir. Plazma modifikasyonu sonrasında sol-jel yöntemi ile bor oksit ve borik asit uygulanan numunelerin kaplamalarının, sadece sol-jel uygulananlara kıyasla daha yoğun, daha düzgün ve düşük gözenekli yapıda olduğu gözlenmiştir. Liflerin yapısında bulunan enine çatlaklar neredeyse tamamen görülmez olmuştur [21]. Bor oksit ve borik asit ile çeşitli koşullarda işlem gören tüm kumaşların SEM görüntülerinde bor parçacıkları görülmektedir. Emdirme yöntemi ile işlem gören kumaşlarda partiküller çok net bir şekilde görülürken sadece sol-jel ve plazma+sol-jel yöntemi ile işlem gören kumaşlarda ise yüzeyin kaplanması nedeniyle partiküller daha zor seçilmektedir.

3.5. Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis-TGA)

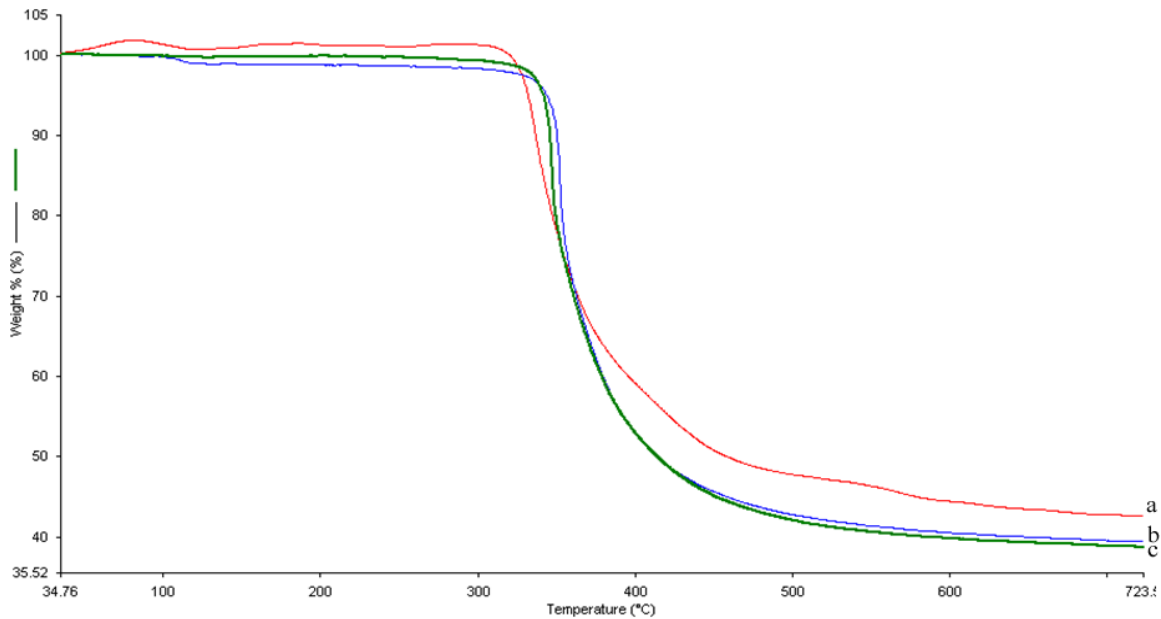
Plazma, sol-jel ve bor oksit ile işlem gören, plazma, sol-jel ve borik asit ile işlem gören ve işlemsiz kumaşların termal kararlılığı termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir.

İşlemsiz, plazma+sol-jel+borik asit işlemi gören ve plazma+sol-jel+bor oksit işlemi gören PAN kumaşların

bozunmaya başlama sıcaklıkları sırasıyla, 287,69, 335,02 ve 339,73 °C olarak bulunmuştur. Bor oksit ve borik asit kullanımı ile bozunmaya başlama sıcaklığında yaklaşık 50 °C'lik bir artış elde edilmiştir. Bozunma miktarları ise sırasıyla % 58,56, 61,33 ve 60,59 olarak tespit edilmiştir. PAN kumaşlara borlu bileşiklerin ilavesi kütle kaybını önemli oranda etkilememiştir. İnorganik bor bileşikleri yanma esnasında malzeme yüzeyinde camsı koruyucu tabaka oluşturarak, yanma için gerekli oksijen ve ısıya karşı koruma görevi yapmaktadırlar [22]. Çalışmada kullanılan borik asit ısıtıldığında bor okside dönüşmektedir. 325 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise bor oksit camsı yapı oluşturmakta ve sadece 500 °C'de dökülebilir duruma gelmektedir. Camsı kaplama ve kömür oluşumuna karşı kuvvetli eğilim, malzemenin oksijen ve ısıya karşı başarılı şekilde korunmasını sağlamaktadır [22]. TGA termogramlarından, işlem gören ve görmeyen numunelerin bozunma miktarları birbirine yakın olmasına rağmen bozunmaya başlama sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara çıktığı belirlenmiştir. Bu veriler, termal dayanımın arttığını desteklemektedir ve güç tutuşurluk testi ile uyumludur [23].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, bor oksit ve borik asitin PAN kumaşlar için güç tutuşur madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Borlu bileşikler ilk defa plazma modifikasyonu ve sol-jel yöntemlerinin çeşitli kombinasyonları kullanılarak PAN kumaşlara aktarılmıştır. Plazma modifikasyonu sonrasında PAN kumaşların hidrofilitesinde önemli oranda artış tespit edilmiştir. Borlu bileşikler ile işlem gören numunelerin tutuşma süreleri incelendiğinde plazma ve sol-jel yöntemlerinin kombinasyonu ile işlem gören numunelerin tutuşma sürelerinin 10 s'den fazla olduğu gözlemlenmiştir. Klasik emdirme



Şekil 4 a) İşlemsiz, b) plazma+sol-jel+borik asit işlemi gören, c) plazma+sol-jel+bor oksit işlemi gören PAN kumaşların TGA termogramları (TGA thermograms of a) untreated, b) plasma+sol-gel+ padded with boric acide, c) plasma+sol-gel+ padded with boron oxide).

yöntemiyle uygulamaya kıyasla plazma ve sol jel yöntemlerin tutuşma süresinde artış meydana getirdiği görülmüştür.

Bor oksit ve borik asit ile işlem gören kumaşların FT-IR spektrumlarında yeni pik oluşumları tespit edilmiştir. SEM mikrografları, plazma modifikasyonu sonrasında liflerin yüzey pürüzlüğünün arttığını ve sol-jel yöntemi ile ise liflerin yüzeyinin ince bir tabakayla kaplandığını göstermiştir. TGA termogramları incelendiğinde, borlu bileşikler ile işlem sonrasında PAN kumaşların bozunmaya başlama sıcaklıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, borlu bileşiklerin çevre dostu yöntemler ile birlikte uygulandığında PAN kumaşların güç tutuşurluk özelliğini geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

Teşekkürler (Acknowledgement)

Malzeme teminindeki destekleri için Eti Maden İşletmeleri'ne ve deneysel çalışmalardaki destekleri için Eda Katuk, Pınar Aydın ve Dilara Şentürk'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar (Referances)

- [1] Jia Z., Yang Y.G., Study on structure and properties of polyacrylonitrile fiber modified by hydrazine hydrate, *Adv. Mater. R.*, 548, 24-28, 2012.
- [2] Tsafack M. J., Levalois-Grutzmacher J., Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 3503-3510, 2006.
- [3] Kang Y. Q., Yang Y. G., Li, L. J., Jia, Z., Ma, A. R., Structure and properties of hydrolyzed cyclization-crosslinking flame-retardant polyacrylonitrile fiber, *Adv. Mater. R.*, 1120, 576-580, 2015.
- [4] Şentürk D., Aydın P., Katuk E., Güç tutuşurluk uygulamaları, uygulanan performans testleri ve gelecekteki beklentileri için tasarımlar, Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İzmir, 2017.
- [5] Karahan H. A., Atmosferik plazma kullanarak doğal liflerin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2007.
- [6] Ren Y., Zhang Y., Zhao J., Wang X., Zeng, Q., Gu, Y., Phosphorus-doped organic-inorganic hybrid silicon coating for improving fire retardancy of polyacrylonitrile fabric, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 82 (1), 280-288, 2017.
- [7] Arık B., Demir A., Özdoğan E., Seventekin N., Nanoteknolojik sol-jel yöntemi ve tekstil sanayinde uygulamaları, *Tekst. Terb. Derg.*, 4,7-20, 2008.
- [8] Kalın M. B., Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 2008.
- [9] Yılmaz D., Sodyum bor hidrür'ün tekstil terbiyesi işlemlerinde kullanım olanaklarının araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Doktora Tezi, Uludağ, 2009.
- [10] Akkaya M., Bor minerallerinin tekstil terbiyesi alanında kullanım olanaklarının araştırılması, Doktora Tezi. SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [11] Yılmaz Aydın D., Gürü M., Ayar B., Çakanyıldırım Ç., Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Uygulanabilirliği, *BORON 1* (1), 33-39, 2016.
- [12] Koçum C., Ayhan H., Design and construction of uniform glow discharge plasma system operating under atmospheric condition, *R. Sci. Inst.*, 78 (6), 1-5, 2007.
- [13] Yan-Chun L., Yan X., Da-Nian L., Surface characteristics and antistatic mechanism of plasma-treated acrylic fibers, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 2960-2966, 2006.
- [14] Akovali G., Gundogan G., Studies on flame retardancy of polyacrylonitrile fiber treated by flame-retardant monomers in cold plasma, *J. App. Poly. Sci.*, 41, 2011-2019, 1990.
- [15] Erdik E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Yayınevi, Ankara, 1998.
- [16] Nah C., Han S. H., Lee M. H., Kim J.S., Lee D. S., Characteristics of polyimide ultrafine fibers prepared through electrospinning, *Polym. Intern.*, 52 (3), 429-432, 2003.
- [17] Temel E., Bozdoğan F., Innerstructure characterization of PAN-VA, PAN-MA copolymer fibers and PAN homopolymer fiber, XIVth International Izmir Textile and Apparel Symposium, October 26-28, 2017.
- [18] Shampa M., Ajit K. B., Low-temperature synthetic route for boron carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2-3), 287-291, 2005.
- [19] Yaman N., Özdoğan E., Kocum I., Ayhan H., Öktem T., Seventekin N., Atmosferik glow deşarj plazma sistemi ile polipropilen ve poliester kumaşların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19, 45-51, 2009.
- [20] Arik B., Seventekin N., Evaluation of antibacterial and structural properties of cotton fabric coated by chitosan/titania and chitosan/silica hybrid sol-gel coatings, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 21 (2), 107-115,2011.
- [21] Günsal Ç., Tekstil malzemelerine yanmazlık özelliğinin kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2007.
- [22] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta J.M., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stabç*, 89 (2), 344-352, 2005.
- [23] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta J. M., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stabç*, 89(2), 344-352, 2005.