



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BOR BİLEŞİKLERİ KATKILI NANOLİFLİ
TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ÜRETİMİ VE TERMAL
KARAKTERİZASYONU**

ESRA ARISAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2017

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BOR BİLEŞİKLERİ KATKILI NANOLİFLİ
TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ÜRETİMİ VE TERMAL
KARAKTERİZASYONU**

ESRA ARISAL

Bu tez,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2017

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Esra ARISAL tarafından hazırlanan “FARKLI BOR BİLEŞİKLERİ KATKILI NANOLİFLİ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ÜRETİMİ VE TERMAL KARAKTERİZASYONU” adlı bu tez, jürimiz tarafından 07/09/2017 tarihinde oy birliği ile Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. İsmail TİYEK (DANIŞMAN)

Tekstil Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Halil İbrahim ÇELİK (2.DANIŞMAN)

Tekstil Müh.

Gaziantep Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa YAZICI (ÜYE)

Mat. ve Fen Bil.Eğt.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Erdem SELVER (ÜYE)

Tekstil Müh.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Hatice Kübra KAYNAK (ÜYE)

Tekstil Müh.

Gaziantep Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra ARISAL



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2017/1-38 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

FARKLI BOR BİLEŞİKLERİ KATKILI NANOLİFLİ TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ÜRETİMİ VE TERMAL KARAKTERİZASYONU (YÜKSEK LİSANS TEZİ)

ESRA ARISAL

ÖZET

Türkiye 885 bin tonluk toplam bor rezervi ile dünya bor rezervinin yaklaşık %73'üne sahiptir ve cevherlerinin kalitesi ile dünyada birinci sırada yer almaktadır. Bor hayatımızı direkt olarak etkileyecek bir şekilde mutfak eşyalarından silah sanayine, tarımdan mikro cerrahi alanına kadar yaklaşık 400 değişik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Değişen yaşam koşulları ile birlikte insanların tekstil sanayinden beklentilerinde de farklılıklar belirmektedir. Tekstil materyallerinin termal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, değişik alev geciktirici ve yanmazlık kimyasalları tekstil yüzeyleri üzerine uygulanmaktadır. Bu kimyasalların bor türevlerini ihtiva etmesi, birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve farklı alanlarda kullanılmak üzere bor içeren ürünler üretilmiştir. Bu çalışmada, Türkiye'nin devasa bor rezervinin yeni bir ürünün üretiminde değerlendirilmesi ve borun geleneksel kullanım alanlarına bir yenisinin eklenmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, yanmaya karşı oldukça dayanıklı olan bor ve türevleri poliakrilonitril polimeri içerisine farklı oranlarda katılarak termal özellikleri iyileştirilmiş nanolifli tekstil yüzeyi üretmek ve bu yüzeyin özelliklerini incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada üretilen bor ve türevleri katkı nanolifli tekstil yüzeylerinin yapısal (FTIR SEM_EDX vb.), fiziksel (gramaj, incelik, mukavemet vb.) ve termal (DSC, TGA, LOI, yanma vb.) özelliklerinin belirlenmesi için testler yapılarak bor katkılarının bu özellikler üzerindeki önemi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Bor, Polimer, Nanolif, Elektrospinning, Termal özellik

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Eylül / 2017

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İsmail TİYEK

Sayfa sayısı: 106

**PRODUCTION OF TEXTILE NANOSTRUCTURE WITH VARIOUS BORON
COMPONENTS AND CHARACTERISATION OF THERMAL PROPERTIES
(M. Sc. THESIS)**

ESRA ARISAL

ABSTRACT

Our country, Turkey, has 73 percentage of world boron reserve with 885.000 tonnes boron existence and occupies the first place among boron manufacturers by means of boron quality. Boron directly affects our daily lives by maintaining its usage in manufacturing of some products available in approximately 400 various fields, such as; agricultural, microsurgical, kitchenware products. Demands awaited from textile industry differ by changing living standards. For improving thermal properties of textile materials, different types of fire retardants and inflammable agents are applied on products. Different boron components in these retardants or agents take attention of many researchers and different types of products with boron are produced for various field. Thereby manufacturing of novel textile nanostructures from boron and characterising of these surfaces has great importance. In this study, huge boron reserve of Turkey is evaluated in novel product and it is aimed to contribute to add new one to traditional usage area of boron. This study focuses on production of textile nanostructure by addition of boron with different concentrations into PAN polymeric solutions, manufacture of functional textile structure with developed thermal characteristics and examination of sample characteristics. Textile nanostructures reinforced with boron are examined by means of morphological characteristics via, FTIR, SEM, EDX; of physical specifications via fabric weight, thickness, strength; of thermal properties via DSC, TGA, LOI and burning tests.

Key words: Boron, Polymer, Nanofiber, Electrospinning, Thermal property

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Textile Engineering, September / 2017

Supervisor: : Asst. Prof. İsmail TİYEK

Page Numbers: 106

TEŞEKKÜR

Öncelikle; bugünlere gelmemi sağlayan başarılarımdaki en büyük paya sahip olan, tüm hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren, maddi ve manevi her zaman yanımda olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim başta babam Kemal ARISAL ve annem Türkân ARISAL olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her daim destek, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen, tezin hazırlanmasında değerli zamanını bana ayıran sadece tez çalışmamda değil, birçok alanda tecrübesinden yararlanma fırsatını bana sunan, değerli danışman hocam Sayın; Yrd. Doç. Dr. İsmail TİYEK' e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Değerli zamanlarını ayırarak engin tecrübelerinden yararlanma fırsatı bulduğum ikinci danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Halil İbrahim ÇELİK'e jüri üyelerim, Sayın; Doç. Dr. Mustafa YAZICI' ya Sayın, Yrd. Doç. Dr. Erdem SELVER'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice Kübra KAYNAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında engin bilgi ve birikimleriyle yardımlarını esirgemeyen, Iğdır Üniversitesi Rektörü ve Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın; Prof. Dr. M. Hakkı ALMA' ya saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

En zor zamanlarımda destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan Sayın; Öğretim. Gör. H. Hale SOLAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Liflerin analiz edilmesi sırasındaki yardım ve ilgilerinden dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarları çalışanlarına, Uzman Pınar ERDAL, Uzman Mahmut ÇAYLAR ve deneylerim safhasında yardımlarını esirgemeyen Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı doktora öğrencisi Oğuzhan KONUŞ' a manevi destek ve yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen teknisyen Adem BELVERENLİ' ye, tez çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan kıymetli arkadaşlarım Büşra BAHAR, Müberra ÖZDEMİR ve Elif ALAGÖZ' e saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanmasındaki desteklerinden dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Bor Minareli.....	2
1.1.1. Bor mineralinin yapısı	3
1.1.2. Bor minerallerinin kullanım alanları	7
1.1.3. Borik asit	9
1.1.4. Çinko borat.....	10
1.1.5. Bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımı.....	11
1.2. Limit Oksijen İndeksi (LOI)	12
1.3. Poliakrilonitril Vinil Asetat Kopolimeri (P(AN-VAc)).....	13
1.4. Nanolif Üretim Yöntemleri.....	15
1.4.1. Fibrilasyon yöntemi	16
1.4.2. Meltblown yöntemi	16
1.4.3. Spunbond yöntemi.....	17
1.4.4. Bikomponent yöntemi	17
1.4.5. Şablon sentez yöntemi.....	18
1.4.6. Faz ayrımı yöntemi.....	19
1.4.7. Kendiliğinden montaj yöntemi	21
1.4.8. Elektro Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi.....	21
1.4.8.1. Elektro çekim üretim yöntemlerine etki eden faktörler.....	28
1.4.8.1.1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler	29
1.4.8.1.2. Elektro çekim prosesinden kaynaklanan parametreler	30
1.4.8.1.3. Çalışma ortamından kaynaklanan parametreler	32
1.4.8.2. Elektro çekim üretim yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	37
3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. Materyal	48
3.1.1. Lif üretiminde kullanılan elektro çekim cihazı	48

	<u>Sayfa No</u>
3.1.2. Çözelti hazırlık için kullanılan cihazlar	49
3.1.3. Nanolif yüzeylerin analizi için kullanılan cihazlar	50
3.1.3.1. Fourier transform infra-red spektrometre (FTIR) cihazı	50
3.1.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji-dispersive x-ray spektroskopisi (EDX) cihazı	50
3.1.3.5. Kopma dayanım test cihazı	51
3.1.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı.....	52
3.1.3.5. Limit oksijen indeks (LOI) test cihazı	53
3.1.3.8. Dikey yanmazlık test cihazı	54
3.2. Metot.....	54
3.2.1. Elektro çekim çözeltilerinin hazırlanması ve liflerin üretilmesi	54
3.2.1.1. Referans P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanışı.....	55
3.2.1.2. P(AN-VAc)/Borik asit çözeltisinin hazırlanışı.....	56
3.2.1.3. P(AN-VAc)/Çinko borat çözeltisinin hazırlanışı	57
3.2.1.3. Elektro çekim işlemleri.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi.....	59
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi	62
4.3. Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi.....	65
4.4. Kopma Dayanımı Analiz Sonuçlarının İncelenmesi	70
4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi	79
4.6. Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi	83
4.7. Limit Oksijen İndeks (LOI) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi	89
4.7. Dikey Yanmazlık Analizi	91
5. SONUÇLAR.....	94
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bor minerali.....	2
Şekil 1.2. Dünyada bor rezervlerinin dağılımı	3
Şekil 1.3. Bor ürünleri şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.4. Bor ürünlerinin endüstriyel kullanım alanları	8
Şekil 1.5. Bor ürünlerinin nihai kullanım alanına göre dağılımı gösterilmektedir.....	9
Şekil 1.6. Borik asitin kimyasal yapısı	10
Şekil 1.7. Bor oksit oluşumu	10
Şekil 1.8. Çinko Boratın kimyasal yapısı	11
Şekil 1.9. Poliakrilonitril polimerizasyon reaksiyonu	14
Şekil 1.10. Vinil Asetatın kimyasal gösterimi.....	14
Şekil 1.11. Meltblown tekniğinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.12. Spunbond tekniğinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.13. Bikomponent lif üretimi ile üretilmiş liflerin kesit görüntüleri	18
Şekil 1.14. Bikomponent lifler	18
Şekil 1.15. Şablon sentez ile nanolif eldesi	19
Şekil 1.16. Faz ayrımı ile nanolif eldesi	20
Şekil 1.17. PLLA/dioksan/piridin çözeltiden faz ayrımı ile elde edilmiş nanofibrilsel PLLA matriksin ve 40 dakika ısı ile muamele edilmiş parafin kürelerin SEM görüntüleri. a)orijinal boyutun x50 büyütülmesi, b) orijinal boyutun x8000 büyütülmesi.....	20
Şekil 1.18. Kendiliğinden montaj yöntemi ile üretilmiş nanoliflerin görüntüleri.....	21
Şekil 1.19. Elektro çekim yönteminin temel işlem basamakları	22
Şekil 1.20. Polimer damlacığının taylor konisi formuna geçişi (a, b, c), Damlacık formunun değişimi (d), Polimer jetinin fışkırması (e), Polimer jetinin oluşumu (f)	23
Şekil 1.21. Titreşim üniteli elektro çekim	26
Şekil 1.22. Çoklu besleme üniteli elektro çekim	26
Şekil 1.23. Ekstruder besleme üniteli elektro çekim	27

Şekil 1.24. Düzlem içinde veya bir hizada dizilmiş düze kullanılarak oluşturulan besleme ünitesi	27
Şekil 1.25. Elektrohידrodinamik (ESH) Sistem	27
Şekil 1.26. Çubuk metodu	28
Şekil 1.27. Silindirli elektro çekim cihazı	28
Şekil 1.28. Elektro çekim cihazında tavsiye edilen parametre değişim döngüsü	36
Şekil 3.1. Çinko borat (a) ve borik asit (b) bileşikleri	48
Şekil 3.2. Yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazı	49
Şekil 3.3. Çözelti hazırlamada kullanılan cihazlar; a) Ultrasonik banyo, b) Isıtıcı manyetik karıştırıcı, c) Hassas terazi	50
Şekil 3.4. Fourier transform infra-red spektrometre (FTIR) cihazı Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR model	50
Şekil 3.5. Morfolojik karakterizasyonda kullanılan; a) SEM ve EDX, b) altın kaplama cihazı	51
Şekil 3.6. Kopma dayanımı testi Zwick-Roell BT-1 cihazı	51
Şekil 3.7. Kalınlık ölçüm aleti	52
Şekil 3.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı PerkinElmer DSC-4000.....	53
Şekil 3.9. Termogravimetrik analiz cihazı SII marka TG/DTA 6300	53
Şekil 3.10. Limit oksijen indeksi (LOI).....	54
Şekil 3.11. Dikey yanmazlık testi cihazı Dynisco	54
Şekil 3.12. (a): P(AN-VAc) lifinin tartılması (b): P(AN-VAc) lifinin DMF içerisine koyulması (c): P(AN-VAc) lifinin DMF içerisinde çözünmesi.....	56
Şekil 3.13. (a):borik asidin tartılması (b):borik asit çözeltisinin DMF içerisinde hazırlanması (c): P(AN-VAc) çözeltisi içerisine borik asit çözeltisinin katılması (d): borik asit/ P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanması	57
Şekil 3.14. (a):çinko boratın tartılması (b):çinko borat çözeltisinin DMF içerisinde hazırlanması (c): P(AN-VAc) çözeltisi içerisine çinko borat çözeltisinin katılması (d): çinko borat/ P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanması	57
Şekil 3.15. Elektro çekim cihazında nanolif yüzeyin oluşumu	58
Şekil 4.1. BA kodlu numunelerin FTIR spektrumu	59

Şekil 4.2. ÇB kodlu numunelerin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 4.3. R referans numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX, b)1 µm-30 kX.....	62
Şekil 4.4. 30BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm- 5 kX b)1 µm-30 kX.....	62
Şekil 4.5. 40BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 Kx.....	63
Şekil 4.6. 50BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX.....	63
Şekil 4.7. 30ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX.....	63
Şekil 4.8. 40ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX.....	64
Şekil 4.9. 50ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX.....	64
Şekil 4.10. R referans P(AN-VAc) kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği.....	66
Şekil 4.11. 30 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği	66
Şekil 4.12. 40 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği	67
Şekil 4.13. 50 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği	67
Şekil 4.14. 30 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği.....	68
Şekil 4.15. 40 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği.....	68
Şekil 4.16. 50 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği.....	69
Şekil 4.17. Üretim yönüne dik kopma dayanımı test sonuçları.....	72
Şekil 4.18. Üretim yönü kopma dayanımı test sonuçları.....	73
Şekil 4.19. Üretim yönüne dik max. dayanım sonuçları	74
Şekil 4.20. Üretim yönü max. dayanım sonuçları	74
Şekil 4.21. Üretim yönüne dik % uzama sonuçları	75
Şekil 4.22. Üretim yönü % uzama sonuçları	75
Şekil 4.23. Üretim yönüne dik % max. kuvvet altında uzama sonuçları.....	76
Şekil 4.24. Üretim yönü % max. kuvvet altında uzama sonuçları.....	76
Şekil 4.25. Üretim yönüne dik Young's Modülü sonuçları.....	77
Şekil 4.26. Üretim yönü Young's Modülü sonuçları	77
Şekil 4.27. BA kodlu numunelerin DSC grafiği.....	79

Şekil 4.29. Tüm numunelere ait bozunma sıcaklığı değerleri	82
Şekil 4.30. R referans nanolif yüzeyin TGA eğrisi	83
Şekil 4.31. 30 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi	84
Şekil 4.32. 40 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi	84
Şekil 4.33. 50 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi	85
Şekil 4.34. Borik Asit katkılı nanolif yüzeyin TGA eğrilerinin kıyaslanması	85
Şekil 4.35. 30 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi.....	86
Şekil 4.36. 40 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi.....	86
Şekil 4.37. 50 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi.....	87
Şekil 4.38. Çinko Borat katkılı nanolif yüzeyin TGA eğrilerinin kıyaslanması	87
Şekil 4.39. (a):numunenin yerleştirilmesi (b):alevin yaklaştırılması (c):numunenin yanması (d):numunenin alev sonunda kalan kısmı	89
Şekil 4.40. Tüm numunelerin yanma boyu analiz sonuçları	92

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bor elementinin yapısal özellikleri	4
Tablo 1.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri	5
Tablo 1.3. Bazı polimerlerin yanma için gerekli minimum oksijen miktarının yüzdesi	13
Tablo 1.4. Çözelti ile elektro çekim yönteminde kullanılan bazı polimerler	25
Tablo 1.5. Eriyik ile elektro çekim yönteminde kullanılan bazı polimerler.....	25
Tablo 1.6. Elektro çekim prosesine etki eden parametreler	29
Tablo 1.7. Elektro çekim cihazında karşılaşılan problemler, sebepleri, çözüm önerileri....	33
Tablo 3.1. Çalışmada üretilen Bor katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin kodlanması	55
Tablo 3.2. Optimum elektro çekim parametreleri	58
Tablo 4.1. Tüm numunelere ait nanolif yüzeylerde tespit edilen pikler.....	61
Tablo 4.2. Bor katkılı nanoliflerin ortalama çap değerleri	65
Tablo 4.3. Borik Asit katkılı nanolif yüzeyin EDX analizi	69
Tablo 4.4. Çinko Borat katkılı nanolif yüzeyin EDX analizi	69
Tablo 4.5. Tüm numunelerin kopma dayanımı analiz sonuçları	71
Tablo 4.6. BA ve ÇB katkılı nanolif yüzeylerin kalınlık ve gramajları	78
Tablo 4.7. Tüm numunelerin DSC analiz sonuçları	80
Tablo 4.8. Tüm numunelerin TGA analizi sonuçları.....	88
Tablo 4.9. BA numunelerine ait % LOI sonuçları.....	90
Tablo 4.10. ÇB numunelerine ait % LOI sonuçları.....	90
Tablo 4.11. Tüm nanolif yüzeylerin yanmazlık değerleri	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

R	: %100 P(AN-VAC) lifi (Referans numune)
30BA	: %30 borik asit katkılı P(AN-VAC) lifi
40BA	: %40 borik asit katkılı P(AN-VAC) lifi
50BA	: %50 borik asit katkılı P(AN-VAC) lifi
30ÇB	: %30 çinko borat katkılı P(AN-VAC) lifi
40ÇB	: %40 çinko borat katkılı P(AN-VAC) lifi
50ÇB	: %50 çinko borat katkılı P(AN-VAC) lifi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDX	: Energy dispersive X-ray
FTIR	: Fourier transform infra-red
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termalgravimetrik Analiz
XRD	: X Işınları Kırınımı Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
LOI	: Limit oksijen indeksi
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Derneği
DMF	: Dimetilformamid
P(AN-VAc)	: Poli(akrilonitril vinil asetat)
AN	: Akrilonitril
H₂O	: Su
H₃BO₃	: Borik asit
N	: Azot
ZnB	: Çinko borat
PVA	: Polivinil Alkol

PP	: Polipropilen
PAN	: Poliakrilonitril
PMMA	: Polimetilmetakrilat
O₂	: Oksijen
N₂	: Azot
GO	: Grafen Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
HNO₃	: Nitrik asit
B₂O₃	: Bor Oksit
ZnO	: Çinko Oksit
ZnB	: Çinko borat
PET	: Polietilen teraftelat
nm	: Nanometre
dk	: Dakika
kV	: Kilovolt (Voltaj)
cm³	: Santimetreküp
gr	: Gram
ΔH	: Entalpi
kcal	: Kilo kalori
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
Tg	: Camlaşma sıcaklığı

1.GİRİŞ

Değişen yaşam koşulları ile birlikte insanların tekstil sanayinden beklentilerinde de farklılıklar belirmektedir. Statik elektriklenmeyi önleyici, elektromanyetik radyasyona karşı koruyucu, yanmayı geciktirici özellikte kumaşlara olan talep giderek artmaktadır. Bunlar koruyucu tekstiller olarak adlandırılmakta ve kişinin kötü çevre koşullarına ve zararlı maddelere maruz kalma riskini önlemek ve bu riskten korunmasını sağlamak veya azaltmak için kullanılan teknik tekstillerdir.

Çok çeşitli alanlarda ticari olarak kullanım alanı bulan bor minerallerinden uzay ve havacılık sanayi, yakıt sanayi, kimya sanayi, seramik sanayi, nükleer sanayi ve metalurji gibi pek çok alanda faydalanılmaktadır. Bunun yanı sıra bor bileşikleri alev geciktirici ya da güç tutuşurluk maddesi olarak da önemli bir kullanım alanı bulmaktadır. Yangın sırasında malzemenin yapısında bulunan bor bileşikleri o malzemenin alev almasını geciktirmekte veya engellemektedir.

Tekstil ürünlerinin termal özelliklerinin geliştirilmesi için pek çok alev geciktirici kimyasal geliştirilmekle birlikte son yıllarda bor bileşikleri bu amaçla kullanılmaya başlanmıştır. Oksitlenmesi ve 2300 °C gibi yüksek erime sıcaklığından dolayı yanmaya karşı oldukça dayanıklı olan bor bileşiği tekstil ürünlerinin içerisine katılarak yanmayı önleyici madde olarak kullanılmaktadırlar (Demirel, 2007).

Akrilik lifleri dayanıklı ve mukavemetli olmalarından dolayı çok fazla kullanılmasına rağmen yanmaya karşı dirençli olmayışları büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle akrilik liflerinden elde edilen kumaşlarda çeşitli kimyasallar kullanılarak bu özellik iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak yıkama işleminin ardından kimyasal maddeler numene üzerinden uzaklaştığından önemli miktarda atık madde çevreye salınarak zarar vermekte ve amaçlanan yanmazlık efekti de elde edilememektedir. Bu nedenle yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılarak kalıcı yanmazlık etkisi sağlanmak istenmektedir. Daha önce çeşitli bor bileşikleri selülozik, poliamid, poliester gibi polimerlerden elde edilmiş iplik ya da kumaş halindeki materyale uygulanmış olsa da olumlu sonuçlar alınamamıştır. Bor bileşiklerinin teknik ve ekolojik özelliklerinden istifade edilerek izlenilecek olan yöntem, eksiklikleri giderme yönünde olacak ve istenmeyen durumları ortadan kaldıracaktır. Bu bakımdan alev geciktirici olarak bor bileşiklerinden istifade edilmesi hem ülkemizin ekonomisine katkıda bulunulmasına hem de yeni tekstil ürünlerinin geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

1.1. Bor Minareli

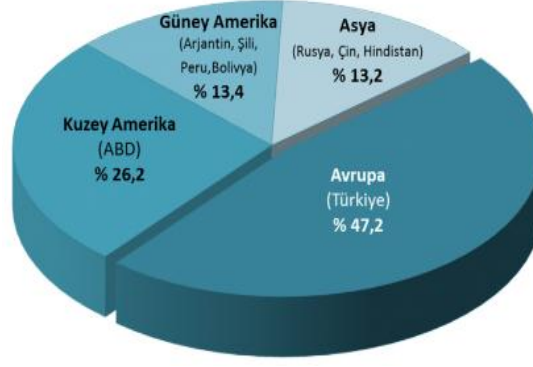
Tarihte Babiller, Mısırlılar, Çinliler, Eski Yunan ve Romalılar tarafından bor madeni çeşitli amaçlar için kullanılmıştır. Daha sonraları ticaretin gelişmesiyle Araplar ve daha sonra Avrupalılar bor madeni ile tanışmışlardır. Şekil 1. 1’de görüldüğü gibi bor element olarak ilk kez 1808 yılında Humphry Davy ve Gay Lussac tarafından bulunmuş ve Jasgues Thenard tarafından borik asidin elektrolizi ile % 50 saflık oranıyla elde edilmiştir. görüntüsü verilen % 99 saflıktaki ilk kristalize bor 1909 yılında üretilebilmiştir (Buluttekin, M. B., 2008.)



Şekil 1.1. Bor minerali

Türkiye’de ilk ticari faaliyetin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizamnamesi" uyarınca 1865 yılında “Desmaures Company” adlı bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1899 yılında kurulan Amerika Birleşik Devletleri şirketi olan “US Borax Consolidated Incorporated Company” (US Borax), Türkiye’de yapılan bu yatırım projeleri dâhilinde, Türk borlarını işlemeye başlamıştır. 1935 yılında Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) ile Etibank’ın kurulması ve 2. Dünya Savaşı’ndan sonra arama faaliyetlerinin yoğunlaşması birlikte Türkiye’de -1950 yılında Bigadiç’te, 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa’da ve 1956 yılında Emet’te- bor madeni yatakları bulunmuştur. 1983 yılında yürürlüğe giren yasayla beraber, bor madenlerinin işletim hakkı Etibank tarafından devletin eline geçmiştir (Buluttekin, M. B., 2008.)

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemer”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemer” ve Doğu Rusya’dır.’de tüm dünyada bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Şekil 1. 2’de verilmiştir (Anonim, 2014; Esenceli, 2014).



Şekil 1.2. Dünyada bor rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2014)

2014 yılında yaklaşık olarak Dünya fiili bor üretimi 4,6 milyon ton (2,13 milyon ton B_2O_3) düzeyinde gerçekleştirilmiş olup, Fiili bor üretiminde (B_2O_3 bazda) birinci sırada; Avrupa (Türkiye) %47,2 pay ile yer alırken, bunu Kuzey Amerika (ABD) %26, Güney Amerika (Arjantin, Şili, Peru, Bolivya) %13,4 ve Asya (Rusya, Çin, Hindistan) %13,2 payla takip etmektedir. (Anonim, 2014)

Dünya bor rezervlerinin yüzde 47'sine sahip olan ve bor talebinin yarısını tek başına karşılayan Türkiye, yeni rezerv keşif ve arama projeleri kapsamında 1.5 milyar tonluk daha bor rezervi tespit ederken, toplam bor rezerv varlığını 3.5 milyar tona çıkardı. Bor ihracatında, ham halde işlenmemiş ürünlerin payı ise azalırken, rafine ürünlerin payı katma değeri yüksek olması nedeniyle artırılmaya başlandı. 2002'de yüzde 65 rafine bor ürünü satılırken, bu rakam 2016'da yüzde 96'ya yükselmiştir (Anonim 2016).

1.1.1. Bor mineralinin yapısı

Borun birkaç farklı allotropu vardır. En iyi bilinenleri amorf bor, alfa rombohedral bor, beta rombohedral bor. Bunun dışında tetragonal şekli daha vardır fakat bunlar küçük miktarlarda azot ve karbonla stabilize edilebilir (Kiraz ve ark., 2005; Kalın, 2008; Esenceli, 2014; Anonim, 2014)

Tinkal (boraks), doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur, fakat içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı ve gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5; özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ tür. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Kolemanit, monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5; özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ tür. Suda yavaş bir şekilde, HCl asitte ise hızlı bir şekilde çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olandır (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Üleksit, tabiatta lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı hali beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Tablo 1.1. Bor elementinin yapısal özellikleri (Kılıç, 2005; Bilgiç ve Dayık, 2013)

Atom Ağırlığı	10,811 ±0,005 g/mol
Ergime Noktası	2190 ±20T
Kaynama Noktası	3660 °C
Yoğunluğu	2,34 g/cm ³
Oksidasyon Sayısı	3
İyonlaşma Enerjisi	191 kcal/g.atom
Sertliği	9,3 Mohs
Atom Yarıçapı	0,98
Buharlaşma Isısı	128 kcal/g.atom
Kristal Yapısı	Hekzagonal

Bor kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurbach ve Farsçada burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Periyodik sistemin 3. grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal simgesi “B” olan Bor, metal- ametal arasında, yarı iletken özellikte bir elementtir. Tarihte Bor’u ilk kez Babilliler altın elde etmek için kullanmışlardır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

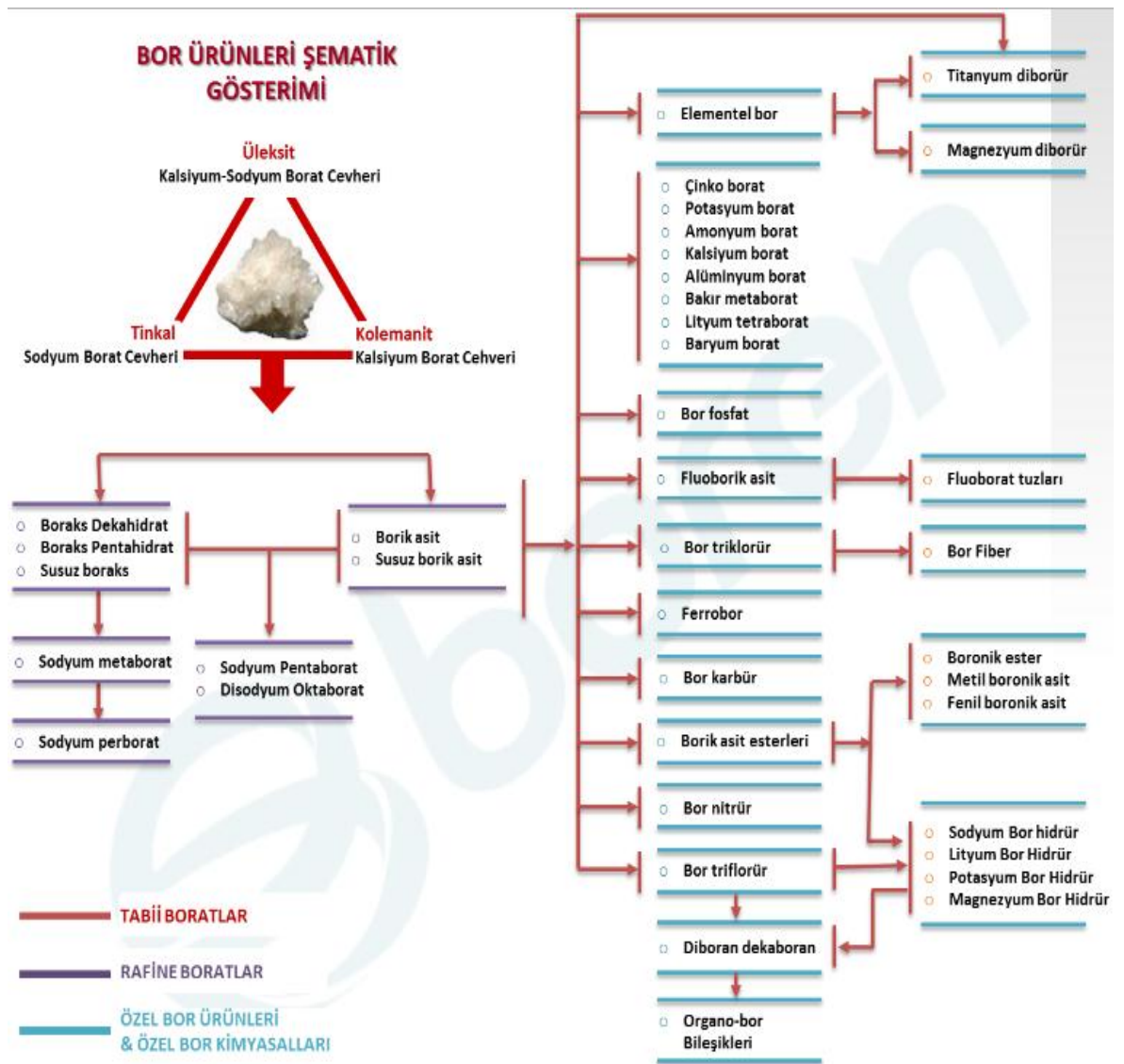
Bor benzersiz ve oldukça ilgi çekici bir elementtir. Grup IIIA elementlerinden sadece bor ametaldir. Bu gruptaki diğer elementler olan alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan çok daha küçük bir atomdur. Komşu gruptaki karbon ve köşegeninde yer alan silisyum ile benzer özellikler gösterdiği bilinen bor elementinin karbon ve silisyumdan farklı olarak değerlik elektronlarının sayısı, değerlik orbitallerinin sayısından bir eksiktir. Bu durumda, bor atomunun 3 değerlik elektronu vardır. Tablo 1. 1’de bor elementinin yapısal özelliklerine değinilmiştir. Bor oksijene olan büyük ilgisinden dolayı doğada saf olarak bulunamaz. Sadece diğer elementlerle yaptığı bileşiklerle doğada görülmektedir (DPT, 1995; Akgül, 2010).

Tablo 1.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Formülü	%B ₂ O ₃	Notlar/Bulunduğu Yer
Hidrojen Boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	B(OH) ₃	56,4	Doğal borik asit. İlk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit (Mohavit)	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48,8	Orta derecede kullanım oranına sahip veya aksesuar olarak
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	50,9	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin
Sodyum Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatokalsit)	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin, Bolivya, Peru, Şili, Sırbistan
	Propertit (Kramerit)	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49,6	Türkiye, A.B.D.
Kalsiyum Boratlar	Inyonit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O	37,6	Kazakistan, Arjantin
	Meyerhoffit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·7H ₂ O	46,7	
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandermit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49,8	Türkiye, Peru
Kalsiyum Borosilikatlar	Havlit	Ca ₂ B ₅ SiO ₉ (OH) ₅	44,5	Meksika
	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ ·H ₂ O	21,8	Rusya
	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3	
Magnezyum Boratlar	Hidroboraksit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50,5	Türkiye, Arjantin, Kazakistan
	Inderit	Mg(H ₄ B ₃ O ₇)(OH)·5H ₂ O	37,3	Kazakistan
	Szaybelit (Askarit)	Mg ₂ B ₂ O ₅ ·H ₂ O	41,4	Kazakistan, Çin
	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37,3	
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ ·Cl	62,2	
	Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46,3	
	Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	36,5	
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ ·3H ₂ O	42,5	

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Tablo 1. 2 'de ticari öneme sahip bor mineralleri gösterilmiştir. Bu konudaki en önemli kaynaklardan biri Roskill Information Services Ltd.' dir. Bu şirketin 3 yılda bir yayınladığı bor raporlarında; bor mineralleri (boron minerals), ve bunlardan zenginleştirilerek elde edilmiş bor

cevherleri boratlar (borates) rafine ürünler, bor bileşikleri (boron compounds) ve bor ürünleri (boron products) olarak adlandırılmaktadır. Raporun diğer bir bölümünde Refined Borates (Rafine Boratlar) ve Natural Borates (Tabii Boratlar) tanımlamaları yer almaktadır. Raporun ilerleyen bölümünde üçüncü bir grup olarak yer alan ürünler ise; Özel Bor Kimyasalları (Speciality Boron Chemicals) olarak adlandırılan ürünlerdirki örnek verecek olursak elementel bor, bor karbür, bor halidler, inorganik boratlar, fluoroboratlar, bor hidridler, borik asit esterleri, bor-azot bileşikleri, organobor bileşikleri bu ürünler arasında sayılmaktadır. Şekil 1.3’de bor sınıflandırmasına dair renkler ile belirtilen bir tablo gösterilmiştir (Anonim, 2014; Esenceli, 2014).



Şekil 1.3. Bor ürünleri şematik gösterimi (Anonim, 2014; Esenceli, 2014)

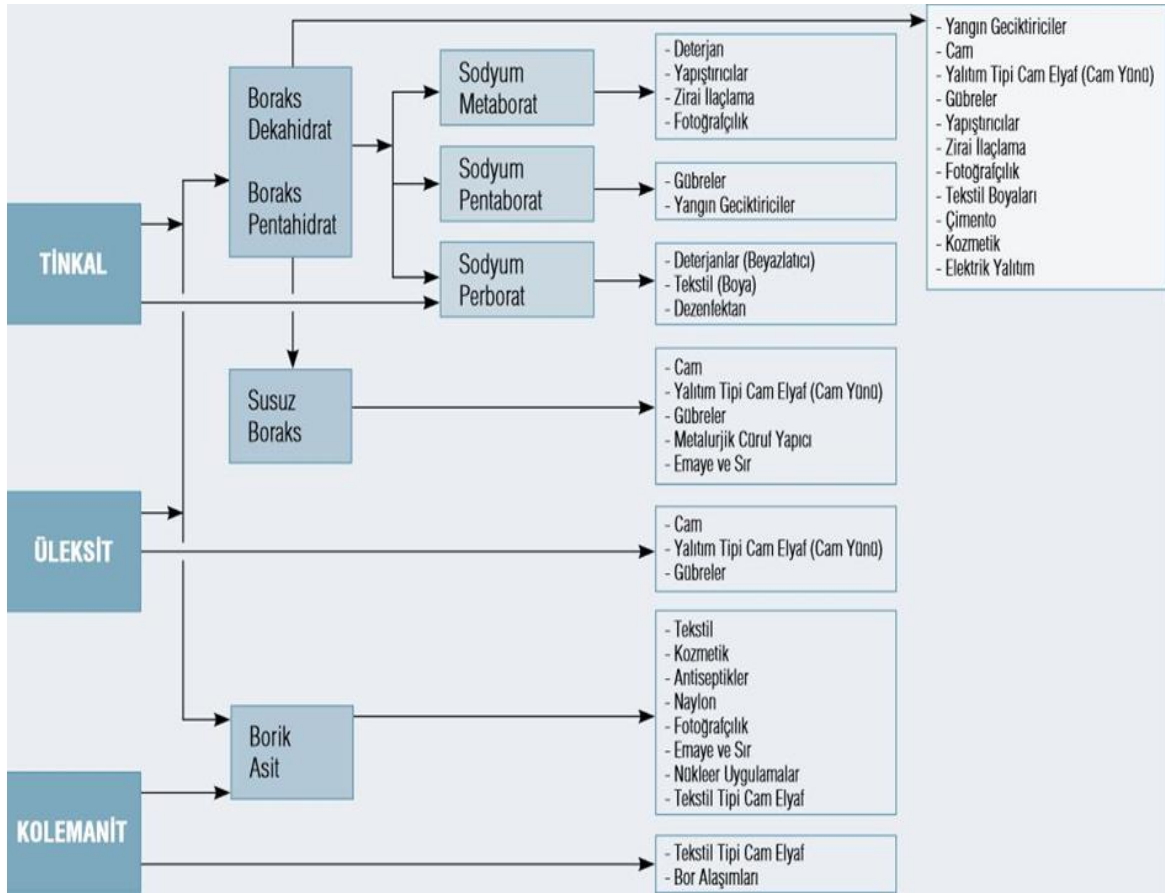
1.1.2. Bor minerallerinin kullanım alanları

Çağımızın en önemli madenleri arasında yer alan bor rezervlerinin büyük bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır. Bundan dolayı bu çalışmanın konusunu, bor ürünlerinin çevreye olumsuz etkileri diğer sanayi sektörlerine oranla daha düşük düzeydedir. Kemoterapi sonrası radyoaktif maddelerin etkisini azaltmak üzere kullanımı, insan ve canlılara gerekliliği nedeniyle çevre dostu sayılabilecek elementler arasında gösterilmektedir. Ayrıca; nükleer sanayinden uzay araçlarına, gübre sanayinden ilaç sanayine, kimya sanayinden otomobil sanayine kadar 400'ü aşkın alanda kullanıldığı bilinmektedir (Esenceli, 2014).

Dünyada üretilen bor madeninin tamamına yakını zenginleştirme işleminden sonra, parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Bunların % 90 kadar borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra çeşitli amaçlar için cam elyafı, borosikat cam, nükleer ve metalürji uygulamalarında bor madeni kullanılmaktadır (Kılıç, 2004; Kabasakal 2011).

Daha karmaşık ve ileri teknolojik ürünler, ham ve rafine bor ürünlerinden elde edilmektedir. En önemli özelliklerini ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleridir. En yaygın olarak kullanılan ileri teknoloji bor ürünleri arasında elementer bor, bor nitrür, bor karbür ve bor alaşımları (demirli, nikelli ve kobalt) sayılabilir. (Kılıç, 2004; Kabasakal 2011).

Ülkemizde yaygın olarak bulunan (Tinkal, Kolemanit ve Üleksit) bor mineralini Eti Maden İşletmeleri tesislerinde bor kimyasalı olarak işleyerek, dünya pazarlarına sunmaktadır. Tesisler; Eskişehir/Kırka, Kütahya/Emet, Balıkesir/Bigadiç-Bandırma merkezli 4 yerde mevcuttur (Eti-Maden, 2013).’te ülkemizde en çok bulunan bor ürünlerinin kullanım alanlarını göstermektedir.



Şekil 1.4. Bor ürünlerinin endüstriyel kullanım alanları (<http://www.topragizbiz.com>)

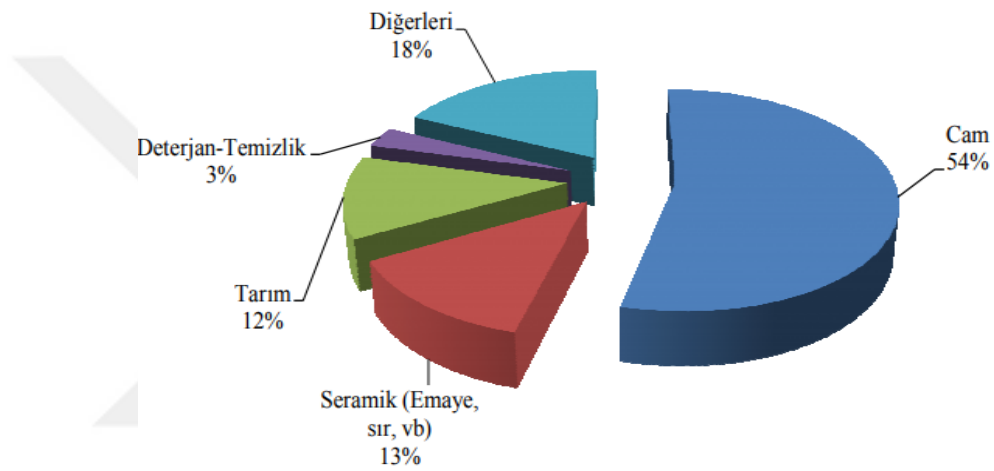
Şekil 1.4'deki tabloya bakacak olursak, rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalürji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları bulunmaktadır. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür;

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Son yıllarda bor, kemik erimesi, kanser tedavisi, prostat tedavisi, anti bakteriyel olarak farklı bilim alanlarında kullanılmaya başlamıştır. Başka sektörlerden söz edecek olursak inşaat sektöründe çatı kaplama malzemeleri, çimento katkı maddesi, selülozik izolasyon malzemeleri olarak, meyve ve sebzelerde mikro besleyici olarak bor takviyesi bitkilerin gelişimi ve optimum miktar ve kalitede ürün için bor madeni kullanılmaktadır (Bilgiç ve Dayık, 2013; Esenceli 2014).

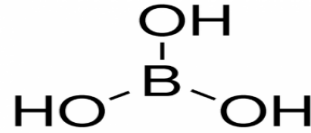
Tüketilen bor ürünlerinin %85'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (Eti Maden, 2013). Şekil 1.5'te bor ürünlerinin kullanım alanlarına dair grafik verilmiştir.



Şekil 1.5. Bor ürünlerinin nihai kullanım alanına göre dağılımı gösterilmektedir. (Eti-Maden, 2012)

1.1.3. Borik asit

Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor bileşiklerinden biridir ve bor karbür, ferrobör, bor esterleri gibi birçok bor kimyasalının hazırlanmasında kullanılmaktadır (Bulutçu ve vd., 1987; Sarı, 2008; Smith, 2009). Isıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metalürjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde v.b. kullanılmaktadır (Vural, 2006; Kabasakal, 2011)



Şekil 1.6. Borik asitin kimyasal yapısı

B_2O_3 içeriği %56,3, molekül ağırlığı 61,83 g/mol, özgül ağırlığı 1,44 g/cm³, erime noktası 171°C, çözünme ısısı +22.2 kJ/mol oluşum ısısı -1089 kJ/mol, olan kimyasal yapısı Şekil 1.6’da verilen kristal yapılı bir maddedir (Bulutçu ve vd., 1987; Sarı, 2008). Beyaz ve parlak olan yaprakçıklar şeklinde kristalleşir ve sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharıyla sürüklenebilir. Isıtıldığında su kaybederek, önce metaborik asit sonra bortrioksit oluşur (Kabasakal, 2011).



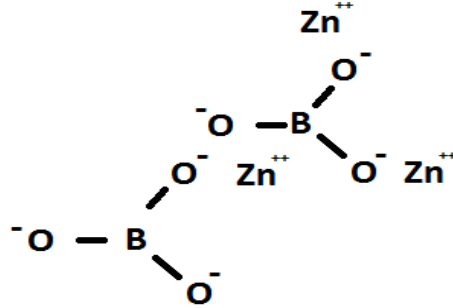
Şekil 1.7. Bor oksit oluşumu

Şekil 1.7’de gösterildiği üzere Bor oksit oluşumu Borat ve borik asit halojen içeren alev geciktiricilerle sinerjik etki gösteren ve tek başlarına kullanıldıklarında etkili olan alev geciktiricilerdir. Bor bileşikler CO veya CO₂ den ziyade karbon oluşumundan yana hareket ederek bozunma prosesini yönlendirerek yoğunlaşma (kondense) fazında alev geciktirici olarak etki etmektedirler. Aynı zamanda alev geciktiricilik etkisinin karbon oksidasyonunu önlemek amacıyla oksijene bariyerlik yaparak yüzeyde koruyucu bir kül (char) tabakasının oluşturulması ile ilgili olduğu varsayılmaktadır (Lomakin ve Zaikov, 1999).

1.1.4. Çinko borat

Boraks ve borik asit 1800’lü yıllardan itibaren etkili birer alev geciktirici olarak kullanılmaya başlanmışlardır, çinko borat ise antimon oksitin yerine daha ucuz bir bileşik olarak kullanılmak üzere son zamanlarda ortaya çıkmıştır ve halojenlenmiş polimerler ve halojen katkılı polimer sistemleri ile kullanılabilir (Landrock, 1983; Shen ve Griffin, 1990).

Şekil 1.8’de kimyasal yapısı verilen çinko boratın ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) temel bileşimi, %48,05 bor oksit (B_2O_3), %14,50 kristal sudan (H_2O) ve %37,45 çinko oksit (ZnO) oluşmaktadır. Özgül ağırlığı $2,77 \text{ g/cm}^3$ ‘tür. (Abalı ve Gümüş, 2010).



Şekil 1.8. Çinko Boratın kimyasal yapısı

Çinko borat, yanma proseslerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi değişik basamaklar ile alev geciktirici olarak etki etmektedir. Çinko boratların ısıl kararlılıkları bileşimlerine bağlı olarak genellikle $290\text{-}300^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Bu sebepten tekstil, elektronik ve elektrik elemanlarında, ağaç ürünlerine, plastik malzemelere gibi geniş uygulama alanına sahiptirler (Cahill R., 2004-2005; Eltepe ve ark., 2007; Yüce, 2009).

1.1.5. Bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımı

Bor madeninin oksitlenebilmesi ve erime ısısının 2300°C olması nedeniyle yanmaya mekanizmasına karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı farklı malzemeler içerisinde değişik oranlarda eklenerek yanmayı önleyici madde olarak kullanılabilir. Özellikle çinko borat, borik asit gibi yangın önleyiciler, antimontri-oksit ile birlikte kullanıldığında kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı ve dumanın emilme hızını uzattığı için daha üstün mamullerdir. Ancak maliyetleri bilinen diğer yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir (Vural, 2006; Kabasakal, 2011).

Polimerler yüksek oranda karbon, oksijen ve hidrojen içerdiklerinden hızla ve kolaylıkla tutuşur ve yanarlar. Isı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük parçalara ayrılmasıyla ortam daha yanıcı hale gelmektedir. Ayrıca, yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkabilmektedir. Yanmayı geciktiricilerin kullanımı ile birlikte polimerlerin yanabilir özelliklerini ve duman üretimini azaltmak için yeni malzemelerin üretilmesi ve bunların geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir (Günsal, 2007).

Günümüzde bu amaçla halojen bileşikler yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak korozyon olması, yanma ürünlerinin ve dumanının zehirli olması dikkatleri bu alana çekmiştir (Kracklauer ve vd, 1978; Lu ve Hamerton, 2002; Esenceli, 2014).

Bor bileşikler yanma olayı esnasında yoğunlaşma evresinde CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijenin yanma olayına ulaşmaması adına bariyer görevi yapan koruyucu bir tabaka (char) oluşumuyla ilgili olduğu varsayılmaktadır. Bor katkılı bileşikler, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır (Anonim, 2014).

1.2. Limit Oksijen İndeksi (LOI)

Atmosferde birçok element ve bileşik bulunmaktadır bunlardan %21 oksijendir. Oksijen yanıcı bir elementtir, atmosferin geri kalan kısmı (N₂, CO₂, H₂O vs.) yanmayı desteklemez. Yapılan araştırmalarda oksijen/azot oranı arttıkça havanın yanma özelliğinin arttığını, bu oran azaldıkça ise havada kolayca yanabilen materyaller, azot atomunun zengin olduğu hava ortamlarında kendiliğinden söndüğünü göstermiştir (Öz, 2006).

Materyallerin alevlenebilirliği ve yanma karakteristiklerini görme açısından, en iyi test metotlarından birisi Limit Oksijen İndeksi (LOI) test metodudur. LOI değeri, bir malzemenin yanmaya devam edebilmesi için havada gereksinim duyduğu yüzde (%) oksijen miktarı anlamına gelmektedir. Eğer bir malzeme yüksek LOI değerine sahip ise malzemenin standart atmosfer ortamlarında o malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir (Alıcılar ve ark., 2015; Aydın ve ark., 2016).

Genel olarak, LOI değeri 25'ten büyük malzemeler yani, yanmaları için % 25 O₂ gereken malzemeler, havada kendi kendini söndüren malzemelerdir. Yanmaya karşı dirençlidirler. En düşük LOI değerli malzemeler ise kolayca tutuşup, yanarlar. LOI değerinin hesaplanması için denklem 1.1 kullanılmaktadır (Öz, 2006; Mark, 1975).

$$\% \text{ LOI} = \text{O}_2 \text{ Hacmi} * 100 / (\text{O}_2 \text{ Hacmi} + \text{N}_2 \text{ Hacmi}) \quad (1.1)$$

Yapılan çalışmalar sonucunda, bazı polimerler ile ilgili elde edilen LOI değerleri, Tablo 1. 3'te gösterilmiştir. Çizelgeden anlaşılabacağı üzere, oksijen ve azot ortamında Polietilen ve Polipropilen yanmakta, Teflon ise atmosferde hemen hemen saf oksijen altında yanabilmektedir.

Tablo 1.3. Bazı polimerlerin yanma için gerekli minimum oksijen miktarının yüzdesi (LOI) (Mark, 1975)

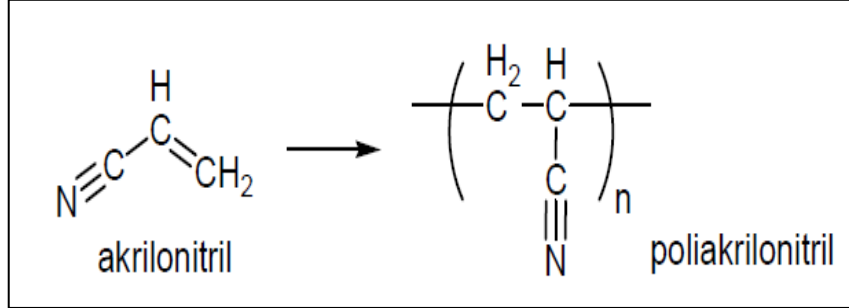
Polimer	LOI	Kumaş olarak test edilen Polimerler	LOI
Polietilen (PE)	17,4	Selüloz asetat	18,5
Polipropilen (PP)	17,5-18	Poliakrilonitril	19,9
Polimetilen oksit	15,3	PET	20-21
Polifenilen oksit	28,5	Yün	25,0
Poli(2,6-difenil)fenilin oksit	33,7	Naylon 6	20,0-21,5
Polistiren (PS)	18,3	Naylon 6-6	20,0-21,5
Polibutadien	18,3	Poli-m-fenilin izoftalamit (Nomex®)	28-30
Poliizopren	18,3	Polibenzimidazol	40-42
Polimetil metakrilat	17,3	Karbon/grafit	56-64
Naylon 6	23,0-26,0	Fenol formaldehit Kynol®	35
Naylon 6-6	24,0-26,0		
Polietilen teraftalat	22,0-26,0		
Polibisfenol teraftalat	37,6		
Polivinil alkol	21,6		
Polivinil klorit	38,0		
Polivinilidin klorit (Saran®)	60		
Polivinilidin florit (Kaynar®)	43,7		
Politetrafloroetilen (Teflon®)	95,0		
Polietilen-ko-klorotrifloroetilen (Halar®)	60,0		

1.3. Poliakrilonitril Vinil Asetat Kopolimeri (P(AN-VAc))

İlk olarak 1893 yılında Fransız kimyacı C. Moureu, akrilonitrilin sentezi için akrilamid ve etilen siyanohidrinin dehidratasyonunu esas alan iki yöntemden bahsetmiş, sonraki yıllarda da akrilonitrilin polimerizasyonunu açıklamıştır. Ancak poliakrilonitril polimerinin sahip olduğu iki büyük dezavantajdan dolayı uzun yıllar boyunca dikkat çekmemiş ve ticari olarak gelişmemiştir. Bunlardan ilki ısıtıldığı zaman erime sıcaklığına ulaşmadan polimer yapısının bozulması, bir diğeri ise polimerin bilinen bir çözücüsünün olmamasıdır (Frushor ve Knorr, 1985; Esenceli, 2014). Poliakrilonitril (PAN) polimeri çok yönlü uygulamalara açık olması sebebi ve üstün özellikleri nedeni ile üzerinde sıkça araştırma yapılan ve çalışılan polimerlerden birisidir (Şahintürk 2010; Beypazar 2013).

Poliakrilonitril (PAN), akrilonitrilden elde edilen ve özellikle karbon fiberlerin üretiminde kullanılan önemli bir ticari polimerdir. Propilenin gümüş veya bizmut metal katalizörlerle amoksidasyonu ile akrilonitril, akrilonitrilin de sulu çözeltide veya bir süspansiyon ortamında polimerizasyonu ile poliakrilonitril elde edilir. Reaksiyon bir serbest radikal veya anyonik başlatıcıyla başlatılır (Şekil 1.9). Akrilik fiberler %85

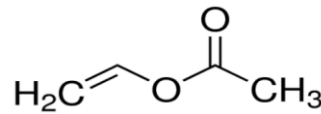
akrilonitril içerirler, %35-85 arası akrilonitril içeren ürünlere ‘modakrilik fiberler’ denir; kalan kısım metil metakrilat, vinil asetat, vinil klorür veya viniliden klorürdür (Tiyek, 2014).



Şekil 1.9. Poliakrilonitril polimerizasyon reaksiyonu

Poliakrilik lifleri, akrilonitril veya vinil nitrilin katılma polimerizasyonu sonucu elde edilmekte ve tekstil sektöründe çok fazla kullanılmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2006).

Poliakrilonitril (PAN) polimerinin özellikleri arasında çözücülere iyi dayanım, düşük gaz geçirgenliği, yüksek rijitlik, yağlara karşı dayanımı vb olmasından dolayı endüstriyel öneme sahiptir (İlhanlı ve ark., 2006; Liu ve ark., 2008). AN esaslı polimerlerin gözenekli yapılara sahip olması, lityum-iyon pillerde kullanılan jel polimer elektrolitleri için çok uygundur. Çünkü PAN zincirindeki nitril grupları ile lityum iyonları arasında bir etkileşim vardır ve bu durum jel polimer elektrolitinin yüksek iletkenliğe sahip olmasına neden olur (Yang ve ark., 1996; Huang ve ark., 1996; Çetiner, 2011). Bununla birlikte gözenekli PAN membranı, komşu nitril grupları arasındaki meydana gelen etkileşimin polimer ana zincirin içeri doğru hareketine dayanımını artırdığı için kırılğan yapı göstermektedir ve bu yüzden ana zincirin elastikiyetinde azalma meydana gelmektedir. PAN’ın bu olumsuz özelliklerini düzeltmek için ikinci bir komonomer ilavesi ile kopolimerler sentezlenir. Bunlardan biriside Akrilonitril - vinil asetat kopolimerleridir ki, bu kopolimer akrilik liflerin ticari üretiminde büyük öneme sahiptir (Saraç ve ark., 1999; Qiu ve ark., 2001; Zhang ve ark., 2002; Çetiner 2011). Şekil 1. 10’da Vinil Asetatın kimyasal gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.10. Vinil Asetatın kimyasal gösterimi

Poliakrilonitril liflerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan komonomerler üçe ayrılmaktadır. Poliakrilonitril liflerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmek ve lif yapısında bulunan amorf bölge miktarını artırarak, boya alma oranını arttırmak amacıyla, nötral komonomerler; kullanılmaktadırlar. Asidik (iyonik) komonomerler, polimer uç grupları dışında katyonik boyarmaddelerin yerleştiği yerlerin sayısını ve liflerin hidrofilitesini arttırmak amacıyla akrilonitril polimeri içerisine katılmaktadırlar. Üçüncü grup komonomer olan halojenler ise viniliden klorür, vinil bromür ve vinil klorür gibi komonomerlerdir. Özellikle yüksek güç tutuşurluk gerektiren yerlerde kullanılan modakrilik kompozisyonlarında (ki bu kopolimerler %15' ten daha fazla komonomer içermektedirler) tercih edilmektedirler (Capone, 1995; Frushor ve Knorr, 1985; Frushor, 1995; Esenceli 2014).

1.4. Nanolif Üretim Yöntemleri

Nano partiküllerin yapısal özellikleri sebebiyle nanolifler son yıllarda önemi hızla artan bir araştırma ve çalışma konusu haline gelmiştir. Küçük gözenek yapıları ve büyük yüzey alanları nanoliflerin önemini artırmaktadır (Süpüren ve ark, 2007). Nanolifler hakkında henüz tam anlamıyla tamamlanmamış birçok gelişme ve uygulama alanları bulunmaktadır (Yıldırım ve ark, 2004). Bu bağlamda günümüzde polimer esaslı nanolifler birçok üretim tekniği ile üretilmekte ve aynı zamanda araştırmacılar tarafından nanolif üretim yöntemleri üzerindeki çalışmaları devam etmektedir. Bilinen bazı üretim teknikleri (Celep, 2007; Düzyer, 2009;Gündüz, 2014);

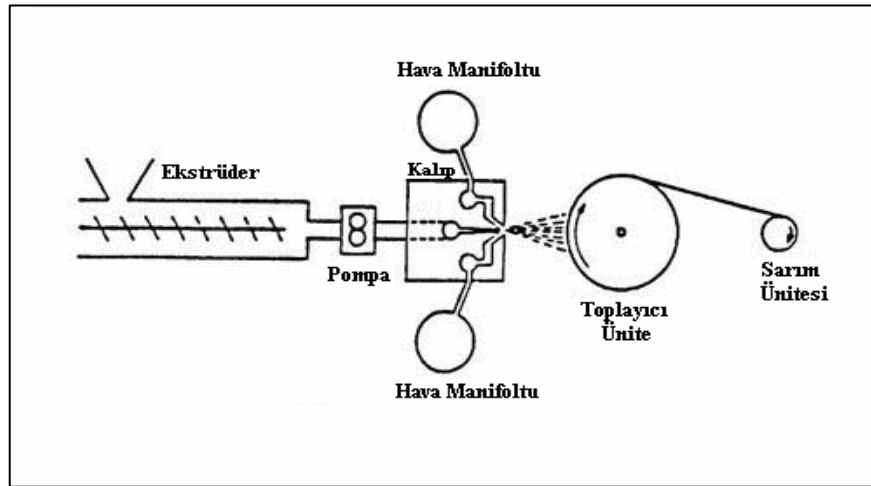
- Fibrilasyon yöntemi,
- Meltblown yöntemi,
- Spunbond yöntemi,
- Bikomponent yöntemi,
- Şablon sentez (Template synthesis) yöntemi,
- Faz ayrımı (Phase separariton) yöntemi,
- Kendiliğinden montaj (Self-assembly) yöntemi,
- Elektro çekim (Elektrospinning) yöntemi,

1.4.1. Fibrilasyon yöntemi

Selülozik yapıya sahip olan liflerin çok ince lifçik haldeki fibrilasyonu ile nanolif üretilme yöntemidir. Fibrilasyon yöntemi ile mikro gözenekli, ince, hidrofil yapıda yüzeyler elde edilmektedir (Celep, 2009). Fibrilasyon yöntemi ile elde edilen liflerin çapları 50-500 nanometre arasında olabilmektedir. Selüloz fibril ve fibril kümeleri iki temel yöntemle üretilmektedir. Birinci yöntem kimyasal yöntemdir; selüloz lifin amorf bölgelerini zayıflatmak ve nano boyutta fibriller elde etmek için kullanılan kuvvetli asidik hidroliz işlemidir (Yener, 2010). İkinci yöntemde ise; mekanik yöntemdir. Bu yöntemde numune öncelikle yüksek basınçlı arıtıcı, öğütücü, mikrofildizer ve yüksek-basınç homojenleştirici işlemlerinden geçer ve fibriller meydana getirilmiş olur. Mekanik yöntemle elde edilen ürünler tek bir fibril değildir. Bu nedenden dolayı selüloz micro fibril ya da mikro fibrilleştirilmiş selüloz (MFC) olarak adlandırılır (Yener, 2010; Gündüz, 2014).

1.4.2. Meltblown yöntemi

Meltblown yöntemi, ekstrüder düzesinin uç kısmındaki erimiş termoplastik polimer ile toplama bandı üzerine ince lifli yapı ve yüksek hızda hava üflemesi ile fikse edilebilen dokusuz yüzey oluşturma tekniğidir. Şekil 1.11’de verilen klasik bir meltblown düzeneği; ekstrüder, pompa, düze tertibatı, yüzey toplama ünitesi ve sarım kısımlarından oluşmaktadır. (Düzyer, 2009).



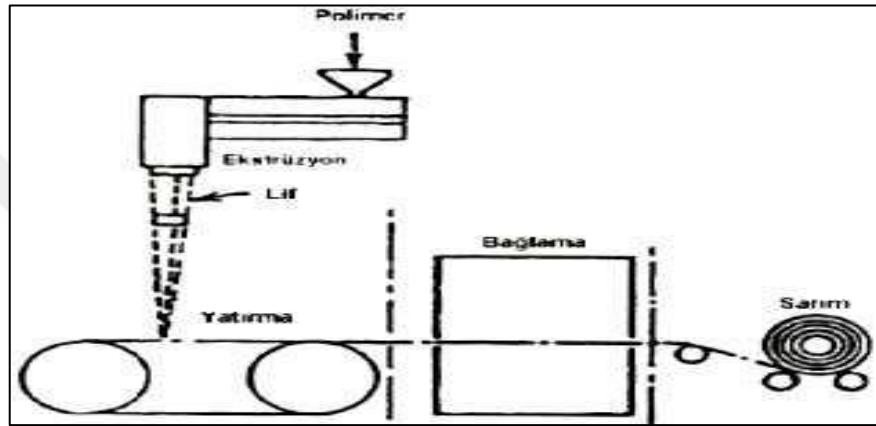
Şekil 1.11. Meltblown tekniğinin şematik gösterimi (Düzyer, 2009).

Meltblown yöntemi ile elde edilen ürünlerin özellikleri; rastgele bir elyaf düzenine sahip olması, yüksek yüzey alanına sahip olması, yüksek şeffaflıkta olması, liflerin yuvarlak kesit alanında olmaları, üretilen kumaşların gramajlarının düşük olması gibi

birçok özelliklere sahiptirler (Kozanoğlu, 2006; Gündüz, 2014). Meltblown metoduyla yüksek kapasitelerde lif üretimi mümkün olması, bilim insanları tarafından eriyikten lif çekim yöntemi ve bu yöntem ile üretilen liflerin yapısal özellikleri ilgili çalışma alanlarını ortaya çıkarmıştır (Bhat ve ark., 2009; Gündüz, 2014).

1.4.3. Spunbond yöntemi

Spunbond tekniği, termoplastik polimerin eritilmesi, taşınması ve filtrasyonu, filament ekstrüzyonu ve çekimi, filamentlerin bant üzerine yığılması adımlarından oluşur (Düzyer, 2009).



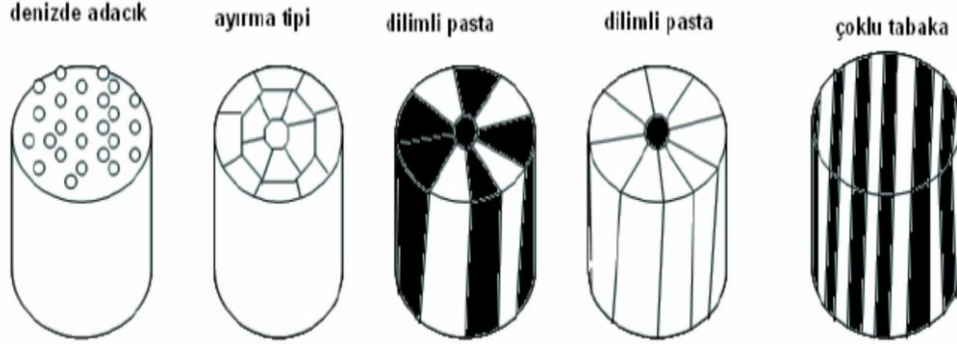
Şekil 1.12. Spunbond tekniğinin şematik gösterimi (Düzyer, 2009).

Şekil 1.12’de prosesi verilen ve çalışma şekli olarak meltblown tekniği ile benzerlikler göstermektedir. Fakat filamentlerin inceltilmesinde kullanılan havanın sıcaklığı ve hızıyla filamentlerin çekildiği ve inceltme kuvvetinin uygulandığı yerler açısından farklılık gösterirler. Spunbond yönteminde, inceltme kuvveti uygulamak için ortam sıcaklığına yakın, küçük hacimde hava kullanılır. Kuvvet polimerler soğuyup sertleştikten sonra düzeden belirli bir mesafede uygulanır. Bu yüzden meltblown yöntemiyle üretilen liflere göre daha kalın lifler elde edilmektedir (Düzyer, 2009).

1.4.4. Bikomponent yöntemi

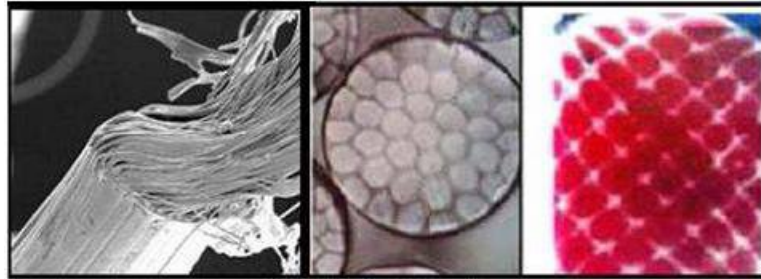
Bikomponent lifler; aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düzeden ekstrüzyonu ile meydana gelir. Temel olarak bu lifler belirli oranlarda iki polimerin (bir polimerin diğerinin eriğinde damla şeklinde durduğu) karışımı olarak elde edilir. Matriks-filament bikomponent liflerin üretimindeki önemli bir nokta; düze ağzının hemen altında lifin yapay soğutmasına olan ihtiyaçtır. Birbirinden farklı çekilebilirliğe sahip iki bileşen karışımının çekilebilirliği (düşük konsantrasyonlu karışımlar hariç %20’den az) neredeyse imkânsızdır. Bikomponent lifler genel anlamda lif kesit yapılarına göre yan yana,

kabuk/öz, denizde adacık, eksantrik ve dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 1.13’de bu yöntemle elde edilmiş liflerin kesit ve görüntüleri yer almaktadır (Düzyer, 2009; Gündüz, 2014).



Şekil 1.13. Bikomponent lif üretimi ile üretilmiş liflerin kesit görüntüleri (Kozanoğlu, 2006)

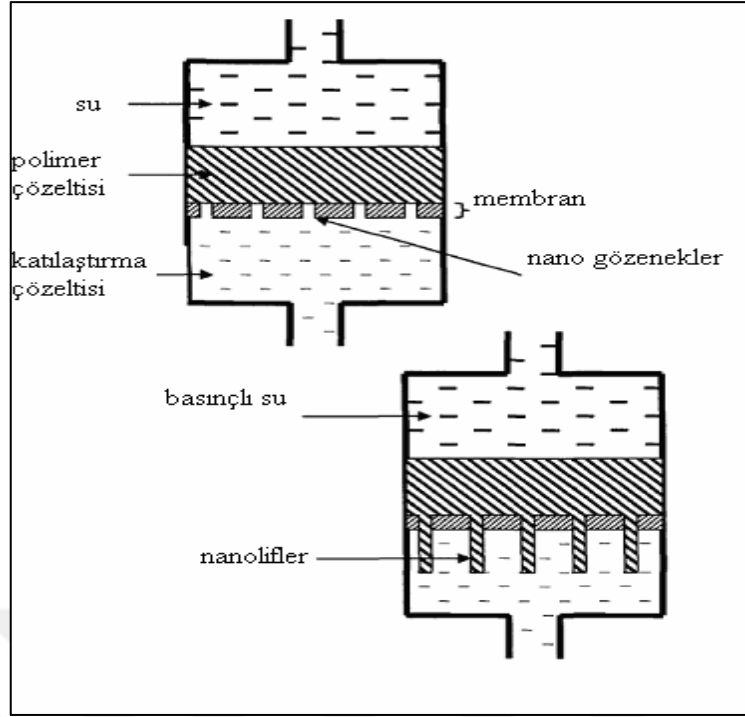
Nanoliflerin üretiminde bu teknoloji ile ilgili birçok yaklaşım ortaya çıkmıştır. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşımların başında ise standart bir çekim işlemi ile deniz-adacık tipi lif üretimi gelmektedir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen filament iplikler, özellikle Asya’da, yaklaşık 20 yılı aşkın üretime sahiptir. (Demir ve Oruç, 2007; Gündüz, 2014). Bunlardan bazıları Şekil 1.14’de gösterilmiştir.



Şekil 1. 14. Bikomponent lifler (Süpüren ve ark, 2007; Celep, 2009)

1.4.5. Şablon sentez yöntemi

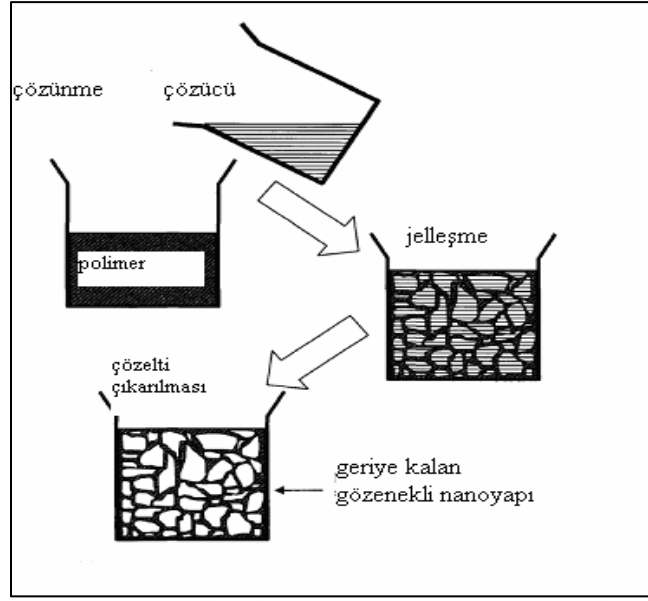
Şablon sentez yöntemi; istenilen malzeme veya yapıyı elde etmek için şablon kullanımını gerektirir. Hazırlanan polimer çözeltisi, su basıncıyla gözenekli membrandan ekstrüze olur ve katılaştırma çözeltisi ile etkileşime girer. Üretilen liflerin çapları kullanılan şablonun gözenek boyutları ile ayarlanmaktadır. Farklı çaplardaki nanolifler farklı çapta gözenekleri olan şablonlar tarafından üretilebilmektedir. Şekil 1.15.’de prosesi verilen laboratuvar ölçekli olan bu proses sadece belirli polimerlerden nanolif üretimine uygundur (Ramakrishna ve ark. 2005; Düzyer, 2009).



Şekil 1.15. Şablon sentez ile nanolif eldesi (Ramakrishna ve ark. 2005)

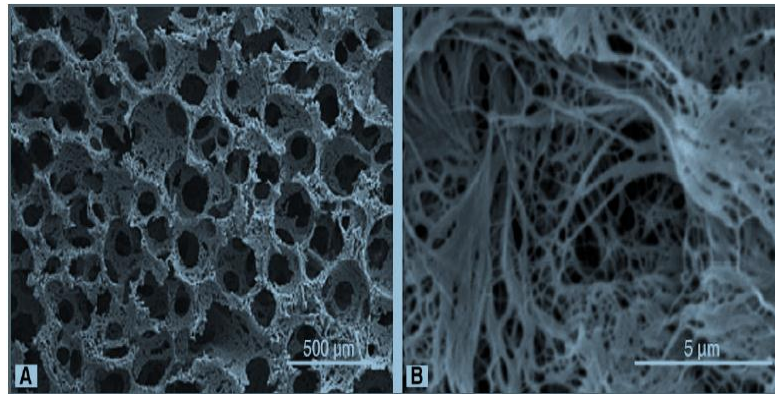
1.4.6. Faz ayrımı yöntemi

Faz ayrımı çözeltinin polimer bakımından zengin bileşen ile polimer bakımından fakir çözücü formundan, zengin bileşen formuna ayrılmasıdır. Faz ayrımı yöntemi, gözenekli polimer membranların üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik ile polimerin jelleşme durumundan önce bir çözücü ile karıştırılır. Bu prosesteki ana mekanizma fiziksel uyumsuzluktan dolayı fazların ayrımı işlemi gerçekleştirilmektedir. Daha sonra bu fazlardan çözücü olan çıkartılır ve geriye tek bir faz kalır. Şekil 1.16'da verilen faz ayırma tekniği, polimer çözünmesi, jelleşme, çözücü ekstrüzyonu, donma ve yüksek vakumda donarak kuruma adımlarından oluşmaktadır. (Ramakrishna ve ark. 2005; Düzyer, 2009).



Şekil 1.16. Faz ayrımı ile nanolif eldesi (Düzyer, 2009)

Bu tekniğin nanofibrilsel üç boyutlu scaffoldlar (doku çatısı) olarak kullanımına imkan sağlar. Bu scaffoldlar çok çeşitli biyobozunur alifatik polyesterlerden üretilebilir ve çapları 50-500 nm arasında değişen liflerden oluşabilmektedir. Faz ayırma prosesi sırasında farklı porojenler (şeker, inorganik tuz, parafin küreleri) ilave edilerek makro gözenekli yapı kontrol altına alınabilir (Şekil 1.17.). Bu durum; araştırmacılara konsantrasyon, boyut ve kullanılan çalışmaların geometrisini değiştirerek büyük oranda gözenek boyutlarının ve birbirine bağlanmanın kontrolünü sağlar. Faz ayrımı çok özel donanımlara ihtiyaç duyulmayan basit bir tekniktir. Fakat bu metot sadece birkaç polimer ile sınırlıdır. Ayrıca laboratuvar ölçekli bir prosestir (Barnes ve ark. 2007; Düzyer, 2009).

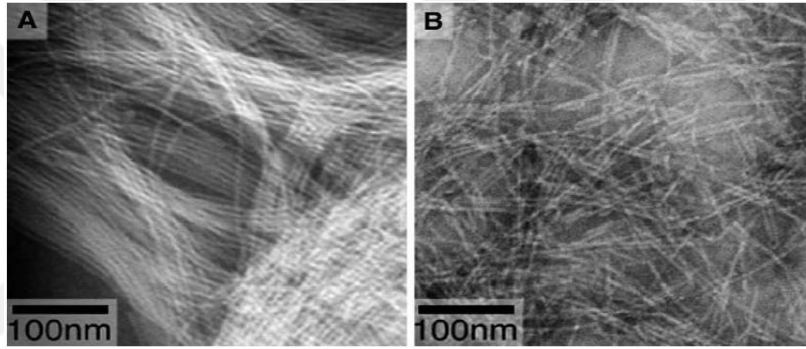


Şekil 1.17. PLLA/dioksan/piridin çözeltiden faz ayrımı ile elde edilmiş nanofibrilsel PLLA matriksin ve 40 dakika ısı ile muamele edilmiş parafin kürelerin SEM görüntüleri. a) orijinal boyutun x50 büyütülmesi, b) orijinal boyutun x8000 büyütülmesi (Düzyer, 2009).

1.4.7. Kendiliğinden montaj yöntemi

Kendiliğinden montaj yöntemi; bağımsız bileşenlerin, kendiliğinden düzenli ve kararlı halini almasıdır. Prosesin mantığı, küçük moleküllerin bir araya gelip, nano ölçekli lifleri oluşturmalarıdır. (Ramakrishna ve ark. 2005; Düzyer, 2009) Birçok önemli biyolojik bileşenin oluşumu herhangi bir etki olmadan, kendiliğinden gerçekleşmektedir. Fakat kendiliğinden montaj karışık, birkaç polimer konfigürasyonu ile sınırlı bir laboratuvar prosesidir.

Kendiliğinden montaj metodu ile nano liflerin üretiminde en fazla çalışılan malzeme peptid-amfifildir (PA)'dır. Bu yöntemle genellikle 5-8 nm çapında ve 1 µm uzunluğunda lifler üretilir (Şekil 1.18). Proses laboratuvar ölçeklidir ve sadece belirli polimerler nanoliflere dönüştürülebilmektedir. (Barnes ve ark. 2007; Düzyer, 2009)



Şekil 1.18. Kendiliğinden montaj yöntemi ile üretilmiş nanoliflerin görüntüleri (Düzyer, 2009).

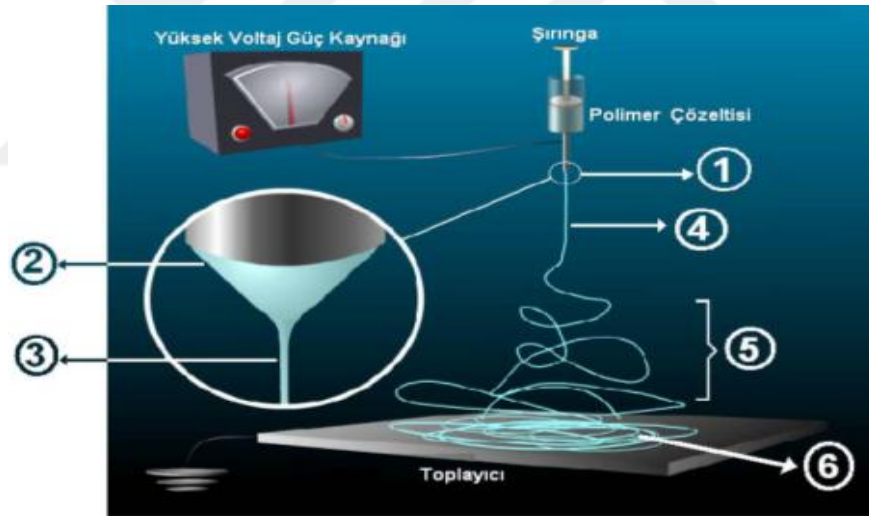
1.4.8. Elektro Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Elektro çekim (elektrospining, elektro-üretim) yöntemi, nano boyutta lif veya yüzey elde etmede en etkin ve uygun yöntemlerden birisidir. Genel ifadeyle elektro çekim yöntemi, yüksek voltaj uygulanan çözelti ya da eriyik haldeki polimerik malzemenin, elektrik alan etkisiyle nano çaplara sahip liflere ayrılarak toplayıcıda bir araya gelmesidir. Elektro çekim, polimer kimyası, elektrik fiziği, tekstil, makine mühendisliği, akışkanlar dinamiği ve temel fizik alanlarını içeren disiplinler arası bir yöntemdir (Kozanoğlu, 2006; Kırıştı, 2011).

Literatür incelendiğinde, elektro çekim yöntemi kullanılarak polimerlerden lif üretimi yeni bir konu gibi görünse de tekstil endüstrisinde bu teknikle yüzey üretimi 60 yıldır bilinmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Elektro çekimde polimerden lif eldesinin ilk patenti Formhals'a (1934) aittir (US Patent No: 2116942). Elektro çekim çalışmalarında

bugüne dek 200 den fazla sentetik ve doğal polimer nanolifi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bu sayı sürekli olarak artmaya devam etmektedir (Kırıştı, 2011).

Elektro çekim düzeneğinde (Şekil 1.19), eriyik ya da çözelti halindeki sıvı polimer kılcal bir borudan beslenir. Bir yüksek voltaj güç kaynağı vasıtası ile polimer çözeltisine çok yüksek değerlerde voltaj uygulanır. Böylece iğnenin ucunda (1) asılı kalan çözelti damlacığının yüzeyi elektriksel olarak yüklenir. Uygulanan voltaj arttıkça polimer damlacığı (2), koni formunu (Taylor konisi) alır. Voltaj kritik bir değere ulaşıp damlacıktaki yüklerin itme kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiğinde Taylor konisinin ucundan ince bir jet baş gösterir (3) ve jet yüzeyindeki aynı elektriksel yüklerin birbirini itmesi ilkesinden hareketle jet uzayıp incelerek topraklanmış toplayıcıya doğru ilerler. İlerleme esnasında bu polimer jeti, önce kararlı daha sonra kararsız (spiral) bir yol (5) izler. Bu esnada, içindeki çözücü buharlaşır ve ardında nano boyutta çaplara sahip yüklü bir polimerik lif bırakır. Oluşan bu sürekli nanolifler, toplayıcı plaka üzerinde rastgele konumlanır (6) ve bir dokusuz yüzey oluşturur (Üstündağ, 2009; Doğan 2013).



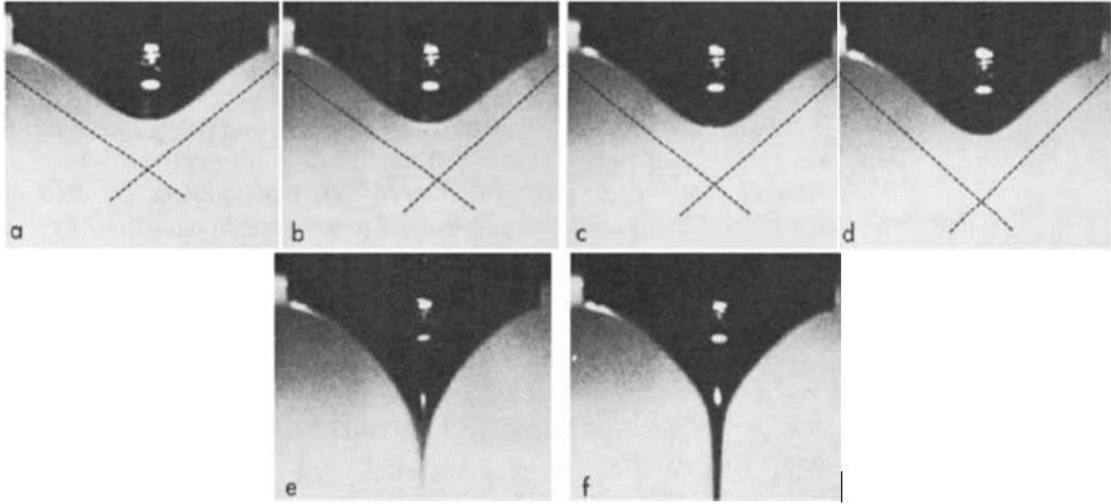
Şekil 1.19. Elektro çekim yönteminin temel işlem basamakları

Elektro çekim sistemi temel olarak, elektrik yüklü polimer sıvısına ait zayıf yüzey geriliminin, elektriksel itici coulomb kuvvetlerine yenik düşmesi ilkesine dayanmaktadır. Taylor (1969)'ın “elektrik yüklü jetler” çalışması elektro çekim sistemlerinde polimerden nanolife dönüşüm sürecinin aydınlatılmasında faydalı olmuştur (Kırıştı, 2011). Elektro çekim metodunun aşamalarını açıklayacak olursak;

Damlacık oluşumu; Elektro çekim metodunun ilk aşamasında eriyik/çözelti biçimindeki akışkan polimer iğneye doğru çok düşük bir hızda beslenmektedir. Herhangi

bir elektrik alan uygulanmadığı durumda kılcal boru ucunda bir damlacık oluşur ve yer çekiminin etkisi ile damlacık yere düşer. Bu durumda damlacığa etki eden sadece iki kuvvet vardır. Bunlardan biri sıvının yüzey gerilimi diğeri yer çekimi kuvvetidir (Andrady, 2008). Polimer beslemek için genellikle mL/dk veya mL/h şeklinde ayarlanabilen perküzyon pompası kullanılır.

Taylor konisi oluşumu; İğne ucunda duran çözelti damlacığı, uygulanan voltaj kritik bir voltaj değere ulaşana kadar küre formunda bulunmaktadır (Şekil 1.20 a,b,c). Voltaj arttırılarak kritik bir değere ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yardımıyla yüzey gerilimi ve yerçekimi kuvvetlerine eşitlenir. Polimer damlası biçim değiştirerek koni biçimini alır, koni açısı yaklaşık 50°'dir (Şekil 1.20 d). Bu koniye Taylor konisi denir (Huang ve ark., 2003; Kozanoğlu, 2006; Andrady, 2008).



Şekil 1.20. Polimer damlacığının taylor konisi formuna geçişi (a, b, c), Damlacık formunun değişimi (d), Polimer jetinin fişkırması (e), Polimer jetinin oluşumu (f) (Kozanoğlu, 2006)

Jet oluşumu; Polimer damlacığı Taylor konisi biçimi aldıktan sonra uygulanan voltajdaki çok küçük bir artışla, koni ucundan jet oluşarak fişkırmaktadır (Şekil 1.20 e,f) (Kozanoğlu, 2006; Andrady, 2008).

Kararlı bölgede jetin uzaması; Uygulanan voltaj değeri kritik voltaj değerini geçtiğinde polimer çözeltisinde aniden jetin başlangıcı gerçekleşmektedir. Jetin toplayıcıya ulaşmasında meydana gelen polimer jetinin yüzeyindeki yüklerin coulomb itme kuvvetleri eksenel bir bileşime sahip olmaktadır. Yapılan akışkan hızı ölçümlerinde Taylor konisinden uzaklaştıkça jet hızının yanı sıra jet hızının varyansı da artış göstermektedir. Yani Taylor konisinden baş gösteren jet, gittikçe hızlanarak bir müddet lineer bir yolda

seyretmektedir. Buna bağlı olarak jet çapı, çözücünün buharlaşmaya başlaması ve jetteki uzama hızla düşmektedir. Jetin incelmesi ile jetin ktlerdeki yüzey alanı artarken jetin birim alandaki yüzey yükü azalmaktadır (stndağ 2009; Selbes, 2013)

Kararsız bölgenin oluşması; Bu aşamada Whipping kararsızlığı olarak bilinen çeşitli kararsızlıklar oluşur. Jetin birçok başka jete, bu bükülme kararsızlığından ötürü ayrıldığına inanılmaktadır. Jetin aynı anda uzaması nedeniyle lif çapının küçülmesi ve çözücünün buharlaşmasıyla da yüzey alanını artması gerçekleşmektedir (akmakı 2009; Doğan, 2013)

Lif formunda katılaşma; Jetin kararsız bölgeden geçtiği süreç aynı zamanda çözücünün buharlaşma hızı ile kontrol edilmektedir. Yüksek buharlaşma hızına sahip bir çözücü kullanılması ile whipping kararsızlığı daha kısa sürecek ve daha kalın nanolifler elde edilecektir. Kullanılan çözücünün buharlaşma hızı, lif çapını kontrol etmekte önemli bir etkindir. Çözücü seçiminin uygunluğu ve optimum proses parametreleri ile ultra ince nanoliflerin üretilmesi sağlanmaktadır (stndağ 2009; Doğan, 2013)

Elektro ekim yöntemi ilk kullanımından itibaren çok farklı tiplerde tasarlanmıştır. Bunlar besleme ve toplayıcı sistemlerine göre değişmektedir. Elektro ekim için temel bir sınıflandırma olmamakla birlikte genel olarak polimerin akışkan hale getirilmesi açısından; çözelti ve eriyik, nanolif oluşturulması açısından; iğneli (klasik) ve iğnesiz elektro çekim yöntemleri olarak sınıflandırılabilir.

Çözelti ile elektro çekim yöntemde, polimer uygun bir çözücü içinde çözülerek elektro çekim yöntemine hazır hale getirilir (Andrady, 2008; Yılmaz, 2011). Tablo 1. 1’de yaygın olarak kullanılan polimerler ve çözücüleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Çözelti ile elektro çekim yönteminde kullanılan bazı polimerler

Polimer	Çözücü
Poliamid 6.6 (PA6,6)	Formik asit (FA)
Poliamid (PA)	Dimetil asetamid (DMA)
Poliüretan (PU)	Dimetil formamid (DMF)
Polibenzimidazol (PBI)	DMA
Polikarbonat (PC)	Karışık çözücü
Poliakrilonitril (PAN)	DMF
Polivinilalkol (PVA)	Destile su
Polilaktikasit (PLA)	DMF
Polietilen oksit (PEO)	Destile su
Polivinilkarbazol (PVK)	Diklometan
Polietilen tereftalat (PET)	Karışık çözücü
Polistiren (PS)	Tetrahidrofuran (THF)
Polimetilmetakrilat (PMMA)	THF
Polivinilklorür (PVC)	Karışık çözücü
Polivinil fenol (PVP)	THF
Selüloz asetat (CA)	Aseton
Polikaprolakton (PCL)	Karışık çözücü
Kollajen	Hekzafloro-2- propanol

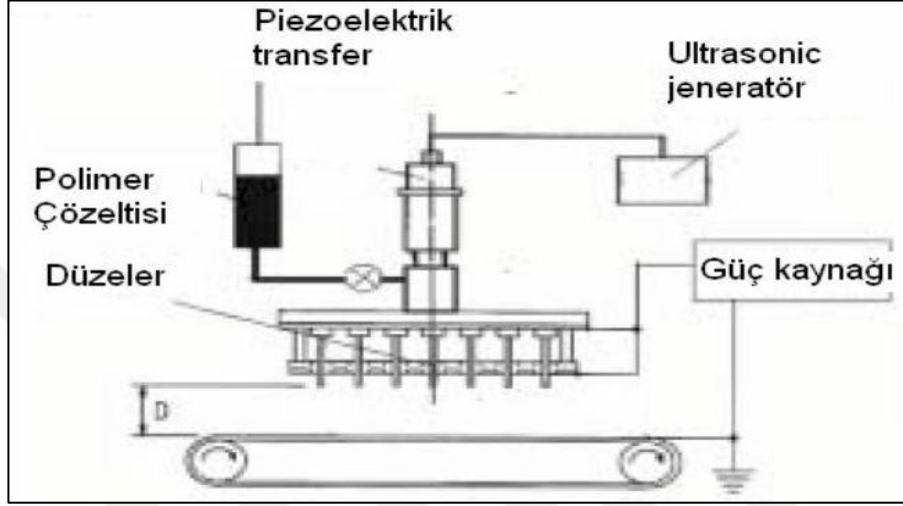
Eriyik ile elektro çekim yöntemde, polimer uygun bir sıcaklıkta akışkan hale getirilerek elektro çekim yöntemine hazır hale getirilir. Tablo 1. 2’de elektro çekimde kullanılan bazı polimerler ve proses sıcaklıkları gösterilmiştir (Andrady, 2008; Yılmaz, 2011).

Tablo 1.5. Eriyik ile elektro çekim yönteminde kullanılan bazı polimerler

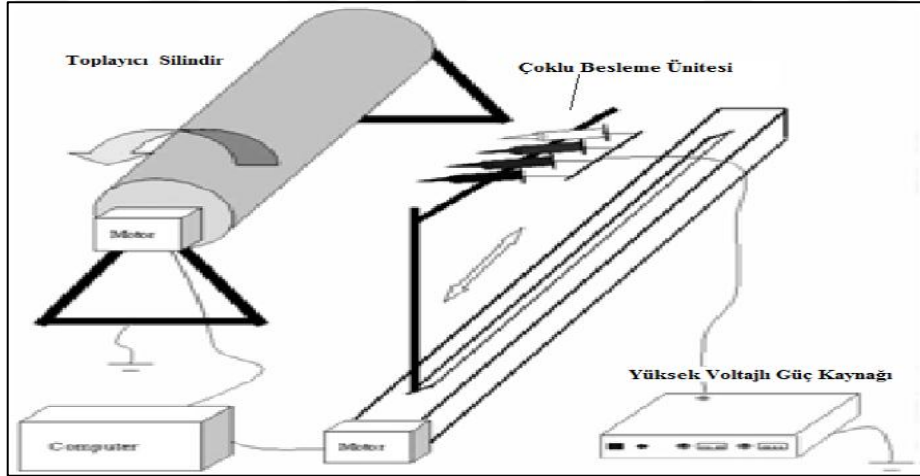
Polimer	Proses sıcaklığı [°C]
Polietilen (PE)	200 - 220 °C
Polipropilen (PP)	220 - 240 °C
Poliamid 12 (PA12)	220 °C
Polietilen tereftalat (PET)	270 °C
Polietilen neptalat (PEN)	290 °C

Eriyik yönteminde, polimer eritme tankı içinde polimerin erime noktasının üzerinde bir sıcaklığa maruz bırakılırlar. Sıcaklığı sabit tutmak için ikinci bir tank da kullanılabilmektedir. Nanolifler toplayıcıya doğru ilerlerken soğutulmakta ve nanolif yüzeyler elde edilmektedir. Bu yöntemin vakum gerektirmesi ve eriyiğin yüksek viskozitesinin çok ince lif şekillenmesine izin vermemesi ve gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra eriyik ile yapılan üretimlerin çevre dostu olması tercih sebebidir (Yılmaz, 2011; Yıldırım, 2016).

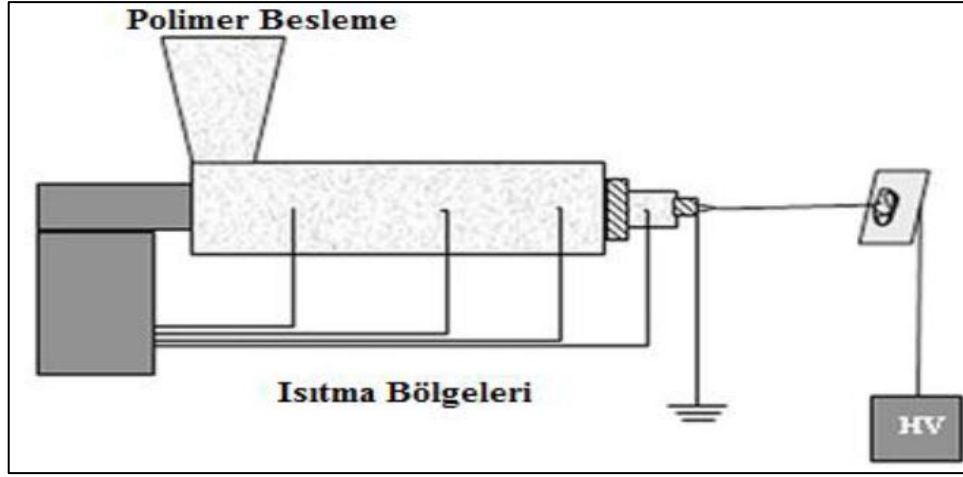
İğneli elektro çekim yönteminde ise polimer çözeltisi veya eriyiği, şırınga veya benzer bir hazneye sahip bir düzenek ile iğne veya düze uçlarına hortumlar vasıtasıyla beslenir ve iğne/düze uçdan polimerin püskürtülmesi ile nano yüzey oluşturulmaktadır. Elektro çekimdeki iğne tıkanması ve düşük üretim oranı gibi teknik sorunları çözmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları Şekil 1.21 - 25’de verilmiştir (Yılmaz 2011; Yıldırım 2016).



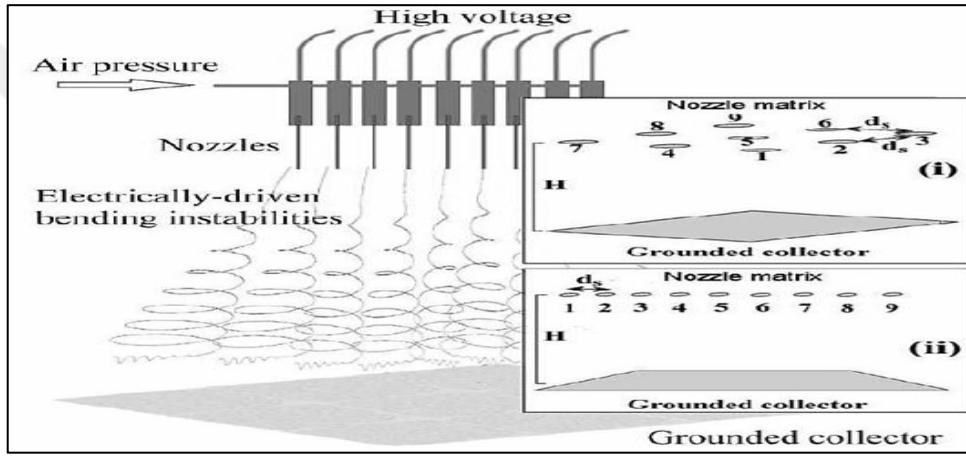
Şekil 1.21. Titreşim üniteli elektro çekim (Yılmaz 2011)



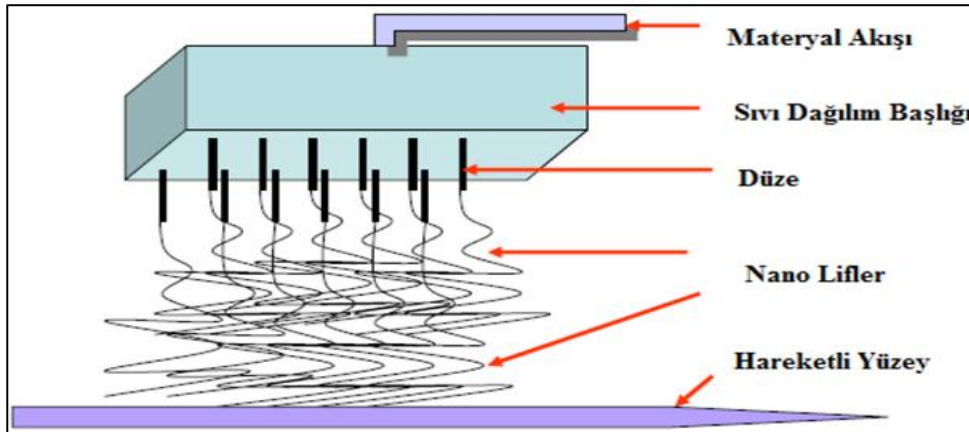
Şekil 1.22. Çoklu besleme üniteli elektro çekim (Yılmaz 2011)



Şekil 1.23. Ekstruder besleme üniteli elektro çekim (Yılmaz 2011)



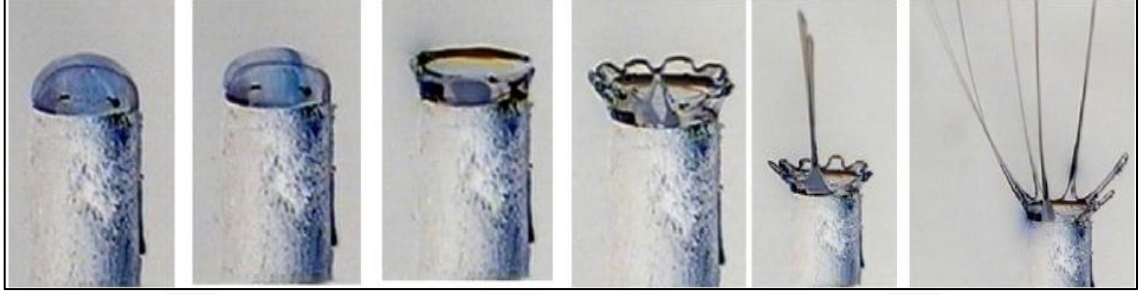
Şekil 1.24. Düzlem içinde veya bir hizada dizilmiş düze kullanılarak oluşturulan besleme ünitesi (Yılmaz 2011)



Şekil 1.25. Elektrohdrodinamik (ESH) Sistem (Yılmaz 2011)

İğneler üretimi kısıtlamakla beraber uçların sürekli tıkanması, temizleme zorluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar hem üretimi arttırmak hemde

diğer sorunların çözülmesi açısından farklı besleme sistemleri geliştirmişlerdir. Bu sistemler iğneli sistemlere göre nispeten daha az üniform yapıda lifler, homojen lif dağılımı olmayan yüzey oluşumu, üretimin tekrarlanabilirliğinin zor olması ve fazla miktarda telef polimer çözeltisi/eriyiği gibi dezavantajlara sahiptir. Bunlardan bazıları Şekil 1.26-27’de verilmiştir (Yılmaz 2011; Yıldırım 2016).



Şekil 1.26. Çubuk metodu (Yılmaz 2011)



Şekil 1.27. Silindirik elektro çekim cihazı (Yılmaz 2011)

1.4.8.1. Elektro çekim üretim yöntemlerine etki eden faktörler

Elektro çekim ile üretilen liflerin çapı, morfolojisi, konumlaması, dağılımı gibi özellikleri sağlayabilmesi için süreç parametrelerinin iyi bilinmesi gerekir. Fakat sürece etki eden çok sayıda parametre olduğundan proses kontrolü zordur. İstenen özellikleri sağlayabilmek için kontrollü bir elektro çekim işlemi gerçekleştirilmelidir. Elektro çekim sürecine etki eden parametreler başlıca üç bölümde ele alınabilir. Sırasıyla çözelti parametreleri, proses parametreleri ve ortam parametreleridir. Çözelti parametreleri polimer çözeltisinin özelliğiyle alakalıdır (Tablo 1. 3) (Selbes, 2013; Gündüz, 2014; Yıldırım, 2016).

Tablo 1.6. Elektro çekim prosesine etki eden parametreler (Gündüz, 2014;Yıldırım, 2016)

ÇÖZELTİ PARAMETRELERİ	PROSES PARAMETRELERİ	ORTAM PARAMETRELERİ
Molekül ağırlığı ve viskozite	Uygulanan voltaj	Rutubet
Yüzey gerilimi	Çözelti besleme hızı	Atmosfer tipi
Elektrik iletkenliği	Toplayıcı tipi	
	Düze çapı	
	Toplayıcı-düze mesafesi	

1.4.8.1.1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler

Polimer çözeltisinin özellikleri elektrospinning prosesi ve lif morfolojisinde en belirleyici özelliğe sahiptir. Yüzey gerilimi nanolif uzunluğu boyunca boncuk yapısının oluşumunda etkilidir. Çözeltinin viskozitesi ve elektriksel özellikleri çözeltinin uzama derecesini belirleyen özelliklerdir. Bununda elde edilecek lif çapı üzerinde etkisi vardır (Gündüz, 2014).

Çözelti viskozitesini etkileyen faktörlerden biri polimerin molekül ağırlığıdır. Aynı polimerin farklı molekül ağırlığındaki numuneleri çözüldüğünde genel anlamda, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerden üretilen çözelti, düşük molekül ağırlığına sahip çözeltisinden daha yüksek viskoziteye sahiptir. Yani polimerin molekül ağırlığı arttıkça, çözeltinin viskozitesi de artar (Ramakrishna ve ark., 2005; Yıldırım, 2016)

Çözeltinin viskozitesine etkili olan diğer bir önemli etken ise polimer konsantrasyonudur. Molekül ağırlığının artırılmasına benzer olarak, konsantrasyonun yükselmesi de polimer zincir karmaşık yapısının artmasına ve böylece elektro çekim sırasında jet sürekliliğinin sağlanmasına sebep olur (Ramakrishna ve ark., 2005). Konsantrasyondaki artışla, elde edilen nanoliflerdeki boncuklaşma azalırken boncuk şekilleri de küresel formdan yassı halini alırlar (Kozanoğlu, 2006). Yüksek akışkanlığının diğer bir etkisi de küçük toplanma alanıdır. Bu durumda jetin izlediği yol azalır, oluşan lifler daha küçük bir yüzeye yayılır. Artan akışkanlık, jetin whipping kararsızlığını önleyebilir. Bu durumda da jetin izlediği yolun azalmasıyla, çözeltinin daha az uzamasına ve daha büyük çaplarda lifler oluşmasına sebep olur (Ramakrishna ve ark., 2005; Selbes, 2013; Yıldırım, 2014).

Düzgün nanoliflerin oluşumunu sağlamak için elektro çekim çözeltisine düşük yüzey gerilimine sahip etanol gibi çözücüler ilave edilebilmektedir. Yüzey gerilimini düşürmenin diğer bir yoluda çözeltiye yüzey aktif madde ilave etmekle

gerçekleştirilebilmektedir. Yüzey aktif madde ilavesi ile daha homojen lifler üretilebilir. Çözeltiye, ince toz halinde, çözünmeyen bir yüzey aktif madde ilave edildiğinde dahi, lif morfolojisi geliştirilir (Ramakrishna ve ark., 2005; Selbes, 2013; Yıldırım, 2014)

Elektrospinning işlemi sırasında jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeni ile jet üzerinde uzama oluşur. Eğer çözelti iletkenliği arttırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için çözeltiye tuz ilave edilir. Böylece jetin üzerinde meydana gelen gerilme ve uzama arttırılmış olur. Bu olay aynı zamanda boncuklaşmayı da engeller. Çözelti iletkenliğinin artması ise daha düşük voltajlarda lif elde edilmesine olanak tanır (Paipitak ve ark., 2011; Gündüz, 2014).

Elektrik iletkenliği her ne kadar elektro çekim süreci için avantaj sağlasa da belirli bir sınırdan sonra prosesi zorlaştıran hatta imkânsız kılan bir etkiye sahiptir. Elektro çekim işleminde çok yüksek çözelti iletkenliği değerlerinde düze ucundaki damlacıkta bulunan yükleri korumak oldukça zordur. Bu durum koni oluşmasını etkilemektedir. Çözelti iletkenliği arttıkça klasik jet ve koni modeli değişir ve yerine çoklu-jet meydana gelebilmektedir. Bu sebeple iletkenliği çok yüksek olan çözeltilerle çalışırken jet ve koni oluşumu görülmeyebilir (Üstündağ ve Karaca, 2009; Selbes, 2013; Yıldırım, 2016).

Elektrospinning sürecine dielektrik sabitinin de büyük bir etkisi olmaktadır. Çözeltinin dielektrik sabitinin yüksek olması boncuklaşmayı engellerken daha düşük çaplı lif meydana gelmesini sağlar (Paipitak ve ark., 2011; Gündüz 2014).

1.4.8.1.2. Elektro çekim prosesinden kaynaklanan parametreler

Elektro çekim sürecini etkileyen proses parametreleri, çözelti özelliğini etkileyen ikinci önemli parametre konusudur. Proses parametreleri çözelti besleme, uygulanan voltaj, hızı, çözelti sıcaklığı, düze çapı, toplayıcı tipi, ve düze-toplayıcı arası mesafedir (Selbes, 2013; Yıldırım, 2016).

Uygulanan voltaj, polimer çözeltisi ya da eriyiğinin sahip olduğu yüzey gerilimini karşılayabilecek büyüklükte ise, elektrot bağlı olan iğne ucunda yarı-kararlı, düz ve elektrik yüklü bir jet oluşur (Zong ve ark. 2002; Gündüz, 2014).

Voltaj arttıkça jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması ile elde edilen lif çapı küçülür ve genel anlamda boncuk oluşumu azalır (Ramakrishna ve ark., 2005). Ancak çok yüksek voltajlarda Taylor konisinin iğne içerisine geri çekilmesi ile jet kararsızlığında artma görülebilir ve bunun bir sonucu olarak da boncuklaşma görülebilir

(Deitzel ve ark., 2001). Belirli bir seviyeye kadar voltaj artışı ile boncuk oluşumu azalırken boncuk şekilleri küresel halden yassı hale gelirler. Ancak voltajın daha fazla artması ile boncuklar tekrar küresel halini alır. Yani uygulanan voltajın da bir üst sınırı olmalıdır (Selbes, 2013; Yıldırım, 2016).

Besleme hızı, elektro çekim için kullanılabilir çözelti miktarını anlamlı kılar. Taylor konisini kararlı halde olması için belirli bir gerilme ve besleme hızı olmalıdır. Besleme hızı arttığında, düzeden çekilen çözeltinin hacmi arttığından lif çapında ya da boncuk boyutlarında artış gerçekleşir. Ancak, yüksek besleme hızına bağlı olarak lif çapındaki artışın da bir limiti vardır (Ramakrishna ve ark., 2005; Selbes, 2013; Yıldırım, 2016).

Çözelti sıcaklığı, hem buharlaşma hızının artmasında, hem de çözelti viskozitesinin azalmasında etkilidir. Düşük viskozitelerde coulomb kuvvetleri, çözelti jeti üzerinde daha fazla gerilme kuvveti oluşturacağından daha düzgün ve ince lifler üretmek mümkün olacaktır. Ayrıca, çözelti sıcaklığının artmasıyla polimer moleküllerinin hareketliliği arttığından coulomb kuvvetlerinin çözelti jeti üzerindeki çekim etkisi daha fazla olmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005; Yıldırım, 2016).

Çözeltinin çekim bölgesine beslendiği düze, iğne olarak isimlendirilen kılcal boruların iç çapı, elektro çekim süreci üzerinde bir etkiye sahiptir. Düze çapının düşük olması daha ince liflerin oluşmasını sağlar. Düzenin iç çapı küçüldükçe uç kısmında oluşan damlacık daha küçük çapta olacağından damlacığın yüzey gerilimi artar. Bu durumda aynı miktarda voltaj altında jetin başlayabilmesi için daha fazla coulomb itme kuvvetine ihtiyaç vardır ve jetin ivmesi düşer. Dolayısıyla jetin toplayıcıya ulaşmadan önce havada ilerlediği ve gerildiği süre artacağından daha ince lifler oluşur. Ancak çok küçük düze çapları çözeltinin püskürtülmesini zorlaştırarak tıkanmalara sebep olarak ve boncuk oluşumunu artırmaktadır (Selbes, 2013; Yıldırım, 2016).

Elektro çekim prosesinde genellikle iletken malzemelerden toplayıcı olarak kullanılır. Alüminyum folyo ise en fazla kullanılan iletken malzemedir. İletken malzemeler sayesinde kararlı bir potansiyel fark sağlanır. İletken toplayıcı fiber oluşumunu hızlandırır. İletken olmayan toplayıcılarda yükün hızlı toplanması sebebi ile, iletken malzemelere oranla daha az fiber toplanır ve daha az kaplanma gerçekleşir. Gözenekli toplayıcı kullanılması da fiber özelliklerini tetikler. Döner silindirler, yönlenmiş fiberler üretmek için kullanılabilir ve bunlar çözücünün buharlaşması için daha fazla zaman tanır (Göktaş, 2008; Gündüz, 2014).

Polimer jetinin toplayıcıya gelene kadar havada geçirdiği uçuş süresi ve elektrik alan kuvveti, elektro çekim sürecini ve oluşan lifleri etkileyen sebeplerdir. Düze ile toplayıcı arasındaki mesafe değiştirilerek hem uçuş zamanını hem elektrik alan kuvveti değiştirilmiş olur. Ayrıca, toplayıcı ile düze arasındaki mesafe azaltıldığında elektrik alan kuvveti artacak ve dolayısıyla jet hızı artacaktır. Böylece, polimer jeti toplayıcıya daha erken sürede ulaşacaktır. Serbest nanolif meydana gelmesi için jetin uçuş zamanı, çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzun olmalıdır. Mesafe oldukça kısaldığında bu süre azalacak, çözücünün tamamı buharlaşmadığı için liflerin temas noktalarında yapışmalar görülecektir (Ramakrishna ve ark., 2005; Yıldırım, 2016).

1.4.8.1.3. Çalışma ortamından kaynaklanan parametreler

Polimer jetinin bulunduğu ortamın nemliliği, atmosfer tipi ve basıncı, liflerin yapısı üzerinde etkili faktörlerdir. Ortamın yüksek rutubeti, özellikle uçucu bir çözücü ile hazırlanan çözeltilerin elektro çekimden elde edilen liflerin morfolojisi üzerinde etkilidir.

Elektro çekim işleminin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı artırıldığında, polimer çözeltilisinin akışkanlığında düşüş gerçekleşir. Bu durum genel bilgi itibarıyla lif çapında incelme olabilir. (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Zığal, 2012; Gündüz, 2014).

Elektro çekimin gerçekleştiği ortamdaki havanın durumu da önemlidir. Çünkü bazı gazlar yüksek elektrik alan altında farklı tavırlar sergilerler. Örneğin helyum gazı, elektrik alanını bozar, elektro çekime engel olur. Ortamdaki hava basıncının azalması ile damla dışarıya doğru kolayca akacağından kararlı bir elektro çekim yapılamaz. Çok düşük basınçlarda damlacıkta kabarcıklar oluşur, diğer yandan hava yetersizliğinden dolayı elektrik arkı olabilir (Ramakrishna ve ark., 2005; Selbes, 2013; Yıldırım, 2016)

Bağıl nemin artışı ilk bölümde lif yüzeyi üzerinde gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Ancak ortam, bağıl nem miktarının polimer çözeltilisinin tamamen kurummasına izin vermeyecek seviyede fazla olması durumunda toplayıcı yüzeye varana kadar yapılar birbirlerine dolaşmış durumda kururlar veya ıslak halde toplayıcı plakaya varan lif yapıları birbirlerine plaka üzerinde iken yapışırlar.(Subbiah ve ark., 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Bağıl nem artışının bir diğer etkisi ise polimer jet yüzeyindeki elektrostatik yüklenmeyi azaltmasından dolayı yapıdaki gerilmeyi azaltması ve bunun sonucunda lif çapının artmasıdır (Zığal, 2012; Gündüz, 2016).

1.4.8.2. Elektro çekim üretim yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm önerileri

Elektro çekim cihazı farklı kısımları içeren disiplinler arası bir yöntemdir. Bu sebeple cihaz üzerinde çalışılırken karşılaşılan problemler ve çözüm yolları tüm yönleriyle düşünülmelidir. Tablo 1. 7’de elektro çekim cihazında karşılaşılan problemler, sebepleri ve çözüm önerileri verilmiştir. Burada verilen bilgilerin bir kısmı elektro çekim sürecini etkileyen parametreler bölümünden toparlanmış, (Kırıştı, 2010; Selbes, 2013) ve bir kısmı deneysel çalışmalar esnasında belirlenen verilerden elde edilmiştir (Yıldırım, 2016).

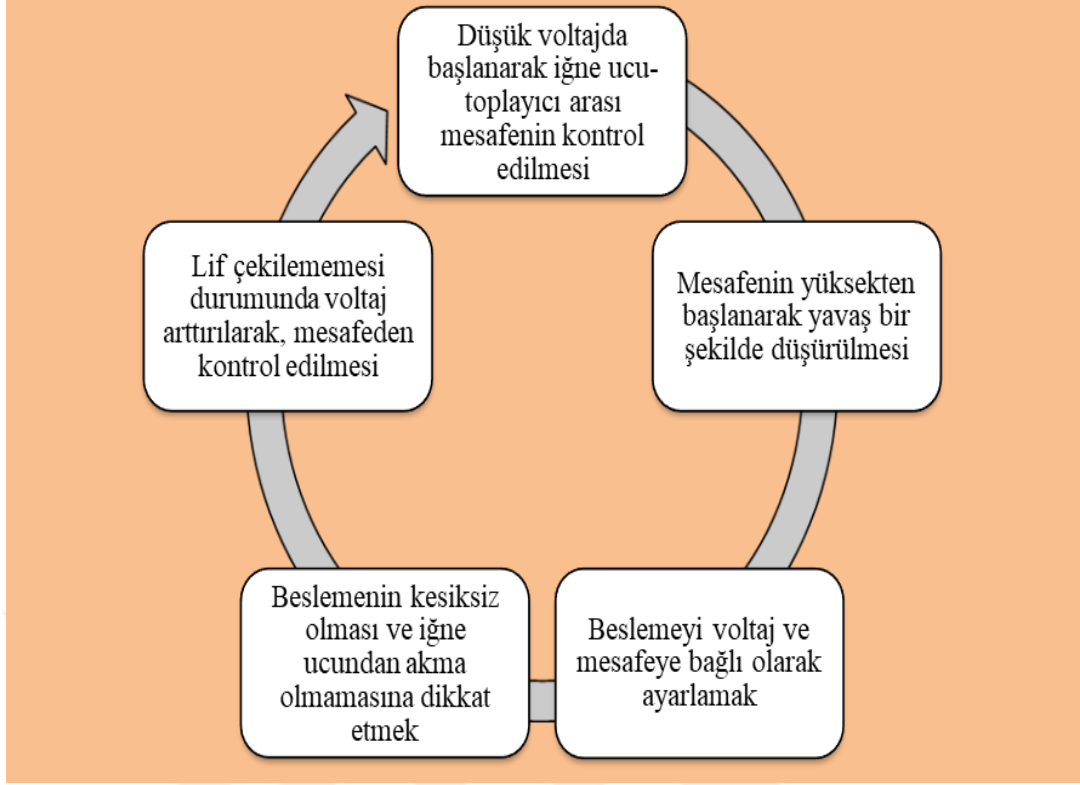
Tablo 1.7. Elektro çekim cihazında karşılaşılan problemler, sebepleri, çözüm önerileri

KARŞILAŞILAN PROBLEMLER	SEBEPLERİ	ÇÖZÜM ÖNERİLERİ
Boncuklaşmanın artması	Çözelti konsantrasyonunun fazla olması	Konsantrasyon düşürülmelidir, çözelti sıcaklığı düşürülmelidir
	Jetin kesikli beslemesi	Konsantrasyon arttırılmalıdır
	Yüksek molekül ağırlığı polimer kullanımı	Düşük molekül ağırlıklı polimer kullanılmalıdır
	Çözelti iletkenliğinin düşük olması	Çözelti iletkenliği arttırılmalıdır
	Düşük voltaj	Voltaj arttırılmalıdır
	Çok yüksek voltaj	Voltaj düşürülmelidir
Lif çaplarının büyük olması	Yüksek konsantrasyon	Konsantrasyon düşürülmelidir
	Yüksek voltaj kullanımı	Voltaj düşürülmelidir

	Yüzey aktif madde kullanımı	Küçük lif çapı için daha yüzey aktif madde kullanılmalı
	Düşük çözelti iletkenliği	Çözelti iletkenliği artırılmalıdır
	Yüksek besleme hızı	Besleme hızı düşürülmelidir
	Düze-iğne çapının büyük olması	Küçük çaplı düze-iğne kullanılmalıdır
	İğne ucu-toplayıcı arası mesafenin düşük olması	Mesafe artırılmalıdır.
	Ortamda ki bağıl nemin fazla olması	Ortamda ki bağıl nem düşürülmelidir
Düze ucunda çözeltinin kuruması	Düşük besleme hızı	Besleme hızı artırılmalıdır
	Yüksek konsantrasyon	Konsantrasyon düşürülmelidir
Küçük toplama alanı	İğne ucu-toplayıcı arası mesafenin düşük olması	Mesafe artırılmalıdır
	Çözelti iletkenliğinin düşük olması	Çözelti iletkenliği arttırılmalıdır
Düzgün olmayan nanolif oluşumu	Küçük çaplı düze kullanımı	Büyük çaplı düze kullanılmalıdır
	Yüksek yüzey gerilimi	Düşük yüzey gerilimine sahip yüzey aktif madde veya etanol kullanılabilir

<i>Lif yerine zerrecik oluşumu</i>	İğne ucu-toplayıcı arası mesafenin çok düşük olması	Mesafe arttırılmalıdır
<i>Taylor konisi oluşmadan jet oluşumu</i>	Düşük konsantrasyon	Konsantrasyon arttırılmalıdır
<i>Taylor konisi yerine çoklu jet oluşumu</i>	Çözelti iletkenliğinin yüksek olması	Çözelti iletkenliği düşürülmelidir
<i>İkincil jet oluşumu</i>	Yüksek Voltaj	Voltaj düşürülmelidir
<i>Boncuk büyüklüğünün artması</i>	Yüksek besleme hızı	Besleme hızı düşürülmelidir
<i>Jetin kesikli beslemesi</i>	Düşük konsantrasyon	Konsantrasyon arttırılmalıdır

Verilen bilgiler karşılaşılan problemin çözüm önerisi olarak, kritik değerin altında veya üstünde olmasına göre değişebilmektedir. Elektro çekim cihazında çalışırken tavsiye edilen parametre değişim sırası Şekil 1.28’da verilmiştir.



Şekil 1.28. Elektro çekim cihazında tavsiye edilen parametre değişim döngüsü (Yıldırım, 2016)

Elektro çekim cihazında lif çekimi sırasında dikkat edilecek bir diğer husus da lifin oluşup oluşmamasıdır. Çekim olabilir ancak lif oluşmayabilir. Bu durumda elde edilen yüzeylerin SEM görüntülerine bakılarak oluşan yüzeyde nanolif olup olmadığı anlaşılabilir (Yıldırım, 2016).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bor bileşikleri ve yanmazlık ile yapılan literatür çalışması;

Kalın (2008), tarafından alfa-x adlı yanmayı geciktirici bir kimyasala borlu bileşikler eklenerek kumaşların güç tutuşurluk özelliğinin artırılması amaçlanmıştır. Borik asit, boraks ve çinko borat gibi bileşikler, alfa-x adlı kimyasal ile alfa-x oranı sabit (%50) olarak farklı oranda (%5, %7,5 ve %10) karıştırılarak çözeltiler hazırlanıp, % 100 pamuklu kumaşa pad batch yöntemiyle emdirilerek apre uygulanmıştır. Ayrıca % 100 lük alfa-x ve %50 lik alfa-x karışımları da hazırlanarak on bir farklı çalışma hazırlanmıştır. Kimyasalların kumaşa apresi numune pad makinesinde yapılmıştır. Numunelerin güç tutuşurluğu yakma testlerinden yüzey tutuşturma yöntemiyle incelenmiştir. Çalışma sonucunda borlu bileşiklerin, kumaşların güç tutuşurluk özelliğini arttırmakta olduğunu ve en etkili sonucun ise en az yanma ile % 7.5 boraks % 50 alfa-x çözeltisinde olduğu gözlenmiştir.

Doğan ve Bayramlı (2009), polipropilen-nanokil-amonyum fosfat ve pentaeritrolden oluşan sisteme alev geciktiricilik özelliği kazandırmak için çinko borat, bor silikon içeren oligomer ve borfosfat olmak üzere üç farklı bileşik kullanmışlardır. Polipropilen kompozitlerin yanma/termal davranışları LOI, UL-94 standardı, TGA ve konik kalorimetre kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, kütlece %20'lik olarak kompozit yapıya ilave edilen bileşen, kül oluşumunu artırarak alev geciktiricilik özelliğini iyileştirmiştir.. Yaklaşık %3'lük oranda bor bileşikleri de sinerjik etki göstermiştir. LOI ve UL-94 testlerine göre en yüksek verim çinko borat (%3) içeren kompozitlerden elde edilirken, borfosfat içeren numune ise 26,5 LOI değeri ile en yüksek LOI değeri elde edilmiştir.

Doğan ve ark (2009), poliamid-6 (PA-6) matriksindeki Melamin Siyanürat'ın alev geciktiriciliğini geliştirmek için çinko borat, bor silikon içeren oligomer ve borfosfat olmak üzere üç farklı bileşik kullanmışlardır. Limit oksijen indeksi (LOI), UL-94 standardı, TGA, FTIR, DSC ve SEM ile yanma ve termal bozunma davranışlarını incelemişlerdir. Borlu bileşiklerin her üçü de metal siyanürat ile sinerjik etki göstermemiştir, yalnızca borfosfat yüksek miktarda kullanıldığında, erirken oluşan damla miktarını artırarak kıyaslanabilir LOI değerleri olduğunu göstermiştir. Çinko borat ve bor silikon incelendiğinde kül oluşumu, damla miktarını ve melaminin süblimleşmesini azaltmış ve düşük LOI değerlerine neden olduğunu belirlemişlerdir. Bor bileşiklerinin ilave edilmesi alev

geciktiriciliği fiziksel anlamda etkilediğini ve TGA analizinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ise bor bileşikleri Melamin siyanürat – Poliamid-6’dan oluşan materyalin bozunma sıcaklığını düşürdüğünü, düşük sıcaklıklarda bile Melamin Siyanürat’ın bozunma sıcaklığını negatif anlamda etki ettiğini ifade etmişlerdir.

Huang ve ark. (2009), B_4C ya da B_2O_3 ’e göre daha düşük maliyet, daha az enerji tüketimi ve daha saf ürün elde edebilme imkanı olmasından dolayı CaB_6 üretiminde bor ve kalsiyum kaynağı olarak bir hekzaborat türü olan Nobleit’in seçilmiştir. Çalışmada H_3BO_3 , $Ca(OH)_2$ ve H_2O ’nun $120^\circ C$ ’de 3 saatlik reaksiyonu sonucunda Nobleit türü kalsiyum borat üretilmiştir. DSC, titrimetrik analizler ile $\%B_2O_3$ ve $\% CaO$ miktarları ve ısıl kararlılık değerleri tespit edilmiştir.

Yılmaz (2009), tez çalışmasında Sodyum Bor Hidrür’ün tekstil terbiyesi alanında kullanım olanaklarının araştırılmıştır. Sodyum bor hidrürün tekstil terbiyesinde güvenli ve yüksek performanslı bir bileşik olduğunu, yapılan test ve analizler sonucu haslıkların yüksek ve üründe kimyasal hasarın düşük olduğunu ortaya belirtmiştir.

Baltacı (2010), çalışmasında çinko borat sentezlemiş ve bunları diğer alev geciktirici katkı maddeleriyle birlikte poli(etilen teraftalat) (PET) esaslı kompozitlerde kullanmayı amaçlamıştır. Çalışmanın ilk kısmında, çinko oksit ve borik asidin reaksiyonu sonucunda mikron altı boyutta çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) sentezlenmiştir. Sentezlenen çinko boratlar XRD, SEM ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmiş ve ticari çinko boratla, Firebrake karşılaştırılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise çift vidalı ekstrüder cihazlarıyla, sentezlenen çinko boratları içeren PET esaslı kompozitler kalıplanmıştır. Ayrıca bor fosfat (BP) ve trifenilfosfat (TPP) gibi sinerjist malzemeler hazırlık aşamasında kullanılmıştır. Kompozit malzemelere, LOI, çekme gerilimi, kopma anında uzama, elastik modülü, ve darbe dayanımı gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. LOI ve darbe dayanımı test sonuçlarına göre, 2PSMA05/3BP ve 2PSMA1/3BP, saf PET ile modifiye edilmiş çinko borat içeren kompozitler karşılaştırma yapıldığında daha yüksek darbe dayanımı ve LOI değerlerine sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Doğan ve ark. (2010), çalışmalarında bor silikon içeren oligomer, çinko borat, lantan borat ve borfosfat olmak üzere dört farklı bor bileşiği kullanılarak polifosfat, polipropilen ve pentaeritriolden oluşan sistemin alev geciktiricilik özelliğini incelemişlerdir. Polipropilen kompozitler, LOI, TGA, UL-94 standardı ve konik kalorimetre testleri yapılarak ölçülmüştür. %20 oranında katılan kompozitte, kül

oluşumu artmış ve alev geciktiriciliği iyileştirmiştir. UL-94 ve LOI testlerine göre, bor bileşikleri % 1'lik ilave edildiğinde sinerjik etki gösterdiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, ilave edilen borlu bileşik miktarının artması ile kül oluşumu artmış ancak alev geciktirici etkisinin azaldığı tespit edilmiştir.

Durgun (2010), tez çalışmasında sentetik kalsiyum borat bileşiklerinin karakterizasyonları ve alev geciktirici etkilerinin incelenmesi amacıyla literatürde tespit edilen yaş metot prensibine göre çeşitli parametrelerinin (kalsiyum oksit kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, bor oksit miktarı, su miktarı gibi) değiştirilmesiyle hidratlı kalsiyum boratların sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler TGA, DTA, XRD, Raman, FTIR ve titrimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra nihai ürün oluşturacak şekilde boya, plastik ve sünger sentezi gerçekleştirilmiştir. Nobleit ve diğer kalsiyum borat katkılı ve katkısız malzemelerde LOI değerleri tespit edilmiş ve bunlar hem kendi aralarında hem de çinko boratın değerleriyle kıyaslanmıştır.

Gemci ve Gülşen (2010), polyester esaslı perdelik kumaşa çektirme yöntemi ile dispers boyama işlemi uygulanmıştır. Boyama suyu içerisine boraks dekahidrat ve borik asit kimyasalları farklı oranlarda ilave edilmiş ve boyama işlemi, HT boyama makinesinde yapılmıştır. Boyanan numuneler etüvde 120°C sıcaklıkta kurutulmuş ve daha sonra dikey yanma, ışığa ve yıkamaya karşı renk haslığı, spektrofotometre ile renk ölçümü testleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, en fazla güç tutuşurluk özelliği 30 g/lt borik asit, en az renk farkı 20 g/lt borik asit, en fazla renk farkı ise 10 g/lt borik asit ile muamele edilen numunelerde gözlenmiştir. Işığa ve yıkamaya karşı renk haslığı değerlerinde ise dikkate değer bir farka rastlanmamıştır.

Hwang ve ark. (2010), çalışmalarında elektro çekim yöntemi ile bor nitrür nanopartikülleri içeren poli (vinil alkol) (PVA) nanolifleri elde edilmiş ve BN / PVA nanolif yüzeyler bir argon atmosferi altında 1,000 ° C'de 5 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bor nitrür katkılı PVA nanolif yüzeyler, yüzey gerilim potansiyeli (ELS 8000), SEM, FE-SEM, XRD, TEM, SAED, TGA ve UV visible analizleri yapılarak nanolif ürünler karakterize edilmiştir.

Seçkin ve Köytepe (2010), çalışmalarında boraks ve polyimid materyallerini, N-metil-2-prolidon çözücüsü kullanarak polyimid-boraks kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen polyimid-boraks kompozit filmleri (PI-BX) X-Ray, SEM ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Boraks içeren kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları referans

polimere göre daha yüksek çıkmıştır. Yanmazlık değerleri konik kalorimetre testine göre boraksın, kütle kaybını ve ısısal salınım değerini önemli ölçüde düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2010), çalışmalarında, borik asit ile eriyik polimerik reçineyi (Novalak tipi) formaldehit ile asit katalizörlüğünde kürleme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bor içeren fenolik fiber yapıları sentezlemişlerdir. Yapıda yeni B-O bağları tespit edilmiş, metilen köprülerinin karbonile dönüştüğü ve ürüne ısısal kararlılık sağladığı belirtilmiştir.

Akyurt (2011), çalışmasında boyalı kumaşların soldurulması amacıyla sodyum bor hidrürün kullanım şartları araştırılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda SBH bileşiğinin Remazol Turquoise G133 ve Remazol Br Blue R Special boyarmaddelerinde ise TUDO ve hidrosülfite ile yaklaşık sonuçlar verdiği; Remazol Br Blue BB boyarmaddesinde TUDO ve sodyum hidrosülfite göre daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur.

Doğan (2011), çalışmasında bor katkılı bileşikler içeren güç tutuşur poliamid-6 (PA-6) ve polipropilen (PP) kompozit yapıların ve liflerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bor silikon içeren oligomer (BSi), borfosfat (BPO₄), çinkoborat (ZnB), metal doplanmış BPO₄ ve lantan borat (LaB) bileşiklerinin geleneksel güç tutuşurluk maddeleriyle yanmazlık üzerine sinerjik etkileri incelenmiştir. UL-94, LOI, DSC, TGA, FTIR ve konik kalorimetre testleri kompozitlerin termal ve güç tutuşurluk özelliklerini incelemek için uygulanmıştır. Çalışmada, bor katkılı bileşikler ve kil, oluşan kül tabakasının koruyucu etkisini artırarak ve/veya külleşme miktarını artırarak kondens faz üzerinden etki göstererek, fosfor esaslı güç tutuşurluk maddeleri ile sinerjik etki göstermiştir. Çalışmada lif numunelerinin Karakterizasyonu ise erime akış indeksi ölçümleri (MFI), mekanik test, DSC, TGA, SEM and Mikro Yanma Kalorimetre (MCC) testleri ile yapılmıştır. Lif numunelerinin sonuçlarına göre, BPO₄ ilavesi saf PA-6 ve PP liflerinin maksimum ısısal salınım değerini (PHRR) düşürmüştür. PA-6'daki düşüş miktarı külleşme yeteneğinden dolayı PP'e göre daha yüksek olmuştur. Borlu bileşikler ve kilin fosfor esaslı güç tutuşurluk maddeleriyle kullanılması, maksimum PHRR ve toplam ısısal yayılma (THR) değerlerinin daha da düşmesine ve külleşme miktarının artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Çakal ve ark. (2011), çalışmalarında güç tutuşurluk çözültisi üç farklı bor bileşiği ile fosfor bileşiği ve üre bazlı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanmıştır. Pamuklu kumaşlar

öncelikle güç tutuşurluk çözeltisi ile muamele edilmiş ve daha sonra yıkanmıştır. Yıkama öncesi ve sonrası kumaşlara TGA, SEM/EDX ve LOI analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonuçları, çözelti uygulanan ve 5 kez yıkanmış olan kumaşların LOI>45 değeri ile alev almadığını belirtmişlerdir. Kumaşlar arasında en yüksek LOI değerine sahip çözelti parametreleri, %15'lik fosfor bileşiği çözeltisi, %1 boraks pentahidrat ve %12 bağlayıcı uygulandığında elde edilmiştir. Yıkama sonrası borun kumaşın yapısında %98'in üzerinde kaldığı tespit edilmiştir.

Kabasakal (2011), çalışmalarında pamuk ve polyester esaslı kumaşlara borik asit ve yanmayı geciktirici alfa x maddesini 3 değişik oranda (alfa x %20, %10, %5, borik asit sabit %10) emdirme, çektirme ve baskı metotları ile uygulamıştır. Ayrıca %100 alfa-x'li ve borik asit numuneler hazırlanmıştır. Kumaşların alev dayanımı davranışı, Amerikan test standardı NFPA 701'e göre test edilmiş ve çalışmanın sonucu; Polyester kumaşlar için kimyasal olarak en iyi sonucun %10 - %20 borik asit/alfa-x yüzdeleri kimyasalları içeren numuneler olduğu belirtilmiştir. Yöntem olarak ise çektirme, emdirme ve baskı yöntemleri arasında kayda değer bir farkın görülmediği ifade edilmiştir. Farklı kimyasalların farklı yöntem ve farklı yıkamalarda etkisinin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan 3'lü interaksiyon sonucunda ise en iyi sonucun %10 - %20 borik asit/alfa-x kimyasallarının emdirme-yıkanmamış numunelerde en düşük sonucun ise %10 - %5 borik asit/alfa-x kimyasallarının çektirme-yıkanmış ve %10 - %5 borik asit/alfa-x baskı-yıkanmış numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Pamuklu kumaşlarda en iyi sonucun %10 - %5 borik asit/alfa-x ve %100 alfa-x kimyasallarının uygulandığı numuneler olduğu tespit edilmiştir. Yöntem olarak ise en iyi alev geciktirme etkisini, çektirme yönteminin olduğunu ifade etmişlerdir.

Ömeroğulları ve Kut (2012), yaptıkları literatür çalışmasında tekstil materyallerinin yanma davranışlarına, güç tutuşurluk sağlamak için kullanılan eski ve yeni yöntemlere, güç tutuşur maddeler ile onların etki mekanizmalarına, toksik etkilerine, test ve analiz yöntemlerine ve son yıllarda bu konu üzerinde yapılan araştırmalara yer vermişlerdir.

Afacan (2013) çalışmasında, çinko borat (ZnB), boron fosfat (BPO₄), lantan borat (LaB) ve borosilikat (BSi) gibi boron bileşiklerinin poliamid 6 (PA6) ve polipropilen (PP) eklenmesiyle elde edilen kompozitlerinin ısıl bozunma karakterlerine etkisini, Direkt Piroliz Kütle Spektrometresi tekniği ile incelemiştir. PA6 kompozitleri, organik olarak modifiye edilmiş killi veya kilsiz alüminyum dietilfosfinat (AlPi) gibi fosfor içeren yahut

melamin (Me) veya melamin siyanürat (MC) gibi azot içeren alev geciktiriciler içermektedir. PP kompozitleri ise organik olarak modifiye edilmiş kil ihtiva eden veya etmeyen kabaran alev geciktiricileri (IFR) ve maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) bileşikler içermektedir. Çalışma sonuçlarında, boron bileşiklerinin varlığının, Me ile MC salınımında ve PA6'nın ısı bozunma ürünlerinde belirgin değişiklikler olduğu, AlPi varlığında ise belirgin ölçüde polimerin ısı kararlılığının azaldığı ifade edilmiştir. Organik olarak modifiye edilmiş kil veya boron bileşiklerinin eklenmesi ile PA6/AlPi kompozitinin ısı kararlılığını geliştirdiğini savunmuşlardır. Boron içeren bileşiklerin IFR içeren PP'ye eklenmesi sonucunda ise, PP'nin ısı kararlılığını geliştirdiğini; fakat PP'nin ısı bozunma yollarında kayda değer fark olmadığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak, boron katkılı bileşiklerinin (özellikle ZnB) eklenmesi, kompozitin ısı kararlılığını olumlu olarak etkilediğini ifade etmişlerdir.

Bilgiç ve Dayık (2013), çalışmalarında bor mineraline ait avantajlar ortaya koyulmaya çalışılmış, üretim yöntemlerinde ekolojik değerlere verilen önemin de giderek arttığı düşünülerek, tekstil sektöründe, borun insan ve çevre üzerindeki etkilerine dair hazırlanan bir literatür çalışmasıdır.

İbibikcan (2013), çalışmasında alüminyum trihidroksit (ATH) ile birlikte üç bor bileşiğinin (bor oksit (BO), borik asidin (BA) ve çinko borat (ZB) iki kablo yalıtım malzemesinin), düşük yoğunluklu polietilen ve etilen vinil asetat ile karışımının alevlenme dayanımına olan etkileri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Numuneler, eriyik halde karıştırma yönteminde laboratuvar boyutlu çift vidalı ekstrüder ile hazırlanmış; basınçlı kalıplama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile şekillendirilmiştir. Numunelere, LOI, UL- 94, dikey yanma testleri ve MLC analizlerinin yanı sıra XRD, SEM, TEM, TGA ve çekme testleri yapılmıştır. Kalıntı analizleri yanmazlık değerlerindeki iyileşmelerin, bor bileşiklerinin hem gaz hem de katı fazdaki ATH' nin fiziksel bariyer mekanizmasına ek katkısından kaynaklandığını ifade etmiştir. Kalıntı analizleri sonucunda, nanokillerin ATH ve ZB'nin alevlenme dayanımı mekanizmalarında güçlü ve tok kül yapısı oluşturduğunu ve böylece bu yapı altında kalan polimer matrisini, ısı ve kütle transferinden korunduğunu belirtmişlerdir.

Kaynak ve Özkaraca (2013), çalışmalarında akrilonitril bütadien stiren için alev geciktirici olarak kullanılan ve brom/antimon trioksit'e ilave olarak üçüncü bir bileşen, çinko boratın kullanılabilirliği üzerine incelemeler yapmışlardır. Belirli oranlardaki çinko

borat ile antimon trioksit yer değiştirildiğinde; kütle kaybı konik kalorimetre, UL-94 ve LOI testleri ile yapılan ölçümlere göre tüm alev geciktiricilik parametrelerinin değişmediğini belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra çinko boratın özellikle yoğunlaşma fazı sırasında kalın ve güçlü bir kül tabakası oluşturarak yanmazlık üzerine etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Ökenek (2013), çalışmasında kalsiyum metaborat, potasyum metaborat ve sodyum tetraborat gibi bazı alkali borat bileşikleri, formülasyon sırasında fiziksel olarak akrilik esaslı boyalara eklenmiş ve bunların boyalar üzerindeki alev geciktiricilik özellikleri ile duman bastırma etkinliklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda, parlaklık ve renk bakımından katkıların olumsuz bir etkisinin olmadığı, kalsiyum metaboratın boya viskozitesini arttırdığı, sodyum tetraboratın ise viskoziteyi düşürdüğü ifade edilmiştir. Diğer bileşikler ise viskoziteyi önemli derecede etkilemediği belirtilmiştir. Sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin, LOI ve duman yoğunluğu testlerinde ise en iyi sonucun olduğu çalışma sonucunda belirtilmiştir.

Xie ve ark. (2013), çalışmalarında pamuklu kumaşı 2,4,6,-tri (2-hidroksi-3-timetil-amonyum) propil-1,3,5,-triazin klorid, borik asit ve nitrojen içeren bileşik ile muamele etmişlerdir. İşlem görmüş pamuklu kumaşa, LOI, FTIR, elementel analiz, SEM analizleri uygulanmıştır. Hazırlanan bileşik ile işlem görmüş kumaşın LOI değeri, artarak 27,5 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, işlem görmüş pamuklu kumaşın beyazlık derecesinde ve mukavemetinde çok az bir düşüş olduğu gözlenmiştir.

Ayar ve ark. (2014), çalışmalarında pamuklu kumaşların LOI değeri %19,39 iken, çinko borat katkılı, silikon esaslı bağlayıcı ile üretilmiş yüksek sıcaklık boyası ile muamele edilen pamuklu kumaş numunesindeki LOI değeri ise %42,43 olarak tespit edilmiştir. sonuç olarak, çok kolay yanabilen pamuklu kumaşların yüksek oksijen konsantrasyonlarında bile yanmazlık özelliği kazandığı ortaya konmuştur.

Demirkurt ve ark. (2014), çalışmalarında radyasyon geçirgenlik, radyasyon önleyicilik ve elektromanyetik girişimin tarihsel gelişimini ve teorilerini, elektromanyetik kalkanlama konusu ile radyasyon önleyicilik konusunu incelemişlerdir. Tubicoat CRO ve Bor karbür bileşikleri kullanılarak kumaş kompozitler hazırlanmıştır. Yansımali oda mantığı minimize edilerek mini bir test düzeneği kurulmuş ve ölçümler bu düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. 1,9 ve 2,9 GHz frekansları arasında yapılan ölçümlerde bor

karbür katkılı kompozit kumaşların, elektromanyetik kalkanlama değerini 10 dB düzeyinin üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir.

Aydın (2015), çalışmasında iki farklı yöntemle çinko floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal yöntem ile çinko florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmış ve farklı oranlarda, farklı sürelerde sentezler gerçekleştirilmiş; üretimler için süre optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Diğer sentez yöntemi olan yaş yöntem ile floroborik asit ve çinko oksit reaktant olarak kullanılmış, reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametrelerinin etkileri ayrı ayrı belirlenmiş ve yine proses optimizasyonu yapılarak en uygun proses tespit edilmiştir. Elde edilen numuneler, FTIR ve BF₄⁻ iyon seçici elektrot, TGA-DTA ve LOI testleri yapılmıştır. Sonuç olarak çinko floroborat bileşiği aplike edilmiş kumaşın LOI analizine göre çok iyi seviyesinde alev geciktirici etki gösterdiği ortaya konulmuştur.

Aydın ve ark. (2016), literatür niteliğindeki çalışmalarında, bor ve bileşiklerinin avantajları, bazı özellikleri ve özellikle alev geciktiriciler üzerine de araştırmalar yapılmıştır. Bu borlu bileşiklerin alev geciktirici/yanmazlık gibi özelliklerinin etkisi anlatılmaya çalışılmıştır.

Poliakrilonitril Vinil Asetat bileşikleri ile yapılan literatür çalışması;

Hirase ve ark., (2003) çalışmalarında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle ürettikleri poliakrilonitrili (PAN) polietilen teraftelat (PET) lifleri ile kaplamışlardır. Üretilen PAN/PET iletken liflerinde poliakrilonitril PAN miktarının ağırlıkça artışında kompozitin iletkenliğinin arttığını ifade etmişlerdir.

Dong ve ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada insitu ile çözelti hazırlanmış ve elektro çekim yöntemi kullanılarak PAN nanolif dış yüzeylerinde yarı iletken nano yapılar (örneğin Ag₂S veya Cu₂S) direkt olarak üretilmiştir. Üretilen ürünler TEM ve FTIR ile analiz edilerek kompozit nanolifler karakterize edilmiştir.

Crook ve ark. (2010), DMF çözeltisi içinde ağırlıkça % 1 – 10 oranında tert-bütül metakrilat, metakrilik asit, vinil benzoik asit, etil metakrilat ve stiren komonomerleri ile akrilonitril kopolimerleri hazırlamışlardır. Çalışmada aynı şartlar altında referans numunesi olarak PAN homopolimerleri de sentezlenmiştir. Bu polimerlerin TGA, DSC ve LOI ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir. Yaptıkları analizler sonucunda akrilik esaslı komonomerlerin, polimerin bozunma başlangıç sıcaklığını, LOI değerini ve % külleşme

oranını önemli ölçüde değiştirdiği ve PAN polimerleri içerisinde kullanılan tüm monomerler, polimerin yanma performansını iyileştirdiği tespit etmişlerdir.

Lee ve ark., (2012), modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezlemesi gerçekleştirip, dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde disperse edilerken poliakrilonitril (PAN) ile karıştırılmıştır. Bu sayede kompozit film elde edilmiştir. DSC sonuçlarına göre GO katkılanmış PAN polimerinin siklizasyon sıcaklığında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Çalışmalarında GO'ı dolgu malzemesi olarak kompozit yapılarda kullanıldığında, GO-PAN kompozit filmlerin elektriksel direnç bakımından anlamlı bir düşüş gözlemlendiğini ifade etmişlerdir.

Wang ve ark., (2013) çalışmalarında elektro çekim işlemi ile poliakrilonitril (PAN)/grafen oksit (GO) kompozit nanolifler hazırlanmıştır. Üretilen PAN ve PAN/GO kompozit liflerin analizleri yapılarak, GO konsantrasyonunun artmasıyla üretilen kompozit PAN/GO nanoliflerin yüzey sürtünme kuvveti ile yapıştırıcı gücünün artmış olduğunu belirtmiştir.

Esenceli N., (2014), çalışmasında yaş çekim lif üretim yöntemi ile üç farklı bor bileşiğini (çinko borat, borik asit ve boraks) poliakrilonitril polimer çözeltisine ilave edilerek lif üretmiştir. Lif çekimi için hazırlanacak çözeltiye % 10 ve % 15 toplam katı maddede oranlarında bor bileşikleri ilave edilmiştir. Deneysel çalışmada, bor bileşikleri tek tek ve sinerjik etkilerini araştırabilmek için ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde PAN/DMF çözeltilerine eklenmiştir. Üretilen liflerin DSC, TGA, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Numuneler içerisinde en yüksek termal dayanımı 85/15 PAN/boraks lifi, en düşük termal dayanımı ise 90/10 PAN/çinko borat lifinin gösterdiği, sinerjik etkileri bakımından incelendiğinde ise 90/10 PAN/(borik asit+çinko borat) lifi en iyi sinerjik etkiyi gösterdiği belirtilmiştir.

Elektro çekim yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalar;

Özdemir Köklü (2012) doktora çalışmasında ki ilk yöntem ile elektro çekim sistemini kullanarak bor isopropoksit, borik asit ve borane 1,2-bis(tert-butylthio)ethane kompleks başlangıç malzemeleri ile nanolif yüzey üretmiştir. Lif üretimi sırasında uygulanan gerilim, çözelti akış hızı ve toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafe gibi elektro çekim parametrelerinin lif yapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. İkinci yöntemde ise, PAN poliakrilonitril/dimetilformamit çözeltisinden) nanolif yüzey, nano kalıp ve karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Alüminyum nitrat/borik asit veya alüminyum katkılı borik

asit başlangıç malzemesi olarak, alumina borat nanofiber üretiminde kullanılmıştır. Çalışma sonucunda birinci yöntemle nanolif yüzey yapısı elde edilememiş, ancak ikinci yöntem ile borkarbür/karbon nanolif yüzey elde edilebilmiştir. Elde edilen yüzeyler DTA, FTIR, XRD, SEM, EDS analizleri ile incelenmiştir.

Selvakumar ve ark. (2012), elektro çekim sistemi ile üretilmiş poliamid/borik asit nano kompozitlerinin uygulanabilirliğini incelemişler ve bu amaçla pamuk yüzeylerin üzeri nanolif ağları ile kaplanmıştır. Poliamid/borik asit nano kompozitlerinin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Borik asit kaplı kumaş sistemleri, yanmazlık testi sonucunda; referans % 100 pamuklu kumaşın alev yayılma süresi bakımından karşılaştırıldığında, ağırlıkça % 0,05 borik asit içeren nanokompozit kaplanmış kumaş %80 lik bir artış göstermiştir. TGA sonuçlarına göre % 0,05 lik borik asit içeren numunenin termal bozunma pik değerleri belirgin bir kayma tespit edilmiş ve külleşme oranında %75’lik artış olduğunu belirlemişlerdir.

Dinç (2013), çalışmasında polivinil alkol ve borik asitin kondenzasyon reaksiyonu ile polivinil borat (PVB) sentezi gerçekleştirilmiş ve fiber yapabilme kabiliyetini artırmak amacıyla polivinil alkol (PVA) ve polimetil metakrilat (PMMA) çözeltileriyle ayrı ayrı karıştırılarak elektro çekim cihazıyla Polivinil borat ve nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde 100-250 nm çap aralığında nanolif içeren homojen ve yüksek gözenekli PVB/PVA nanolifli yüzeyler tespit edilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, polimere ait nanolif yüzeyde bor atomlarının olduğu tespit edildi. TGA sonuçlarına göre; en yüksek bor içeriğine sahip polimer karışımının, termal olarak en kararlı nanolif oluşumu olduğu tespit edilmiştir. SEM analizine göre, ortalama PVB/PMMA nanolif çapının 218 nm’ den 93 nm’ ye düştüğü ve nanolif yüzeyinde boncuksu yapılarının ortaya çıktığı ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. PVB/PMMA nanolif yüzeylerin su ıslatma özelliği yüzey pürüzlülüğünden etkilenmiş ve PVB içeriğindeki artışa paralel olarak su ile yaptığı temas açısı da artış gösterdiği belirtilmiştir.

Erdal (2013), tez çalışmasında oksit termoelektrik madde olarak bilinen sodyum kobaltit ($\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$) ve onun nikel ile bor katkılı türevlerinin elektro çekim üretim yöntemiyle üretilerek, kompozit yapıların termoelektrik ve diğer fiziksel özelliklerini incelemiştir. Çalışmada 5 farklı oranlarda çözelti hazırlanmış olup bu çözeltilerden 4 tanesi elektro çekim yöntemi ile diğeri ise sol-jel metodu ile üretilmiştir. Her iki yöntemle elde

edilen ürünler kalsinasyon işleminden geçirilerek toz halinde termoelektrik nanokompozit seramik malzemeler elde edilmiştir. Numunelerin yapısal analizi SEM, XRD ve FTIR ile termal özellikleri ise DSC, TGA ve DTA ölçümleri ile belirlenmiştir. Soğuk pres yöntemiyle toz halindeki malzemeler pelet haline getirilmiş ve sinterleme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra numunelerin 10-300 K sıcaklıkları arasındaki termoelektrik özellikleri (elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı, termoelektrik kalite faktörü, ısı iletkenlik) Lot-Oriel PPMS sistemi ile ölçülmüştür. Sonuç olarak, üretim yönteminin ve Ni, B ilavesinin sodyum kobaltitin termoelektrik özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

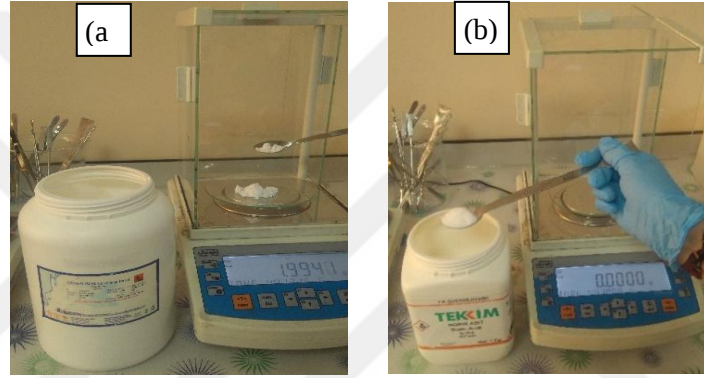
Wang ve ark. (2014), çalışmalarında Poli(glisidil metakrilat-t-N-metil-D-glukamin) (P(GMA-t-NMDG)) fonksiyonelleştirilmiş poliakrilonitril (PAN) nanofiberleri, elektro çekim yöntemi ile nanolif yüzey elde edilmiştir. Borik asit/PAN çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen nanolif yüzeyler de ATR-FTIR, XPS analizleri ile polialkol gruplarının varlığını tespit edilmiştir. SEM ile nanolif yüzey morfolojisi incelenmiş, daha sonra indüktif çift plazma kütle spektrometrisi analiz sonuçlarına göre, bor adsorpsiyon prosesinin pH'ya bağımlı olmakla birlikte, 6.0-7.0 pH değerinde maksimum adsorpsiyon giderme oranına sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Son olarak elde edilen PAN-P (GMA-t-NMDG) nanolif yüzeyin üstün tekrar kullanılabilirlik sergilediği belirtilmiştir.

Yapılan araştırmalardan yola çıkarak, bor ve bor bileşiklerine uygulanan test ve analizler sonucunda yüksek performansa sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, ülkemiz dünya bor rezervinde çok büyük bir paya sahip olduğu araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Bor ve bor bileşiklerinin önemi anlaşılarak bu devasa cevherin avantajları değerlendirilerek yaklaşık 400 farklı alanda uygulanmıştır. Konuyla ilgili birçok çalışmanın incelenmesiyle elde edilen bilgiler hem ülkemize ekonomik yönden katkı sağlamak hem de tekstil sektöründe borun insan ve çevre üzerindeki etkilerine yeni bir yöntem geliştirmek amacıyla yapılan bu tez çalışmasına referans olmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Tez çalışmasında elektro çekim cihazında nanolif yüzey elde edebilmek için öncelikle çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaç için, polimer olarak kullanılan elyaf formundaki Poliakrilonitril esaslı P(AN-VAc) lifleri (%90 akrilonitril monomeri ve %10 vinil asetat komonomerleri), Aksa Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.'den çözücü olarak %99,5 saflıktaki N,N-Dimetil formamid (DMF) Sigma Aldrich firmasından, çinko borat (1,5-2 μm partikül boyutunda) Kimetsan Kimya Maden ve Metalurji Endüstrileri İç ve Dış Ticaret Mühendislik Müşavirlik LTD. ŞTİ.'den ve borik asit (13,5-14 μm partikül boyutunda) Tekkim Kimya'dan temin edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çinko borat (a) ve borik asit (b) bileşikleri

3.1.1. Lif üretiminde kullanılan elektro çekim cihazı

Elektro çekim sistemi polimer esaslı nanolif üretimi için kullanılan en etkin yöntemlerden birisidir. Bu sistem makine mühendisliği, polimer kimyası, elektrik fiziği ve temel fizik, akışkanlar dinamiği gibi bilim dallarının yer aldığı disiplinler arası bir yöntemdir. Elektro çekim elyaf çapının 10 nm'den birkaç yüz nanometreye kadar olduğu elyaf üretim sistemidir. Elektro çekim sisteminde polimer viskozitesi, çalışma alanının düzgünlüğü, elektrik alanının kuvvetli olması, elyaf özellikleri ve iğne-toplayıcı arasındaki mesafeye doğrudan etkilidir. Tez çalışmasında kullanılacak olan çok iğneli yarı endüstriyel elektro çekim işlemi Inovenso marka NanoSpinner PilotLine model olan ve Şekil 3.2'de resimleri verilen cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazı (Yıldırım, 2016)

Cihaz her sette 6 veya 8 iğne olmak maksimum 5 set (toplam 30 veya 40 iğne), 80 x 65 cm boyutlarında taşıyıcı besleme (toplayıcı), 10-40 bin voltaj aralığı, 50-200 mm aralığında ayarlanabilir iğne-toplayıcı mesafesi, sürekli taşıyıcı bant (kumaş besleme (100-1000 mm/dk kumaş sarım hızı)) sistemine, 0,1-2.499 ml/h pompa besleme hızı ve 80 mm strok hareketi, dokunmatik ekran kontrolü özelliklerine sahiptir.

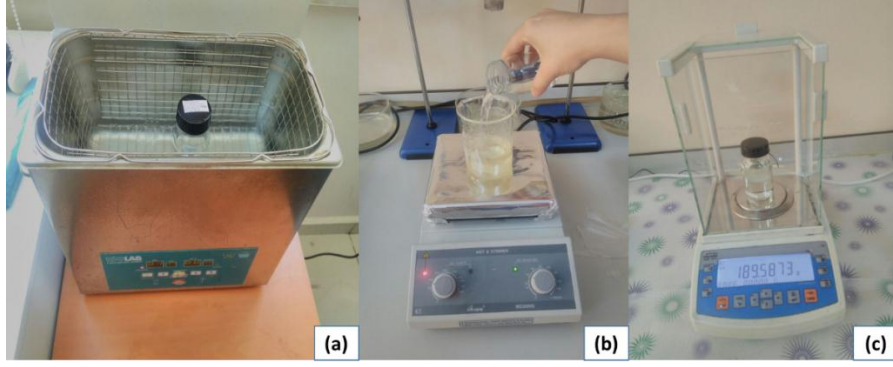
3.1.2. Çözelti hazırlık için kullanılan cihazlar

Elektro çekim sisteminde nanolif üretimi için kullanılacak olan çözeltilerin hazırlık işlemleri için Şekil 3.3’de verilen ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, ultrasonik karıştırıcı, hassas terazi gibi laboratuvar cihazları kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo; Çalışmada, 6 L sıvı hacminde, ses gücü 180 W, 40 kHz frekansında, 300W ısıtma gücünde ve 5-80 °C sıcaklık aralığında çalışabilen Laborgate marka homojenizatör kullanılmıştır.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı; Bu cihaz, 20-300 °C’ye kadar ısıtma aralığında ve maksimum 15000 dv/dk karıştırma hızı ile çalışabilmektedir.

Hassas terazi; Bu çalışmada $\pm 0,0002$ g hassasiyete sahip Radwag marka AS 220.R2 model hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Çözelti hazırlamada kullanılan cihazlar; a) Ultrasonik banyo, b) Isıtıcı manyetik karıştırıcı, c) Hassas terazi

3.1.3. Nanolif yüzeylerin analizi için kullanılan cihazlar

3.1.3.1. Fourier transform infra-red spektrometre (FTIR) cihazı

Bor bileşik katkıli poliakrilonitril nanolif yüzeylerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için Fourier Transform Infra-red Spektrometre (FTIR) analizi yapılmıştır. Üretilen bor bileşiği katkıli P(AN-VAc) nanolif yüzeyler, çok küçük parçalar halinde kesildikten sonra FTIR cihazında bulunan elmas yüzey ışık almayacak şekilde cihaza yerleştirilir. Cihazda $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ölçüm yapılmıştır. Bu analiz için Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR model cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4).

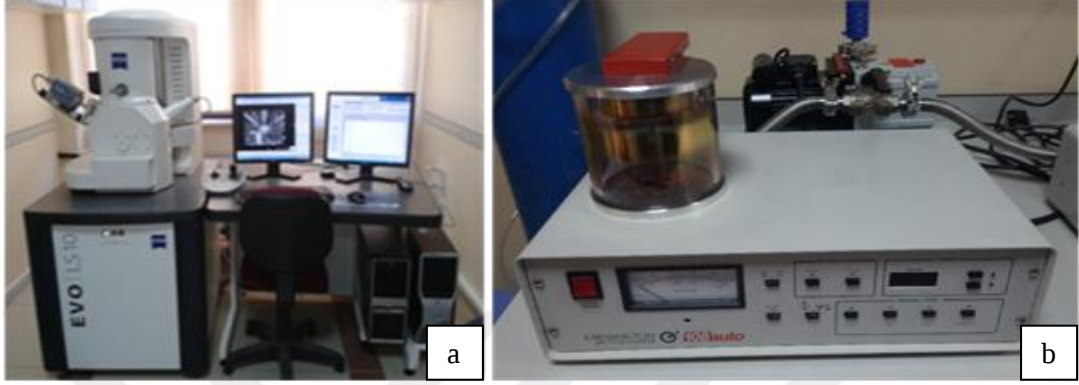


Şekil 3. 4. Fourier transform infra-red spektrometre (FTIR) cihazı Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR model

3.1.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji-dispersive x-ray spektroskopisi (EDX) cihazı

Bor katkıli poliakrilonitril nanolif yüzeylerin yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında fotoğraflar alınmıştır. Analiz Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarları'nda bulunan ZEISS EVO LS10 markalı (Şekil 3. 5) cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numunelerinin Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) elemental analizi yapılabilmesi için SEM

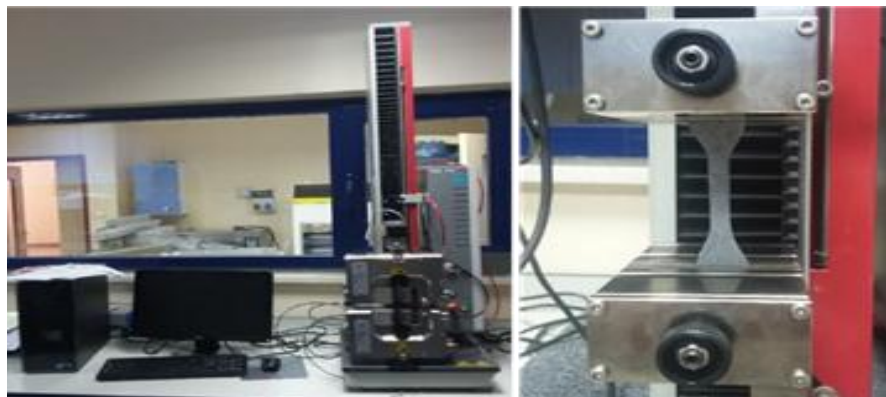
cihazına entegre olan Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System cihazı kullanılmıştır. EDX analizlerinden daha yüksek çözünürlüklü veri elde etmek için numunelere SEM analizinden önce altın kaplama cihazında (Cressington 108auto cihazı) altın kaplanmıştır. EDX cihazı ile bor katkılı nanolif yüzeyler içeriğinde bulunan elementlerin % ağırlık oranları tespit edilmesi amacıyla yapılmıştır.



Şekil 3.5. Morfolojik karakterizasyonda kullanılan; a) SEM ve EDX, b) altın kaplama cihazı (Cressington 108auto)

3.1.3.5. Kopma dayanım test cihazı

Bor bileşik katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin kopma mukavemeti, kopma uzaması ve Young's modülü, testi için 3 adet ölçümün ortalaması alınmıştır. Nanolif yüzey testleri ASTM D 638 standardına göre 190 mm x 165 mm ebatlarında numune hazırlanarak yapılmıştır. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi-ÜSKİM Laboratuvarında bulunan Şekil 3,6'da görüntüsü verilen Zwick-Roell BT-1 cihazında yapılmıştır. Nanolif yüzeyler ASTM-D 638 standardına göre 0,1 MPa ön gerilme, 50 mm/dk çene hızı ve 65 mm çene mesafesi ile testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Kopma dayanımı testi Zwick-Roell BT-1 cihazı

Ayrıca üretilen numunelerin gramaj ölçümü, KSÜ, Malzeme Araştırma Laboratuvarında P(AN-VAc)/BA ve P(AN-VAc)/ÇB numunelerinin metrekaare ağırlığı (gramaj) tayini, TS EN 12127 küçük numuneler kullanarak birim alan başına kütlenin tayini standardına göre yapılmıştır. Her numuneden 3 adet hassas terazide tartılarak ağırlık ve alanları hesaplanıp ölçüm yapıldı ve ortalamaları alındı.

Üretilen numunelerin kalınlık ölçümü, KSÜ, Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan 0,001 mm hassasiyetindeki kumaş kalınlık ölçüm aleti LYK 5318 Şekil 3. 7.'de verilmiştir. Her numune için 3 farklı bölgeden kalınlık ölçümü yapılarak ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.7. Kalınlık ölçüm aleti

3.1.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

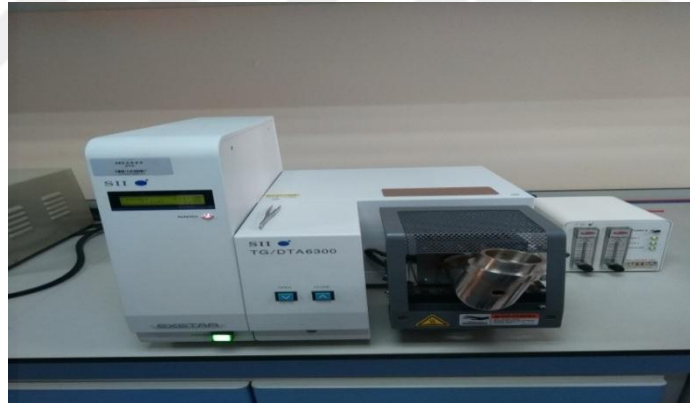
Üretilen bor bileşik katkılı poliakrilonitril nanoliflerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Analitik Laboratuvarında bulunan Şekil 3.8'de verilen PerkinElmer firmasının DSC-4000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri azot gazı (N₂) varlığında, 20°C/dk ısıtma hızında ve 30-400°C' aralığında ısıtılıp daha sonra aynı hızda soğutulularak analizler gerçekleştirilmiştir. DSC grafiklerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ve entalpi değerlerinden liflerin termal bozunma davranışları hakkında yorum yapılmaktadır.



Şekil 3.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı PerkinElmer DSC-4000

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Üretilen bor bileşikleri katkılı poliakrilonitril P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin kimyasal kinetiğinin ve bozunma mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla Şekil 3.9’da görüntüsü verilen Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan SII marka TG/DTA 6300 model Termogravimetrik Analiz cihazı kullanılmıştır. Bor katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin TGA analizleri azot gazı (N_2) varlığında, $10^\circ C/dk$ ısıtma hızı ve $30-1000^\circ C$ sıcaklık aralığında analiz edilmiştir.



Şekil 3.9. Termogravimetrik analiz cihazı SII marka TG/DTA 6300

3.1.3.5. Limit oksijen indeksi (LOI) test cihazı

Bor katkılı P(AN-VAC) nanolif yüzeyler, ASTM D2863 standardına uygun olarak, $140\text{ mm} \times 58\text{ mm}$ ebatında Şekil 3.10’da verilen Dynisco marka LOI tayin cihazı düzeneğinde yer alan cam fanus içindeki özel bölmeye yerleştirilir, O_2 ve N_2 gazlarının belirlenen oranlarda ortama verilmesiyle bütan gazı kaynaklı alev ile tutuşturularak yakılması işlemidir. Bu işlem sonucu malzeme içerisindeki oksijen miktarı tespit edilmektedir.



Şekil 3.10. Limit oksijen indeksi (LOI)

3.1.3.8. Dikey yanmazlık test cihazı

Dikey yanmazlık testi TS EN ISO 15025 standardına göre bütün numuneler üretim yönünde 220 mm x 100 mm ebatlarında hazırlanarak teste tabi tutulmuştur. Numunelere alev yaklaştırılmış ve 10 sn. süre sonunda alevin nanolif yüzeyler üzerinde bıraktığı tahribat izlenmiştir. Yapılan testlerde tutuşma sürelerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Şekil 3.11’de verilen Govmark marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Dikey yanmazlık testi cihazı Dynisco

3.2. Metot

3.2.1. Elektro çekim çözeltilerinin hazırlanması ve liflerin üretilmesi

Çalışma kapsamında referans numune dahil olmak üzere toplam 7 farklı nanolif yüzey üretilmiştir. Nanolif yüzey üretimi için hazırlanmış olan çözeltilerde dimetil formamid (DMF) çözücü (solvent) olarak kullanılmıştır.

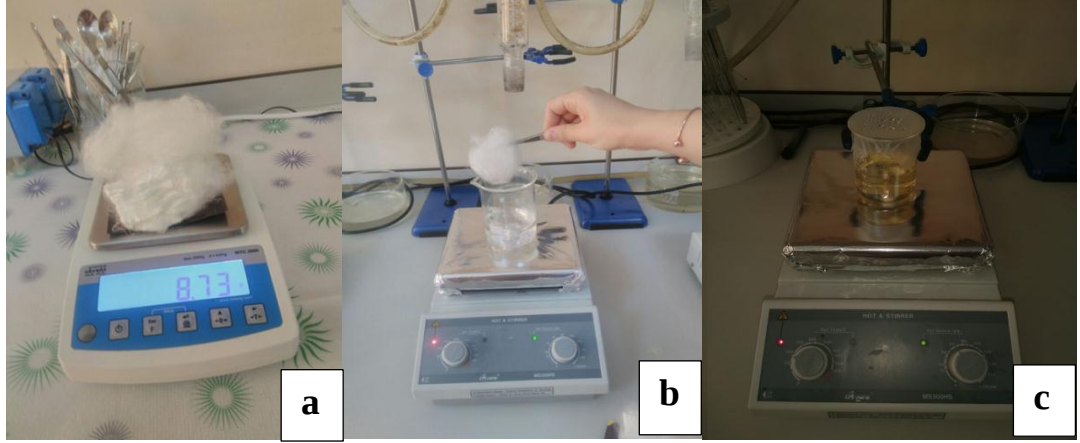
Bor katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin kodlanmasında bor bileşiklerinin yüzde oranları ve kullanılan bor malzemeleri esas alınmıştır. Yazılan ilk sayı, toplam katı madde içerisindeki bor bileşiği yüzde miktarını ifade ederken, borik asit için BA ve çinko borat için ÇB harfleri kodlanmıştır (Tablo 3. 1). Bütün çalışmalarda çekim çözeltisi %10 Bor Bileşiği + P(AN-VAc) ve %90 DMF içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Çalışmada üretilen Bor katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin kodlanması

NUMUNE KODU	KATI MADDE İÇERİĞİ (%)	KATI MADDE İÇERİĞİ	TOPLAM KATI MADDE ORANI (%)
R	-/100	Referans P(AN-VAc)	10
30BA	30/70	Borik Asit / P(AN-VAc)	
40BA	40/60	Borik Asit / P(AN-VAc)	
50BA	50/50	Borik Asit / P(AN-VAc)	
30ÇB	30/70	Çinko Borat / P(AN-VAc)	
40ÇB	40/60	Çinko Borat / P(AN-VAc)	
50ÇB	50/50	Çinko Borat / P(AN-VAc)	

3.2.1.1. Referans P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanışı

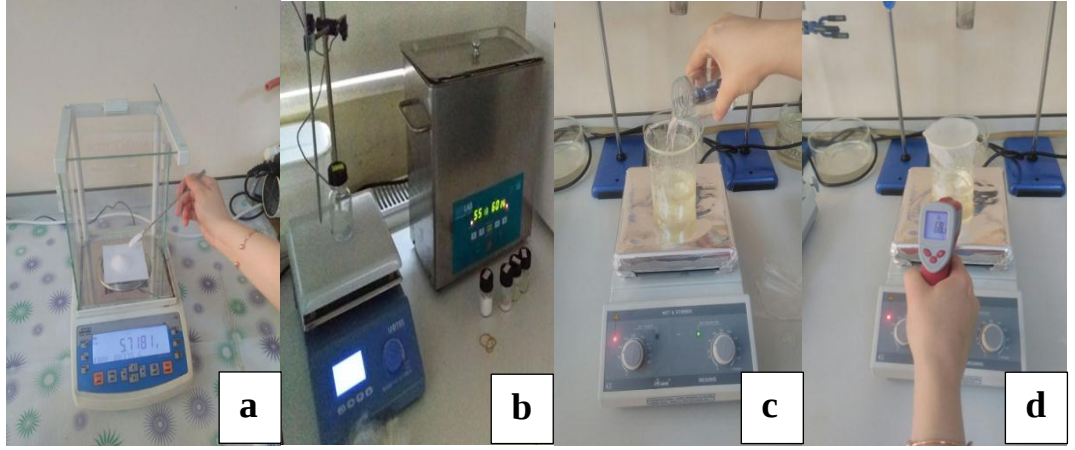
Referans numunesinin üretimi için ağırlıkça %10 P(AN-VAc) - %90 DMF olacak şekilde elektro çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için önce bir beher içerisine DMF konularak hassas terazide tartıldıktan ve lif formundaki P(AN-VAc) tartılarak eklendikten sonra 1 saat boyunca 70 °C’de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen polimer çözeltisi elektro çekim cihazında çekilerek R referans numunesi üretilmiştir. İşlem sırasını gösteren resimler Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. (a): P(AN-VAc) lifinin tartılması (b): P(AN-VAc) lifinin DMF içerisine koyulması (c): P(AN-VAc) lifinin DMF içerisinde çözünmesi

3.2.1.2. P(AN-VAc)/Borik asit çözeltisinin hazırlanışı

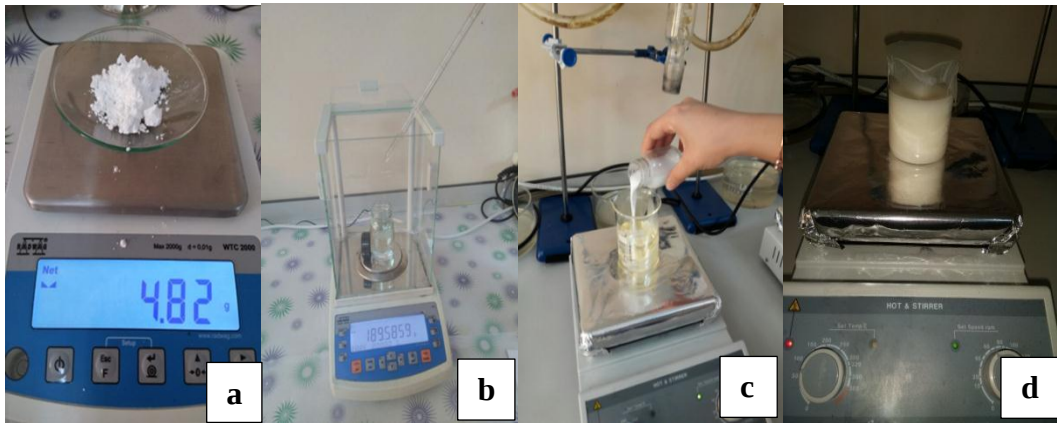
Borik asit katkılı P(AN-VAc) çözeltisini hazırlamak için öncelikle toz haldeki borik asit ve çözücü olarak kullanılan dimetilformamid (DMF) %30, %40 ve %50 oranlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 60 °C’de manyetik ısıtıcı yardımı ile 1 saat karıştırılır. Daha sonra ultrasonik banyoda 6 saat boyunca karıştırılarak çözelti içerisindeki partikül boyutunun küçültülmesi sağlanır. Tekrar 60 °C’de manyetik ısıtıcı ile 24 saat karıştırılarak homojen bir karışım formuna getirilir. Daha sonra lif halinde ki P(AN-VAc), hassas terazide gerekli gramajda tartıldıktan sonra, darası alınmış beherin içerisine belirli gramajda çözücü (DMF) eklendikten sonra, 1 saat boyunca 70 °C’de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. P(AN-VAc)/DMF çözeltisinin içerisine 24 saat boyunca 60 °C’de çözünen borik asit yavaşça eklenerek 60 °C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcıda 2,5 saat karışım sağlanarak homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. (a):borik asidin tartılması (b):borik asit çözeltisinin DMF içerisinde hazırlanması (c): P(AN-VAc) çözeltisi içerisine borik asit çözeltisinin katılması (d): borik asit/ P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanması

3.2.1.3. P(AN-VAc)/Çinko borat çözeltisinin hazırlanışı

Çinko borat katkılı P(AN-VAc) çözeltisini hazırlamak için öncelikle toz haldeki çinko borat ve çözücü olarak kullanılan dimetilformamid (DMF)) %30, %40 ve %50 oranlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Lif halindeki P(AN-VAc), hassas terazide gerekli gramajda tartıldıktan sonra, darası alınmış beherin içerisine belirli gramajda çözücü (DMF) eklendikten sonra, 1 saat boyunca 70 °C’de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Belirli gramajlarda tartılan toz halindeki çinko borat 60 °C deki ısıtıcı manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılması sağlanmıştır. Daha sonra çinko borat çözeltisi, P(AN-VAc)/DMF çözeltisi ile karıştırılarak 3 saat 60 °C’de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. (a):çinko boratın tartılması (b):çinko borat çözeltisinin DMF içerisinde hazırlanması (c): P(AN-VAc) çözeltisi içerisine çinko borat çözeltisinin katılması (d): çinko borat/ P(AN-VAc) çözeltisinin hazırlanması

3.2.1.3. Elektro çekim işlemleri

Hazırlanan her karışım, elektro çekim parametrelerinin belirlenmesi için birçok ön denemelerde bulunulmuştur. Güç, besleme, düze-toplayıcı mesafesi gibi parametreler sürekli değiştirilerek Taylor konisinin oluşumu, besleme akışı ve lif/yüzey oluşumu gözlemlenmiştir.

Ön denemeler sonucunda Tablo 3. 2'deki optimum elektro çekim parametreleri ile çalışılması kararlaştırılmıştır.

Tablo 3.2. Optimum elektro çekim parametreleri

Voltaj (kV)	Toplayıcı – Nozzle Mesafesi (mm)	Besleme hızı (ml/h)	Ortam Sıcaklığı (°C)	Nem %
27-30	160-170	5,5-6,5	29-33	34-42

Bor katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin üretimi için çok iğneli yarı endüstriyel elektro çekim cihazında 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/dk olacak şekilde ayarlanmış ve homojenliği sağlamak için sağ-sol (strok hareketi) yapılarak nanolif yüzeyler oluşturulmuştur. Kumaş sarım hızının minimum 100 mm/dk 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. Kumaşın ileri veya geri herhangi bir yönde 1 kez sarılmasına “tur” denilmiştir. Bütün numunelerde 25 tur çalışılmıştır. Bu 25 tur yaklaşık 7 saat sürmüş olup, çalışma sonucunda 50 cm eninde, 70 cm boyunda numuneler testler ve analizlerde kullanılmak için üretilmiştir. Şekil 3.15'da üretim esnasında elde edilen bir görüntü verilmiştir.

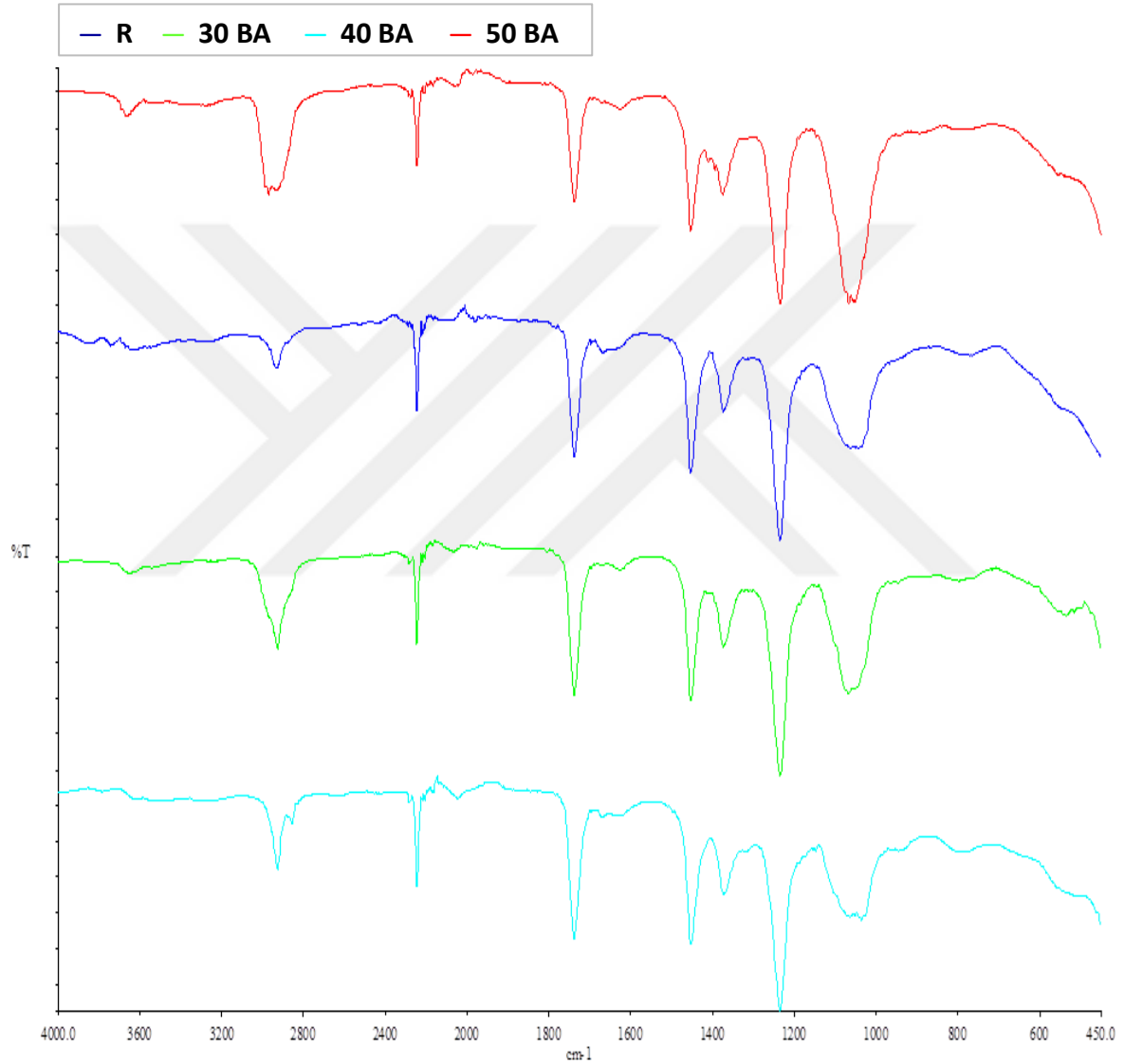


Şekil 3.15. Elektro çekim cihazında nanolif yüzeyin oluşumu

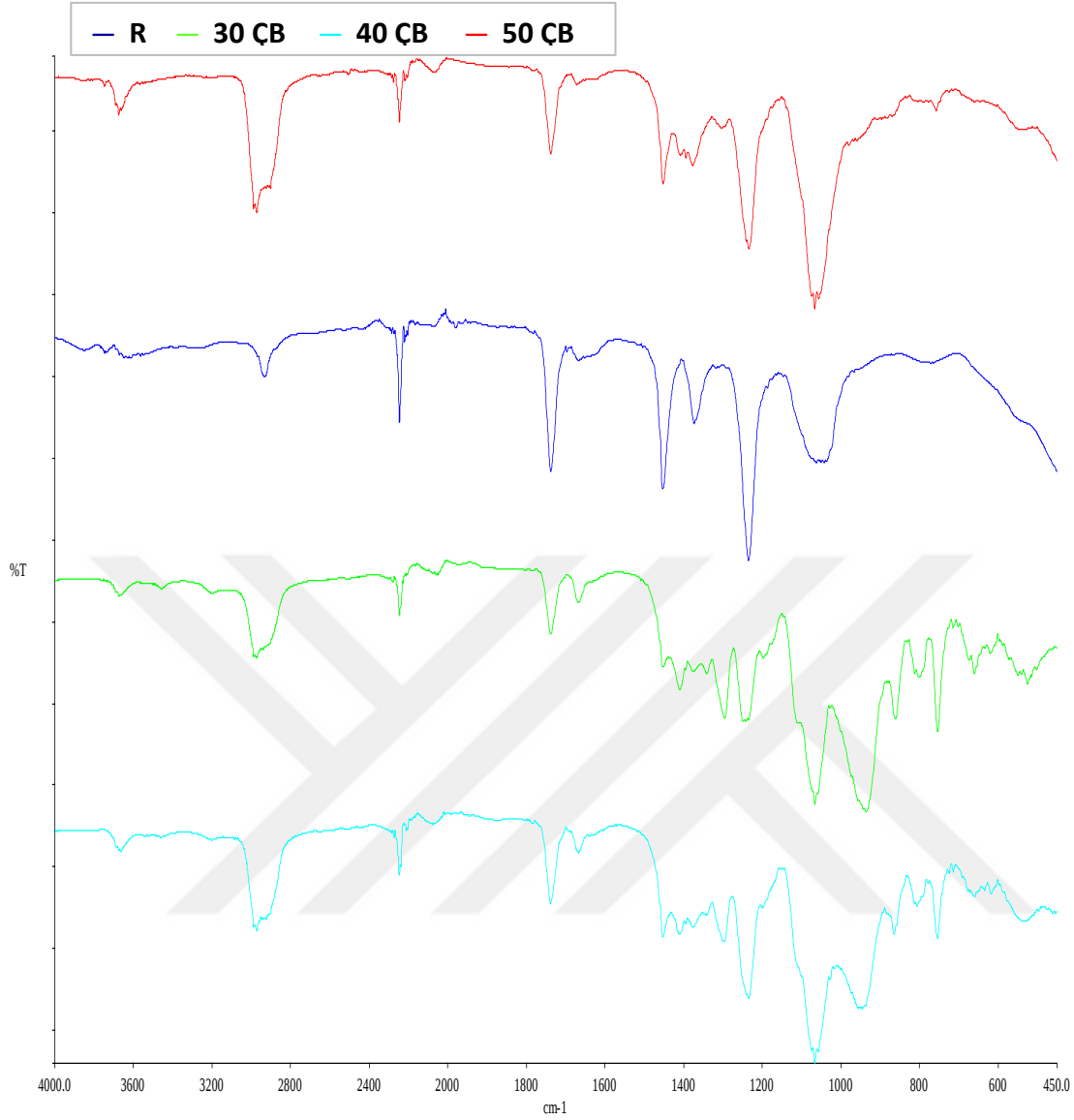
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

FTIR analizleri ile nanolif yüzeylerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmektedir. Tez çalışmasında üretilen nanolif yüzeyler sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu nanolif yüzey numunelerine ait FTIR Spektrum ölçümlerinden elde edilen grafikler Şekil 4. 1 ve Şekil 4. 2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. BA kodlu numunelerin FTIR spektrumu



Şekil 4.2. ÇB kodlu numunelerin FTIR spektrumu

Yukarıda spektrumları verilmiş olan referans olarak alınan R kodlu P(AN-VAc) polimeriyle, 30BA, 40BA, 50BA borik asit katkılı numuneler ile 30ÇB, 40ÇB, 50ÇB çinko borat katkılı numunelere ait 4000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} bölgesinde elde edilen FTIR spektrumlarından tüm numuneler için alınan pik değerlerinin ortalaması alınarak Tablo 4. 1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Tüm numunelere ait nanolif yüzeylerde tespit edilen pikler

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Şiddet	Polarizasyon	Atama
3670-3650	Orta	Paralel	OH asimetrik gerilme
2929-2922	Kuvvetli	Dik	-CH ₂ asimetrik gerilme
2245-2242	Kuvvetli	Dik	-C≡N simetrik gerilme
1740-1737	Kuvvetli	Dik	-C=O (VA) gerilme
1666-1660	Düşük	Dik	C=C gerilme
1455-1450	Kuvvetli	Dik	-CH ₂ bükülme
1374-1369	Kuvvetli	Dik	CH ₃ simetrik deformasyon (VA)
1243-1234	Çok Kuvvetli	Dik	-C-O gerilme
1066-1035	Çok Kuvvetli	Dik	-CH ₂ gerilme
948-940	Kuvvetli	Dik	-B-O-H bükülme
859	Orta	Dik	-B-O-H bükülme
811-800	Orta	Dik	-B-O-H bükülme
756-751	Düşük	Dik	-CH bükülme
666-658	Düşük	Dik	Zn-O gerilme
556-537	Düşük	Dik	-O-B-O bükülme

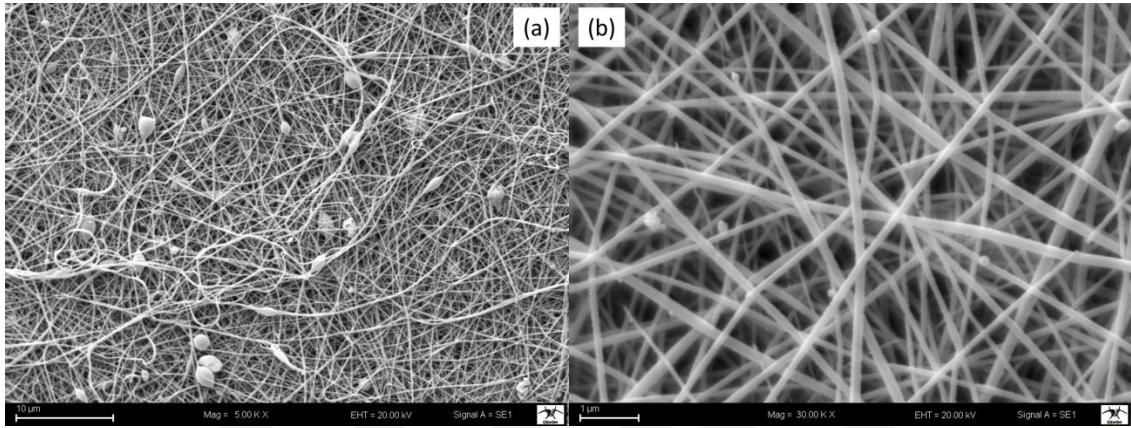
R referans olarak alınan P(AN-VAc) nanolif yüzeyde 2925 cm⁻¹, 2245 cm⁻¹, 1738 cm⁻¹, 1453 cm⁻¹, 1372 cm⁻¹, 1234 cm⁻¹ ve 1066 cm⁻¹ pikleri tespit edilmiştir. Bunlar poliakrilonitril vinilasetat nanoliflerinin belirleyici pikidir. Bu pik P(AN-VAc) liflerine özgü olup kolay bir şekilde ayırt edilmelerini sağlamaktadır. Diğer önemli pik 1736 cm⁻¹ de alınan piktir ki vinil asetat monomerinin karbonil grubuna (-C=O) aittir. Bu pik ise polivinil asetatın karakteristik pikidir.

Tüm numuneler için elde edilen FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir. Ancak %100 P(AN-VAc) lifinden oluşan referans numune için alınan FTIR spektrumları ile bor bileşikleri katkılı P(AN-VAc) lifleri için alınan FTIR spektrumları karşılaştırıldığında %100 P(AN-VAc) lifi için orta şiddette piklerin elde edildiği 944 cm⁻¹, 811 cm⁻¹ ve 537 cm⁻¹ dalga sayılarında bor katkılı P(AN-VAc) lifleri için daha kuvvetli

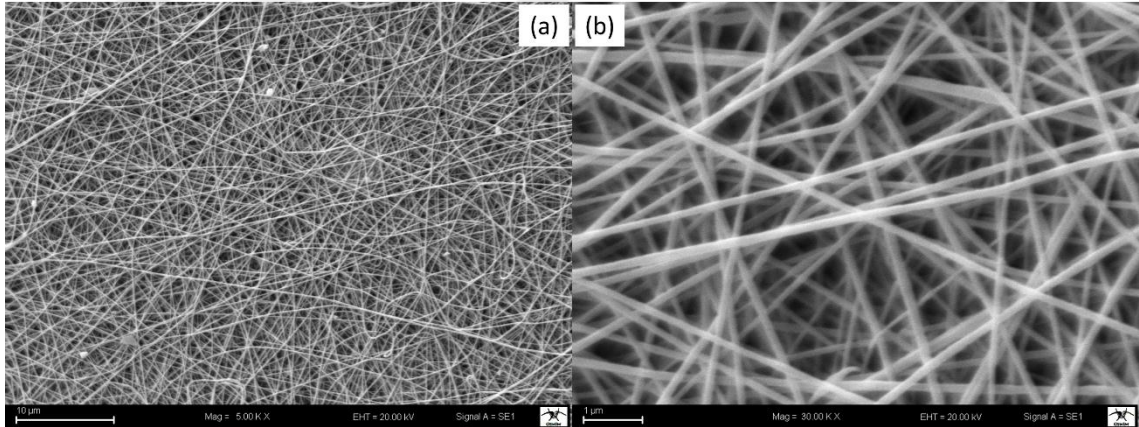
pikler elde edilmiştir. Bor katkılı lifler için bu dalga sayılarında kuvvetli piklerin elde edilmesinin nedeni, lif içeriğinde bulunan bor bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Bu piklerden 944 cm^{-1} , 859 cm^{-1} , 811 cm^{-1} pikleri B-O-H bağı; 540 cm^{-1} pikleri ise O-B-O bağı ifade etmektedir (Peak ve ark., 2003, Esenceli 2014).

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

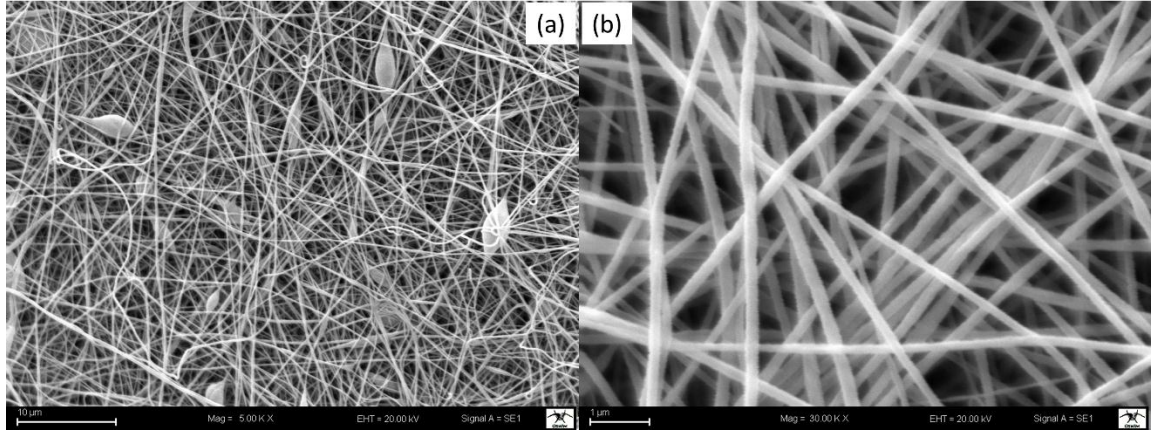
Çalışmada sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelere ait elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.3 – 4.9’da verilmiştir.



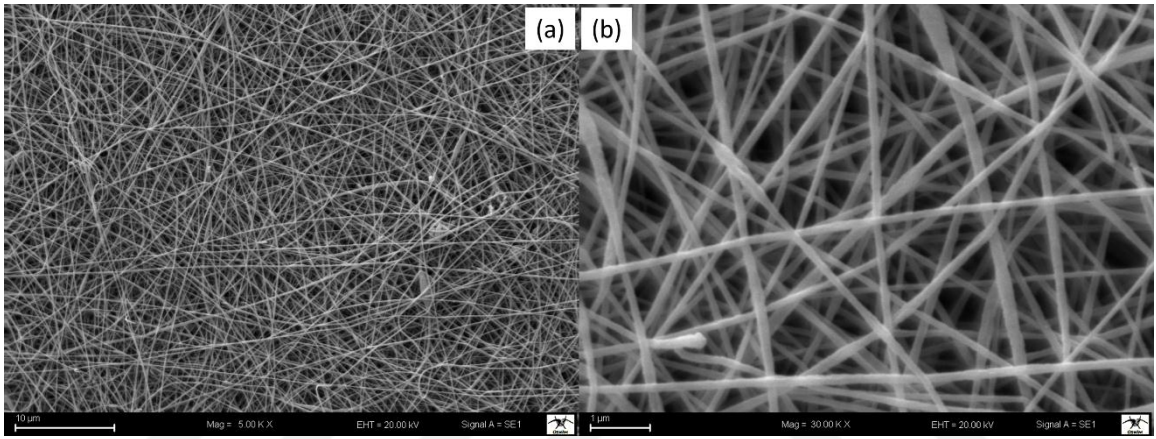
Şekil 4.3. R referans numunenin SEM görüntüleri a) $10\text{ }\mu\text{m}$ -5 kX, b) $1\text{ }\mu\text{m}$ -30 kX



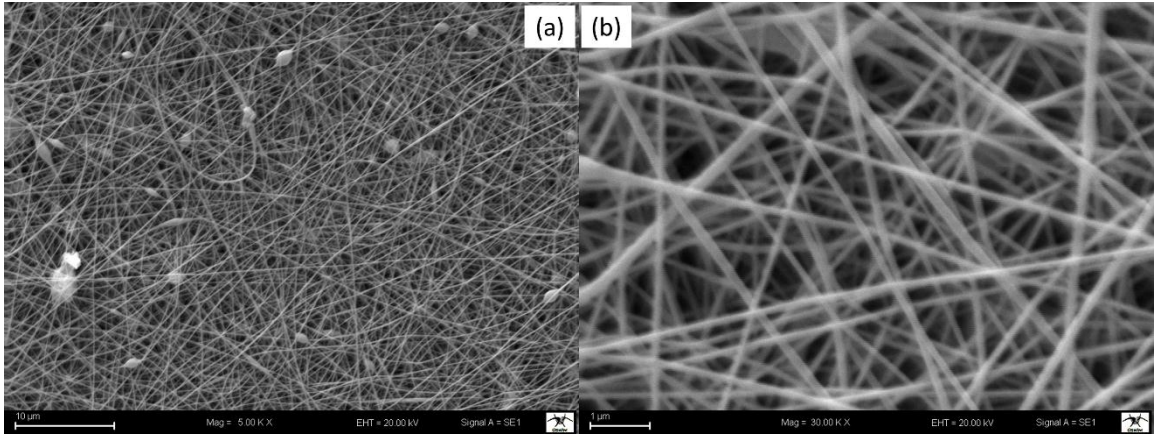
Şekil 4.4. 30BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) $10\text{ }\mu\text{m}$ - 5 kX b) $1\text{ }\mu\text{m}$ -30 kX



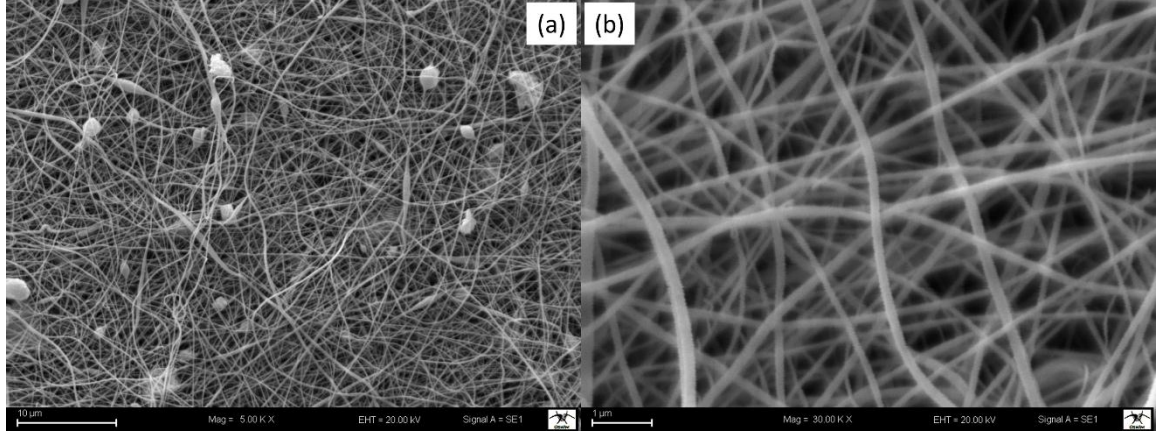
Şekil 4.5. 40BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 μm-5 kX b)1 μm-30 Kx



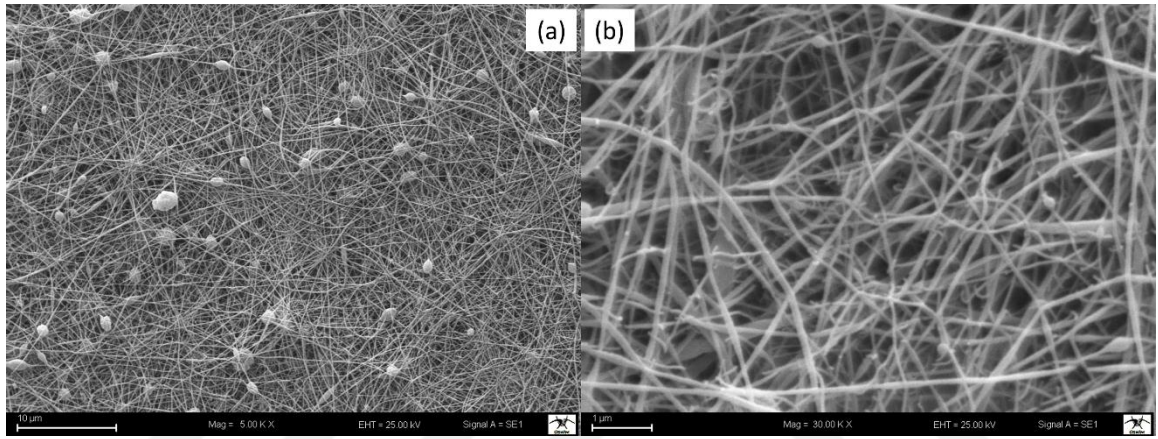
Şekil 4.6. 50BA kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 μm-5 kX b)1 μm-30 kX



Şekil 4.7. 30ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 μm-5 kX b)1 μm-30 kX



Şekil 4.8. 40ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX



Şekil 4.9. 50ÇB kodlu numunenin SEM görüntüleri a) 10 µm-5 kX b)1 µm-30 kX

Nanolif yüzey yapısı, çözelti viskozitesi, çözelti içeriğindeki katı madde türleri ve miktarları gibi parametrelerden etkilenmektedir. Borik asit ve çinko borat katkılı nanolif yüzey elde edilmiş, düzgün bir ağ yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Elektro çekim işlemi esnasında hem farklı oranlar ve farklı katkı maddeleri (borik asit ve çinko borat) içermesi hem de dağınık salınım halinde nanolifler olduğu için elde edilen nanolif yüzeyler değişkenlik göstermiştir.

Borik asit katkılı numunelerde, 30BA ile 40 BA nanolif yüzeyler arasında belirgin bir katı madde görünmekteyken, 40BA ile 50BA arasındaki farkın bu kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Ancak 1 µm-30 KX özellikli SEM görüntüsünde 50BA kodlu nanoliflerin daha düzensiz, bazı nanoliflerin boğumlu yapılar sergilediği buna karşın 40BA ve özellikle 30BA da böyle bir durumun gözükmediği tespit edilmiştir.

Çinko borat katkılı numunelerde, borik asitli numunelerde olduğu gibi katkı oranı arttıkça yüzeyde görülen düzensizlik artmıştır. Yakınlaşma ve büyütme değeri yükseltilecek SEM görüntülerinde bu durum daha belirgin olarak kendini göstermiştir.

Sırasıyla 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numuneler de nanoliflerin daha düzensiz, istikrarsız olduğu görülmüştür. Bu durumun çözelti içerisindeki katı madde oranının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.2. Bor katkılı nanoliflerin ortalama çap değerleri

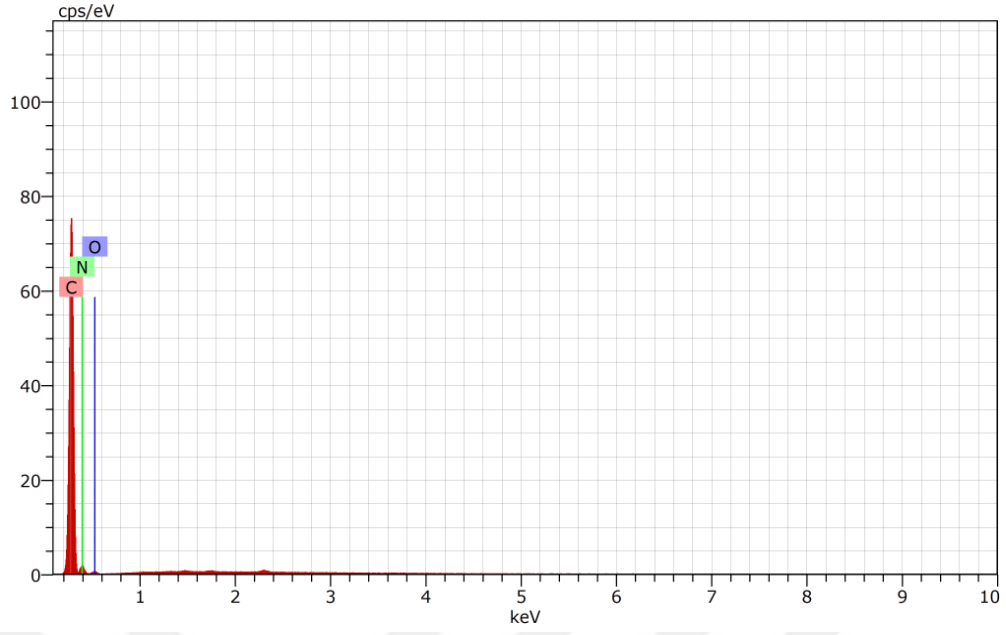
Numune	R	30BA	40BA	50BA	30ÇB	40ÇB	50ÇB
Nanolif Çapı (nm)	152,886 ±65,453	136,48 ±39,273	202,56 ±36,784	187,98 ±41,553	190,32 ±51,366	209,76 ±27,062	124,86 ±23,104

Tablo 4.2’de bor katkılı nanolif yüzeylerin çaplarına bakıldığında ne borik asit katkılı nanoliflerde ne de çinko borat katkılı nanolifler de lif çapları arasında belirli bir ilişkiye rastlanmamıştır. Bu durum, üretilen numunelerin farklı üretim parametrelerine ve farklı çözelti viskozitelerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 30BA kodlu numunenin ortalama nanolif çapı R referans numunesinin ortalama nanolif çapına göre düşük tespit edilmişken 50BA ve özellikle 40BA kodlu numunelerin ortalama nanolif çapları R numunesine göre yüksek tespit edilmiştir. Borik asit oranının artması ile alakalı bir ilişkilendirme yapılamamaktadır.

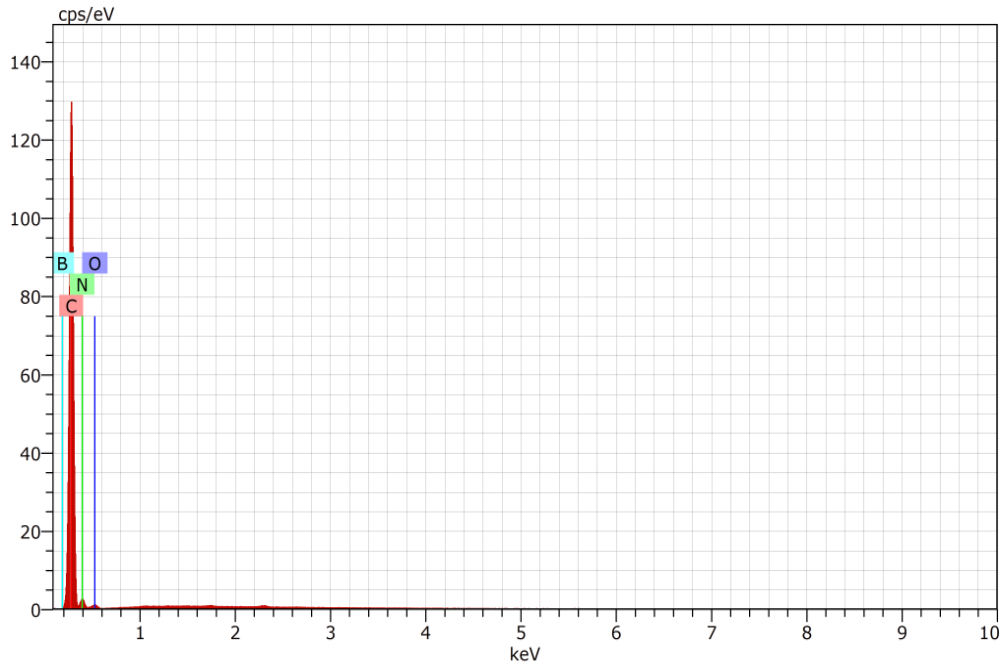
Aynı durum çinko borat için geçerlidir. 30ÇB ve 40ÇB kodlu numuneleri arasında katı madde oranı artarken ortalama nanolif çapının da arttığı görülürken 50ÇB kodlu numunede ise R numunesinden düşük ortalama nanolif çapı tespit edilmiştir. Bu durumda da çinko borat artışı ile ortalama nanolif çapı değerleri arasında lineer bir ilişki tespit edilememiştir.

4.3. Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

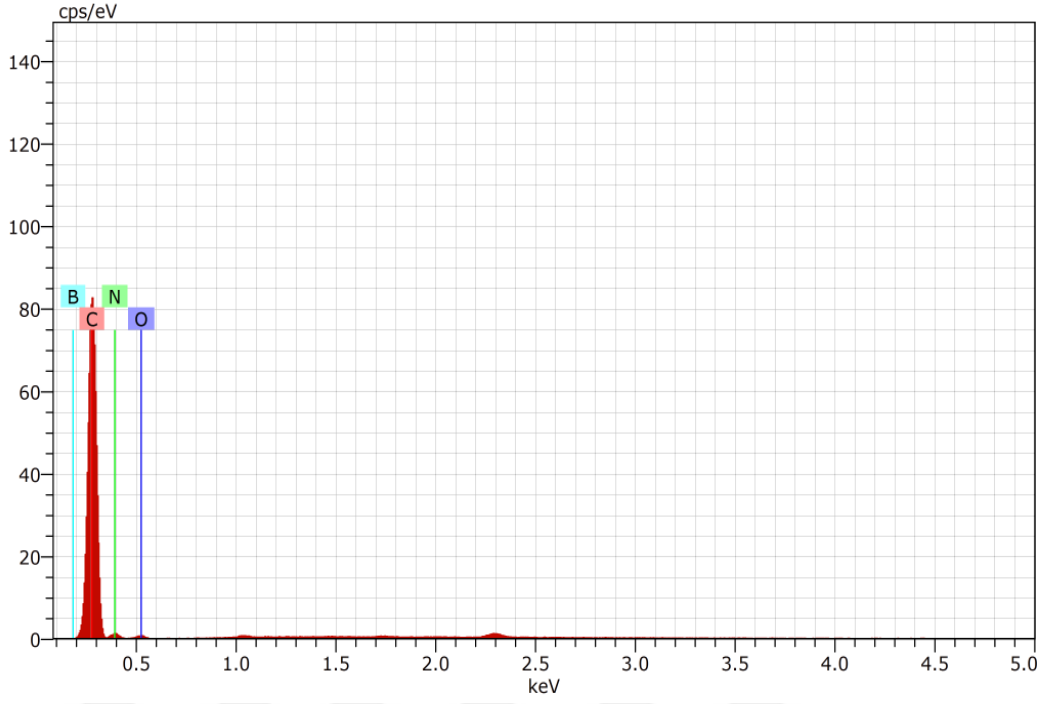
Bor katkılı nanolif yüzeyler öncelikle Cressington 108 auto cihazı kullanılarak test edilecek numune parçaları altınla kaplanmıştır. Çalışmada sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelerin EDX analizleri sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.10- 4. 16 arasında verilmiştir.



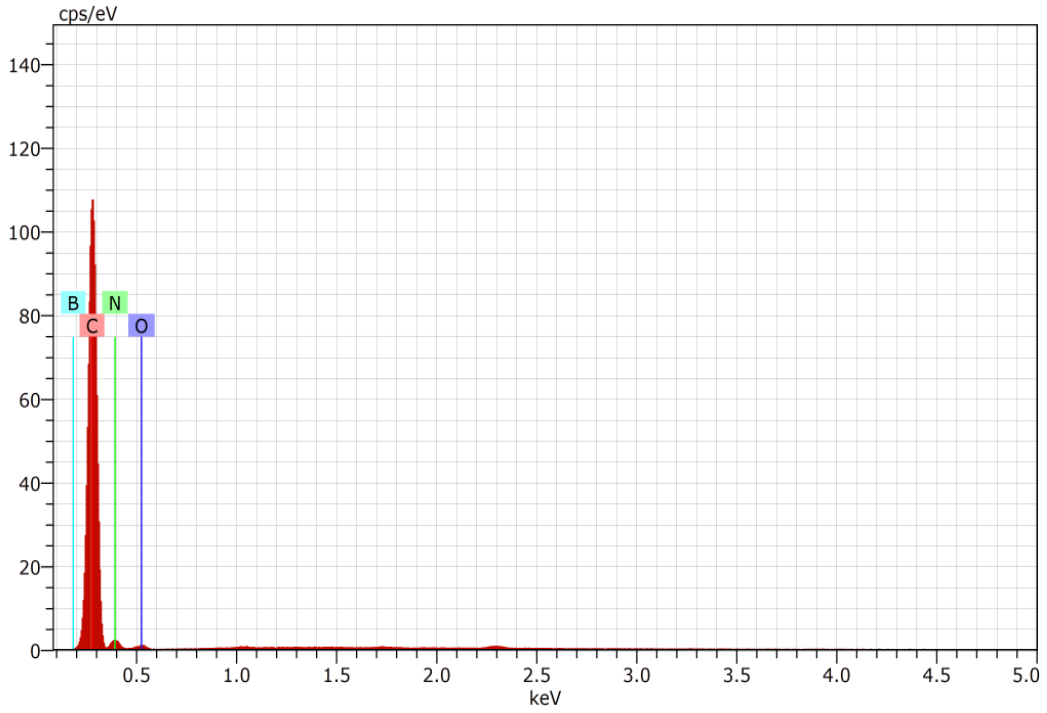
Şekil 4.10. R referans P(AN-VAc) kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



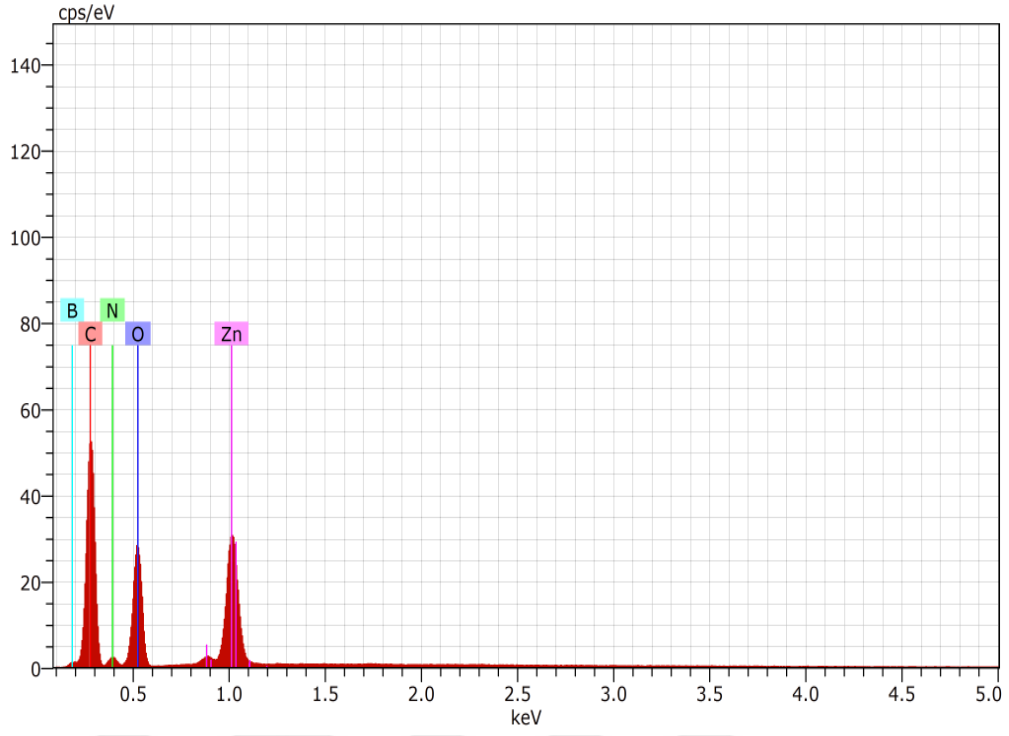
Şekil 4.11. 30 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



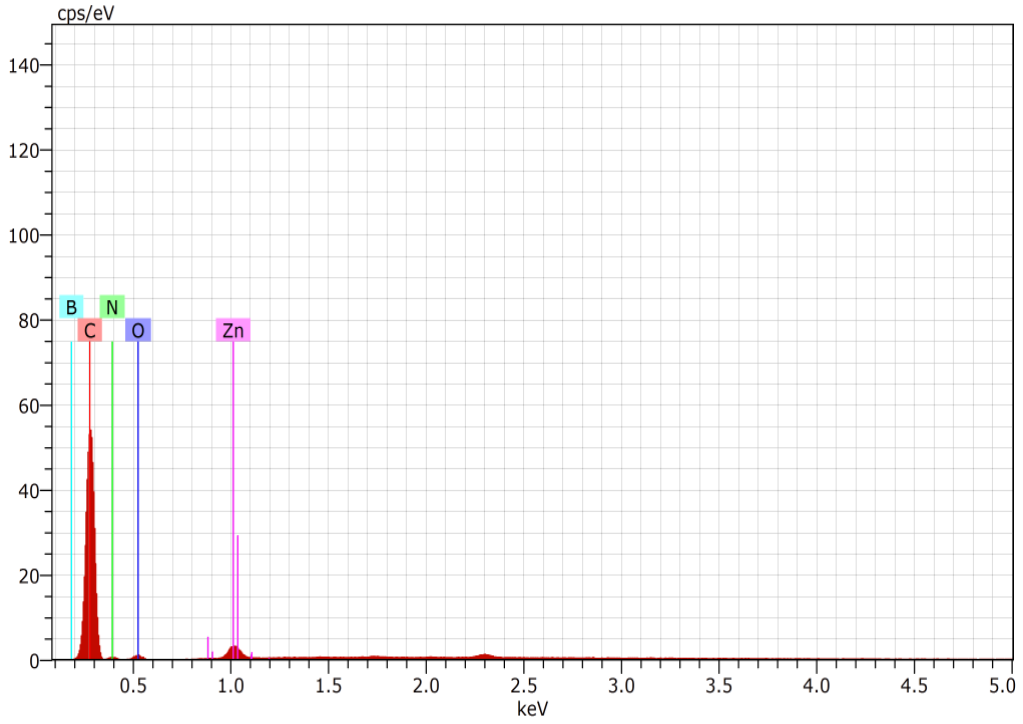
Şekil 4.12. 40 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



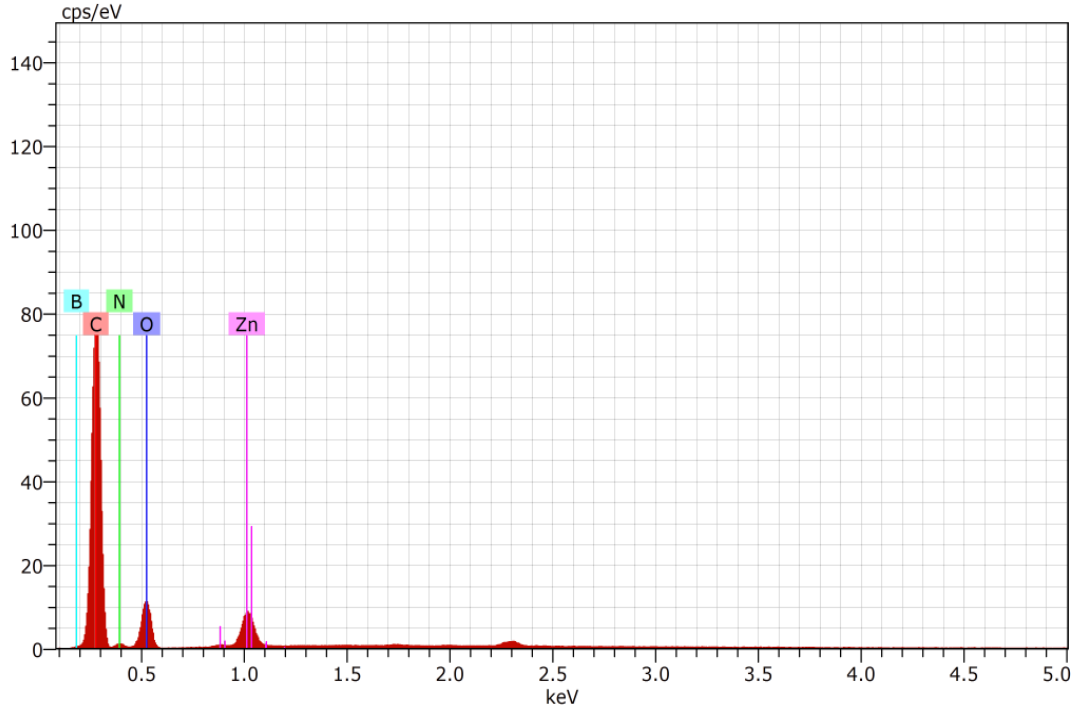
Şekil 4.13. 50 BA kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



Şekil 4.14. 30 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



Şekil 4.15. 40 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği



Şekil 4.16. 50 ÇB kodlu nanolif yüzeyin EDX grafiği

Çalışmada sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelerin EDX analizleri sonucu elde edilen çizelgeler Tablo 4. 3 ve Tablo 4. 4'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Borik Asit katkılı nanolif yüzeyin EDX analizi

Numune	Karbon (% Ağırlık)	Azot (% Ağırlık)	Oksijen (% Ağırlık)	Bor (% Ağırlık)
R	79,69	18,75	1,55	-
30BA	79,84	15,16	2,75	2,11
40BA	81,87	13,27	3,14	2,28
50BA	78,97	15,23	3,30	2,49

Tablo 4.4. Çinko Borat katkılı nanolif yüzeyin EDX analizi

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 4. 3 incelendiğinde BA kodlu numunelerde borik asit miktarı arttıkça nanolif yüzey içeriğindeki bor elementinin %-ağırlık oranının düşüğe olsa bir artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte R kodlu referans ile karşılaştırma yapıldığında karbon ve azot içeriğinin düzensiz şekilde oksijenin ise bor miktarındaki artışa ters yönde bir düşüş tespit edilmiştir.

Tablo 4. 4 incelendiğinde ÇB kodlu numunelerde katı madde içeriğindeki çinko borat miktarı arttıkça çinko ve borun %-ağırlık miktarında genel bir artış tespit edilmiştir. 40 ÇB kodlu numunede 30 ÇB kodlu numuneye göre düşüş, 50 ÇB de ise çinko miktarında artış görülmüştür. 30 ÇB ile 40 ÇB ve 40 ÇB ile 50 ÇB numunelerdeki bor miktarında artış görülse de orantılı bir artış olmadığı görülmüştür. ÇB kodlu numuneler arasında karbon ve oksijen miktarlarındaki değişimin düzensiz olduğu ancak azot miktarının düzenli şekilde azaldığı görülmüştür. Azot miktarındaki azalmanın çözültideki P(AN-VAc) oranının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4. Kopma Dayanımı Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

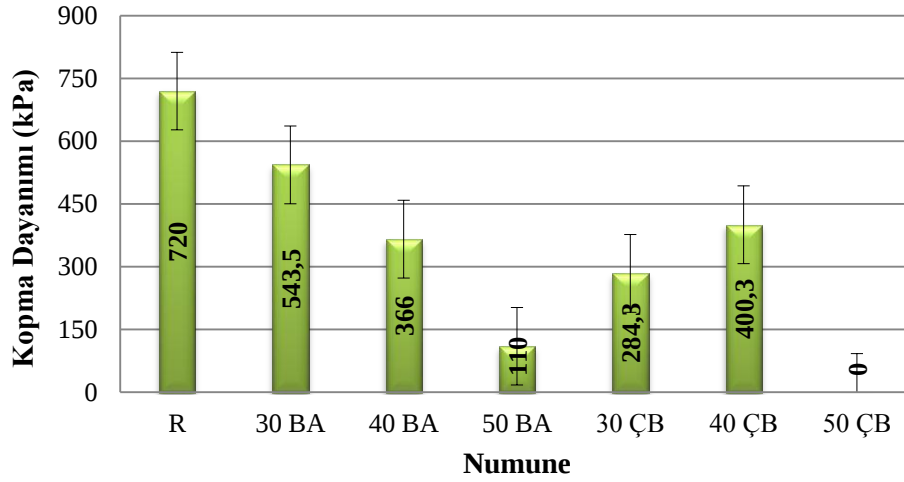
Kopma dayanımı, % uzama, Young's modülü analizlerinde nanolif yüzeylerin ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.5. Tüm numunelerin kopma dayanımı analiz sonuçları

Numune	Kopma dayanımı (kPa)		Maksimum dayanım (kPa)		Uzama (%)		Max. kuv. altında uzama (%)		Young's modülü (MPa)	
	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü	Üretim yönüne dik	Üretim Yönü
R	720	943	1031	1140	5,4	2,8	4	2,4	49,9	76,7
30 BA	543,5	698	724	852	5,1	3,4	2,9	2,7	58,3	61,5
40 BA	366	873	658,5	939	4,5	3,8	3,7	2,2	71,1	51,4
50 BA	110	862	602,5	1024	3,9	4,1	4,2	2	11,7	33,0
30 ÇB	284,3	813	804	790	3,8	2,5	1,9	2,2	29	59,0
40 ÇB	400,3	533	736	958	3,4	2,8	2,4	1,2	9,2	51,4
50 ÇB	0	484	0	613	0	2,9	0	0,5	0	20,2

Tablo 4.5’den görüldüğü üzere 50 ÇB kodlu numunenin üretim yönüne dik olarak gerçekleştirilen testler başarısız olmuştur. Test esnasında kopuşlar gerçekleştiği için matematiksel hesaplamalar yapılamamıştır. Kopma dayanımı test sonuçlarına göre kopma dayanımı, % uzama, Young’s modülü değerlerine ait grafikler Şekil 4.17 - 4.26’da verilmiştir.

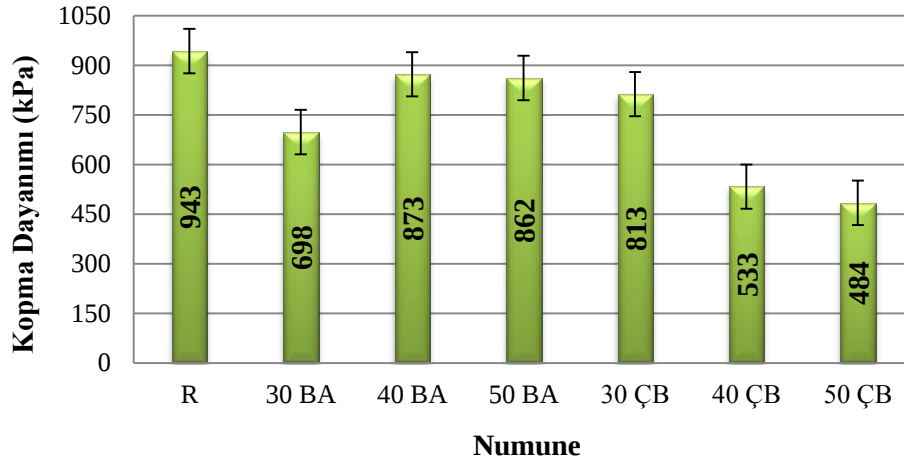
Üretim Yönüne Dik



Şekil 4.17. Üretim yönüne dik kopma dayanımı test sonuçları

Kopma dayanımının üretim yönüne dik yönde verilen sonuçlar Şekil 4.17.'de incelendiğinde, hem BA katkılı hem de ÇB katkılı numunelerin mukavemetlerinin referans numuneye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. BA katkılı numunelerin katkı oranları ile kopma dayanımları arasında anlamlı bir ilişki olduğu ve katkı oranının artmasıyla mukavemetin düşüş eğilimi içerisinde olduğu görülmüştür. Bu durumun BA'in partikül boyutunun çok büyük ($13,5 - 14 \mu$) olması sebebiyle katkı oranı arttıkça BA partiküllerinin polimer zincirleri arasına girerek daha büyük boşluk oluşturması ve zincirler arası etkileşimi azaltmasından kaynaklandığı düşünülebilir. ÇB katkılı numunelerde de aynı sebeple BA ile aynı durum beklenirken %40 ÇB katkılı numunede beklenmedik şekilde mukavemet artışı gözlemlenmiştir. ÇB kodlu numunelerde ise referans numuneye göre çok daha düşük mukavemete sahip olmakla birlikte katkı oranı %30'dan %40'a çıktığında bir artış olduğu, %50 oranına çıkıldığında ise mukavemetin çok düşük olduğu ve dolayısı ile ölçülemediği gözlemlenmiştir.

Üretim Yönü

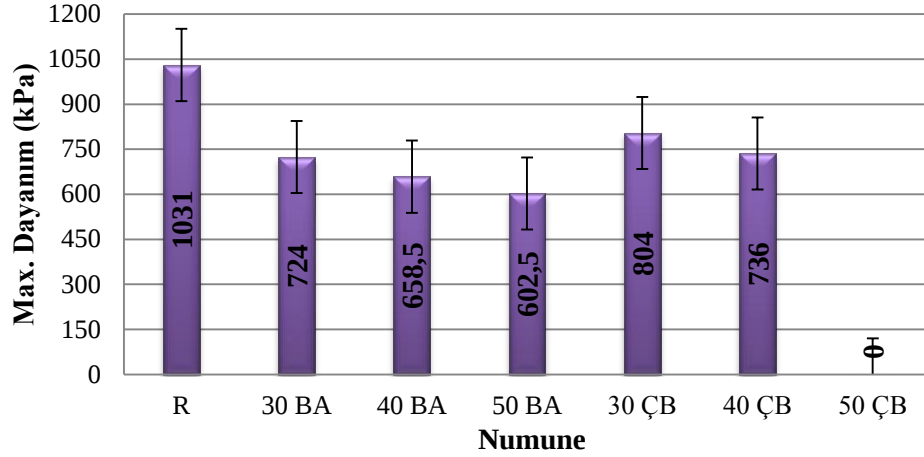


Şekil 4.18. Üretim yönü kopma dayanımı test sonuçları

Üretim yönünde yapılan kopma dayanımı test sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.18.) üretim yönüne dik yönde yapılan kopma dayanımı test sonuçlarına göre tam tersi eğimler tespit edilmiştir. Bu durumun BA'nın partikül boyutunun çok büyük (13,5 – 14 μ) olması sebebiyle referans numuneye göre, bor katkılı numunelerin mukavemetinin düşük olması borik asit ve çinko borat numunelerinin lif içerisinde polimer zincirleri arasına girerek polimer zincirlerini birbirlerinden uzaklaştırması ve dolayısıyla polimer zincirleri arasındaki ikincil bağların daha az veya daha zayıf oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. BA kodlu numuneler BA miktarının artmasıyla kopma dayanımı değerlerinin arttığı ancak 40 BA kodlu numunenin kopma dayanımının 50 BA kopma değerinden yüksek tespit edilmiştir.

ÇB miktarlarının artmasıyla kopma dayanımı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. ÇB katkılı numunelerde de aynı sebeple BA ile aynı durum beklenirken %40 ÇB katkılı numunede beklenmedik şekilde mukavemet artışı gözlemlenmiştir. Yine R kodlu referans numunesi kopma değeri tüm numunelerin kopma dayanımı değerlerinden daha yüksek tespit edilmiştir.

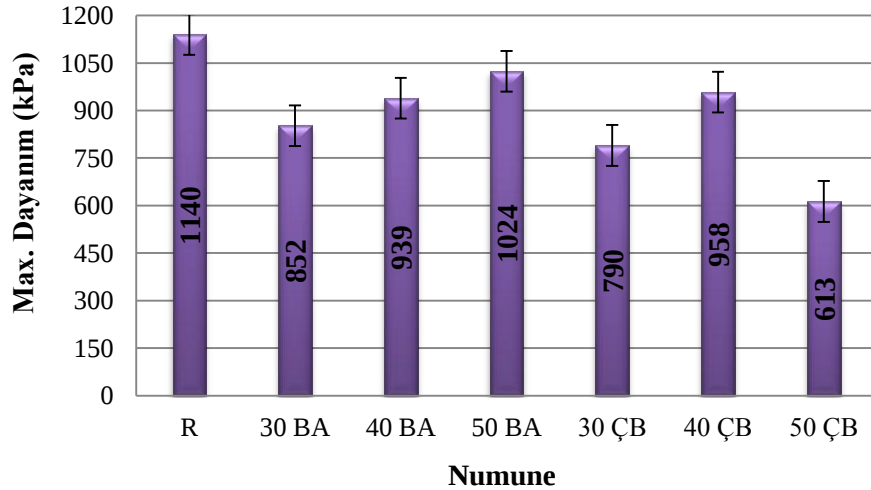
Üretim Yönüne Dik



Şekil 4.19. Üretim yönüne dik max. dayanım sonuçları

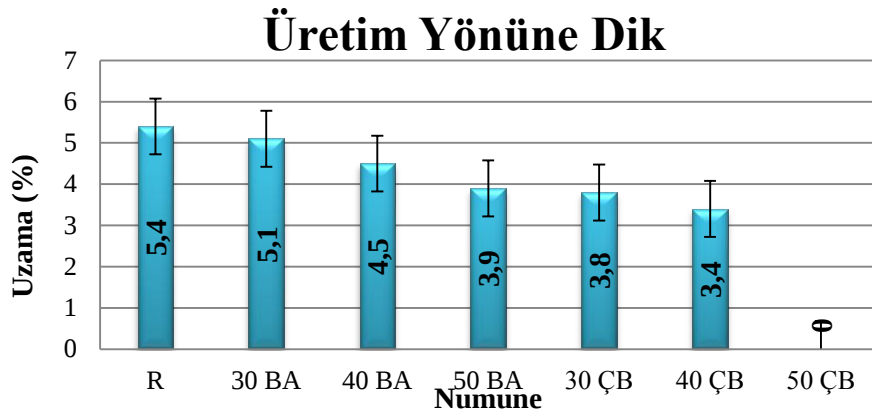
Şekil 4.19’da üretim yönüne dik maksimum dayanım test değerleri incelendiğinde kopma dayanımı test sonuçlarına paralel değerler görülmüştür. R referans kodlu numunenin diğer numunelerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun katkı maddelerinin nanolif yüzey içerisindeki dağılımının mukavemet değerlerini olumsuz etkilediği görülmüştür. BA ve ÇB katkı miktarı artarken maksimum dayanım değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında ÇB katkılı ürünlerin daha yüksek maksimum dayanım değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Üretim Yönü



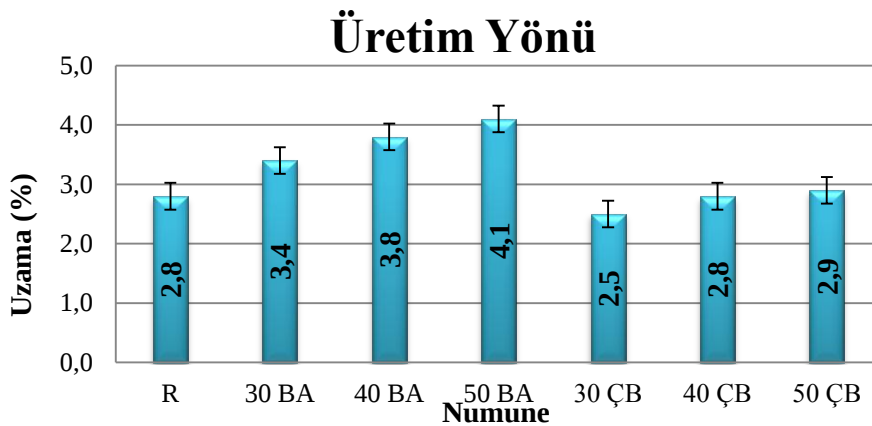
Şekil 4.20. Üretim yönü max. dayanım sonuçları

Şekil 4.20’de verilen üretim yönü maksimum dayanım değerleri incelendiğinde R kodlu numunenin diğer numunelere göre daha yüksek tespit edilmiştir. Nanolif yüzeylerde kullanılan BA katkı maddesi miktarı arttıkça maksimum dayanım değerinin arttığı, ÇB katkı miktarının artmasıyla ise maksimum dayanım arasında bir korelasyon tespit edilememiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu, tek istisnanın 40 BA ve 40 ÇB kodlu numunelerde olduğu görülmüştür. 40 ÇB maksimum dayanım değeri 40 BA maksimum dayanım değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir.



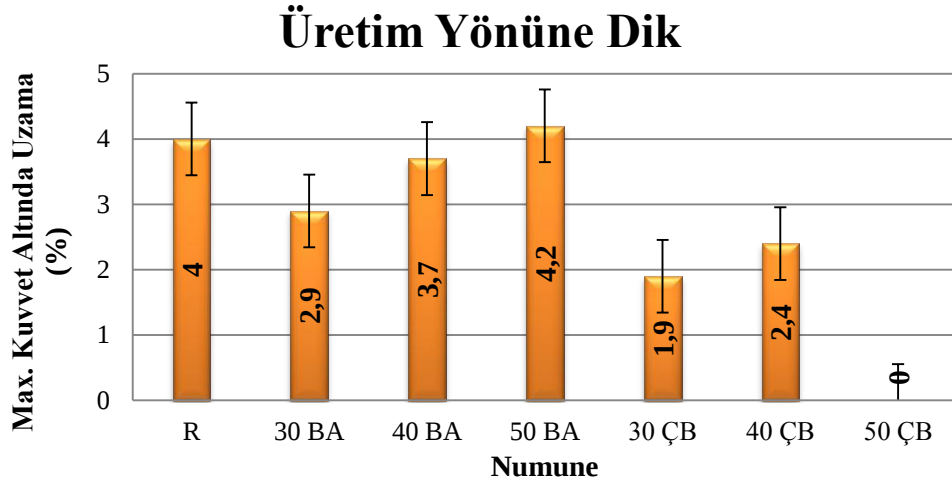
Şekil 4. 21. Üretim yönüne dik % uzama sonuçları

Şekil 4.21’de verilen grafikte R kodlu numune en yüksek % uzama değerine sahip olduğu görülmüş, BA ve ÇB katkı miktarları arttıkça üretim yönüne dik % uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



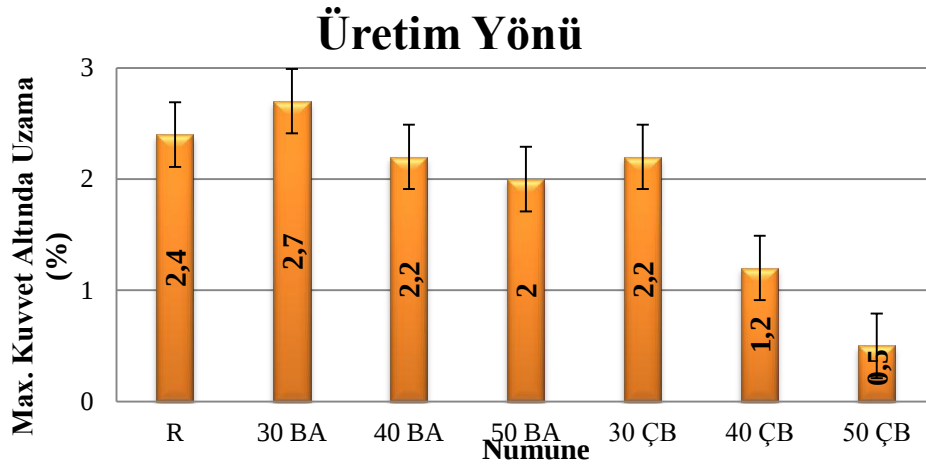
Şekil 4.22. Üretim yönü % uzama sonuçları

Şekil 4.22’de verilen grafikte üretim yönüne % uzama analizinde BA kodlu numuneler incelendiğinde R kodlu numuneden daha yüksek en yüksek % uzama değerine sahip olduğu görülmüş ve BA katkı oranı arttıkça % uzama değerinin arttığı tespit edilmiştir. Benzer bir durum ÇB kodlu numuneler için de geçerlidir; ÇB katkı miktarları arttıkça üretim yönü % uzama değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



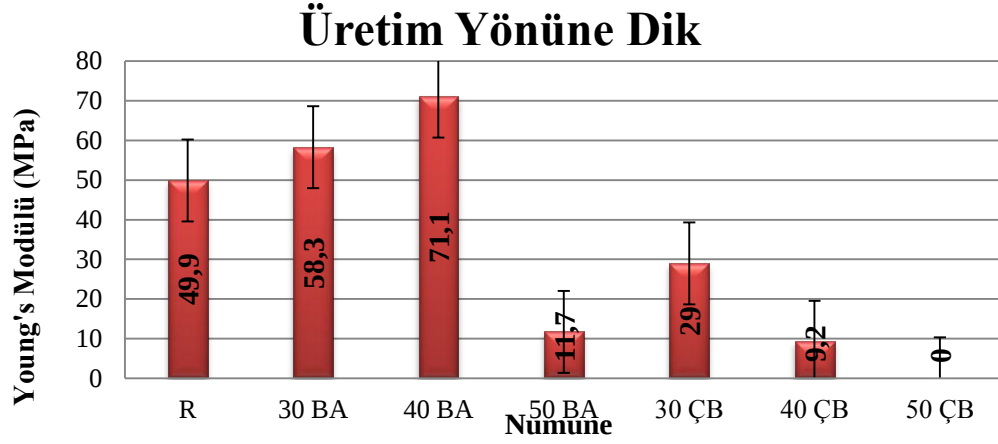
Şekil 4.23. Üretim yönüne dik % max. kuvvet altında uzama sonuçları

Şekil 4.23’de üretim yönüne dik maksimum kuvvet altında % uzama değerleri incelendiğinde BA ve ÇB miktarı arttıkça maksimum kuvvet altında % uzama değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



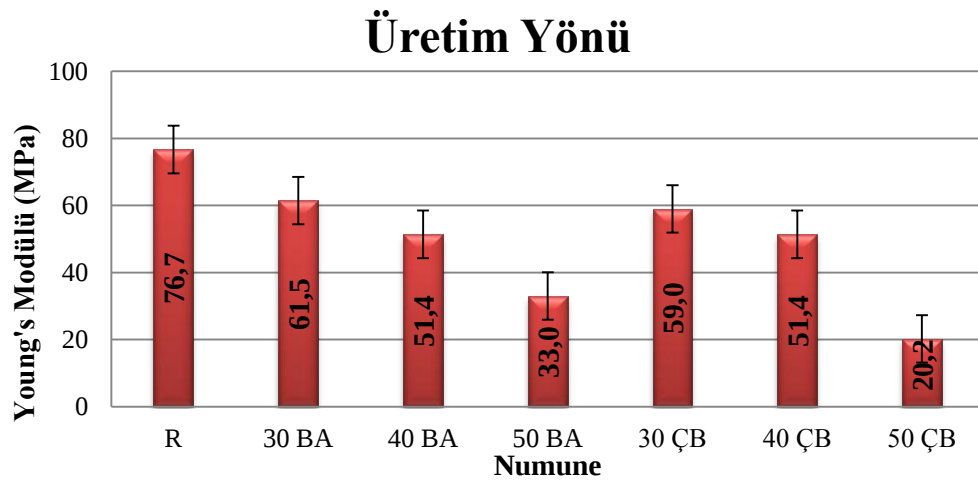
Şekil 4.24. Üretim yönü % max. kuvvet altında uzama sonuçları

Şekil 4.24’de üretim yönü maksimum kuvvet altında % uzama değerleri incelendiğinde BA ve ÇB miktarı arttıkça maksimum kuvvet altında % uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkıli ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.25. Üretim yönüne dik Young’s Modülü sonuçları

Üretim yönüne dik Şekil 4. 25’deki Young’s modülü grafiği incelendiğinde 30 BA ve 40 BA kodlu numunelerinin R kodlu numuneye göre yüksek olduğu, BA miktarının artmasıyla Young’s modülü değerinin arttığı ancak 50 BA kodlu numunenin üretim yönüne dik Young’s modülü değerinin beklenmedik şekilde düştüğü tespit edilmiştir. ÇB katkı miktarının artmasıyla üretim yönüne dik Young’s modülü değerinin düştüğü anlaşılmıştır. Ancak 50 ÇB numunesine ait test değeri tespit edilemediği için yorum yapılamamıştır.



Şekil 4.26. Üretim yönü Young’s Modülü sonuçları

Şekil 4.26’da üretim yönü Young’s modülü grafiği incelendiğinde R referans numunesi diğer tüm numunelerin Young’s modülü değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numunelerdeki katkı miktarları arttıkça üretim yönü Young’s modülü değerlerinin düştüğü görülmüştür. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin birbirine yakın değerler olmakla birlikte BA kodlu numunelerin Young’s modülü değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.6. BA ve ÇB katkılı nanolif yüzeylerin kalınlık ve gramajları

Numune	Kalınlık (mm)	Gramaj (g/m ²)
R	0,0570 ±0,011	6,56 ±0,00028
30 BA	0,0847 ±0,0274	7,88 ±0,00155
40 BA	0,0500 ±0,0012	4,35 ±0,00050
50 BA	0,0468 ±0,0052	3,32 ±0,00070
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

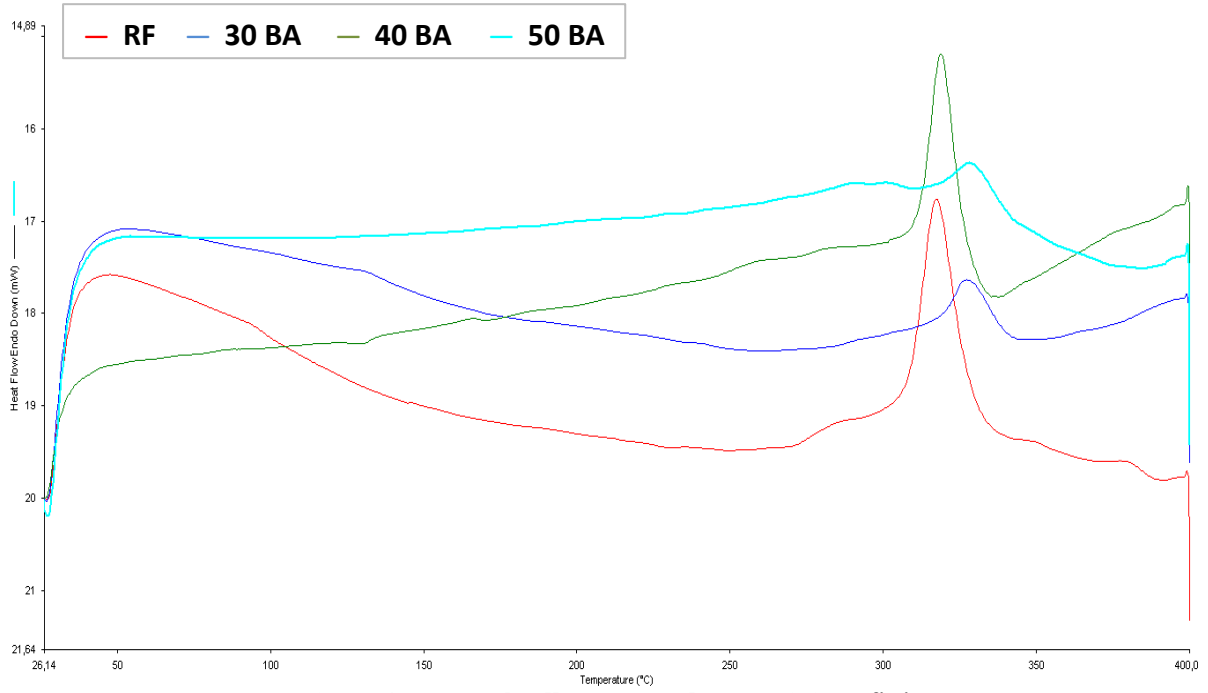
Üretilen nanolif yüzeyler elektro çekim makinesinde üretim işleminin 25 kez tekrarlanması ile elde edilmiştir. 1 kez üretim işlemi için 1 tur ifadesi kullanılmıştı; doğal olarak nanolif yüzeyler 25 turda üretilmiştir. Tablo 4. 6 incelendiğinde kalınlık değerinin 25 kat üretim sonucunda oluşan nanolif yüzey eşit şekilde dağılmadığından dolayı R referans kodlu numuneye göre 30 BA kodlu numunede kalınlık değerinin arttığı daha sonra 40 BA ve 50 BA kodlu numunelerde düştüğü gözlenmiştir. ÇB kodlu numunelerde ise R kodlu numuneye göre çok ince oldukları fakat ÇB miktarı arttıkça kalınlık değerinin de arttığı görülmüştür. Yine de ÇB miktarının kalınlık değerini arttırdığı ancak R referans numuneye göre daha ince kaldıkları anlaşılmıştır.

Gramaj değerlerinde ise R kodlu numuneye göre 30 BA numunesi daha ağır gelmişken, 40 BA ve 50 BA daha düşük ağırlıkta olduğu tespit edilmiştir. ÇB kodlu

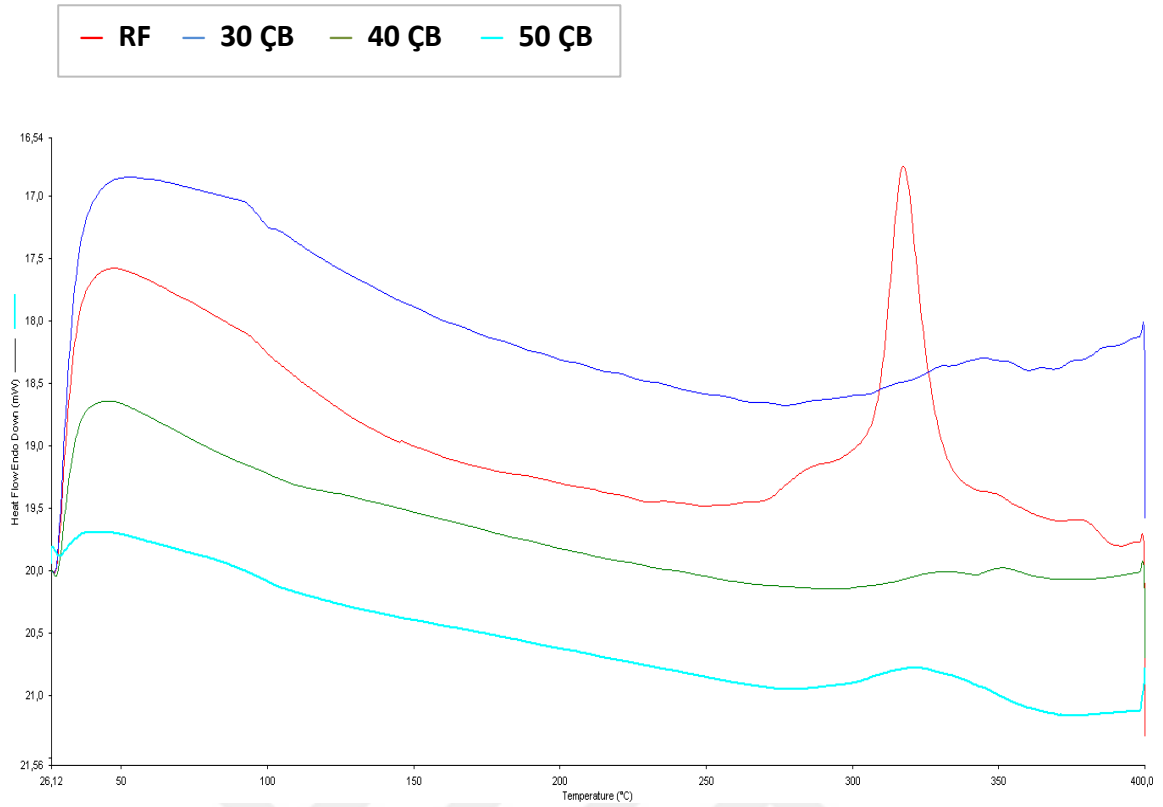
numunelerde ise nanolif yüzeydeki ÇB miktarı arttıkça numunelerin ağırlıklarında düşüş görülmüştür. Bu durumun üretim esnasında ÇB yapılarının üretimde sınırlayıcı bir etki oluşturduğu söylenebilir.

4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

Çalışmada sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB, 50ÇB, kodlu üretilen numunelere yapılan DSC analizleri sonucunda elde edilen DSC termal analiz grafikleri Şekil 4.27 - 4.28'de ve DSC verileri Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.27. BA kodlu numunelerin DSC grafiği



Şekil 4.28. ÇB kodlu numunelerin DSC grafiği

Tablo 4.7. Tüm numunelerin DSC analiz sonuçları

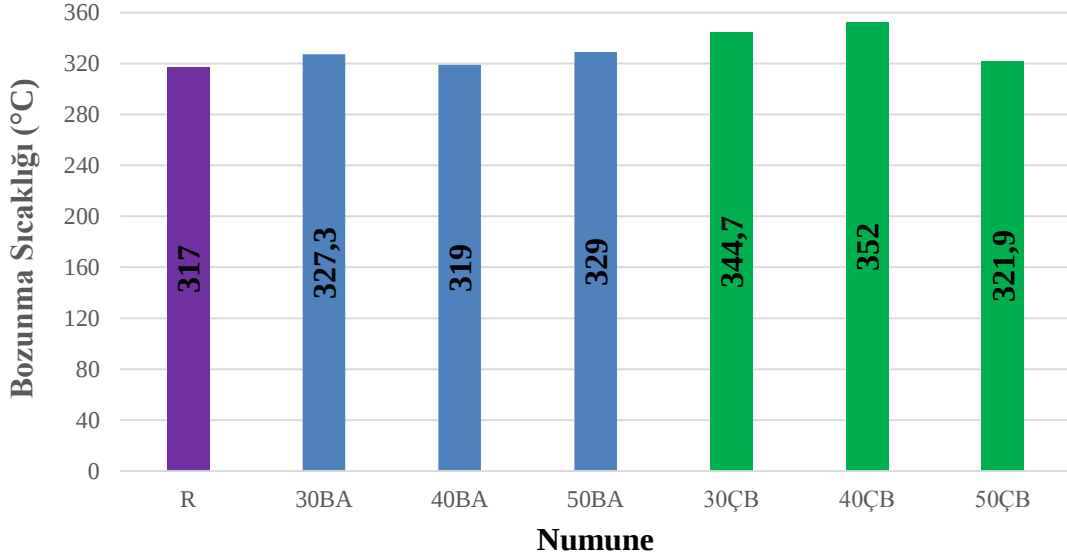
Numune Kodu	Ekzotermik Entalpi (ΔH) (J/g)	Bozunma başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma bitiş Sıcaklığı (°C)	Bozunma Pik Sıcaklığı (°C)
R	-108,2	307,9	329	317
30BA	-29,7	316,5	339,4	327,3
40BA	-80,4	311,2	327,9	319
50BA	-29,7	314,9	343,5	329
30ÇB	-15,7	315,3	359,9	344,7
40ÇB	-25,71	316,1	363,1	352
50ÇB	-33,34	298,1	358,3	321,9

Tablo 4. 7’de verilen tüm P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin DSC termal analizlerinde cihaz kapasitesinden kaynaklı olarak 400°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır. Bor bileşiklerinin

çok daha yüksek sıcaklıklarda bozundukları bilinmekle birlikte P(AN-VAc) nanolifleri daha düşük sıcaklıkta bozunmaktadır. Üretilen numunelere ait termal analiz sonuçları aşağıda yorumlanmıştır.

Bozunma sıcaklıkları (ekzotermik pik sıcaklıkları) P(AN-VAc) liflerinin yapısında meydana gelen bozunma sıcaklığını, ekzotermik entalpi değerleri ise P(AN-VAc) liflerinin bozunması sonucu açığa çıkan enerji miktarını ifade etmektedir. P(AN-VAc) lifleri ısıtıldığı zaman Poliakrilonitrilin yapısı gereği erimemekte, polimer zincirindeki komşu nitril gruplarının halka haline getiren degradasyon (bozunma) reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Poliakrilonitrilin yapısında meydana gelen bozunma ekzotermik pik değeri ile ifade edilmektedir. Bu çalışmada tüm numunelerin DSC termal analiz grafiklerinde bir miktar erime endotermik gözlemlenmiştir. Az miktardaki bu erimenin P(AN-VAc) liflerinin yapısında bulunan vinil asetat monomerlerinden kaynaklanmaktadır (Tiyek, 2006).

Nanolif yüzeylerin bozunmaya başlama sıcaklıkları, bozunma bitiş sıcaklıkları ve bozunma esnasındaki pik sıcaklıkları R referans numunesine göre BA miktarı arttıkça bu sıcaklık değerlerinde düzenli olmamakla birlikte artış görülmüştür. Bozunma bitiş sıcaklıkları ise 40 BA kodlu numune hariç diğer tüm numunelerin özellikle ÇB kodlu ürünlerin R numunesine göre daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Bu durum BA ve ÇB katkılı ürünlerin R numunesine göre bozunma sıcaklığı aralığını arttırdığı, bozunma esnasında bozunma için ihtiyaç duyulan sıcaklık değerinin artması ile numunelerinin sıcaklıklara karşı R numunesine göre daha kararlı ve dayanıklı olduğu görülmüştür. 50ÇB numunesinde beklenmedik bir şekilde bozunma başlangıç sıcaklığı R numunesine göre daha düşük çıkmıştır.



Şekil 4.29. Tüm numunelere ait bozunma sıcaklığı değerleri

Şekil 4. 29’da görüldüğü gibi bozunmanın en hızlı gerçekleştiği pik sıcaklığı değerlerinde borik asit katkılı nanolif yüzeylerde R kodlu numuneye göre BA kodlu numuneler daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak bu artış istikrarlı değildir. Benzer bir durum çinko borat katkılı nanolif yüzeylerde de görülmüştür. ÇB kodlu numunelerin pik sıcaklık değerlerindeki istatistiki olmasa da belirli bir seviyede artış görülmüştür.

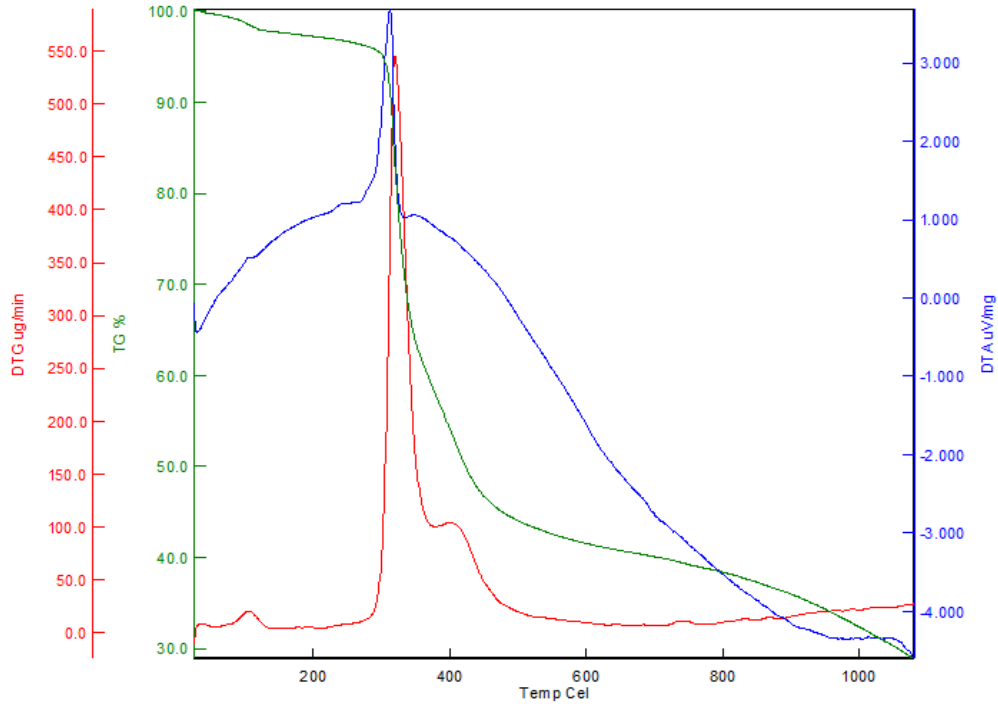
DSC grafiğinde bozunma reaksiyonuna ait ekzotermik entalpi değerleri negatif (-) olarak verilmiştir. Bu değerlere göre tüm numuneler R kodlu numunelere göre daha yüksek entalpi değerleri göstermiştir. BA kodlu numunelere bakıldığında 30 BA ve 50 BA kodlu numuneler aynı entalpi değerine sahipken 40 BA ise daha düşük tespit edilmiştir. Bu durumu BA katkılı numunelerin bozunması için gerekli olan enerji miktarının 30 BA ve 50 BA da daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyulduğunu ifade etmektedir. Ancak bu durumun borik asit miktarı ile doğru orantılı bir şekilde artmadığı görülmüştür.

ÇB kodlu numuneler de ÇB miktarı arttıkça endotermik entalpi değerlerin de düşüş tespit edilmiştir. En yüksek değere 30 ÇB kodlu numunede en düşük değere ise 50 ÇB de olduğu görülmüştür. Bu durumda ÇB miktarı arttıkça bozunma için ihtiyaç duyulan enerjinin de daha da düştüğü anlamına gelmektedir. Ancak ön set ve son set sıcaklık değerlerine bakıldığında bozunma sürecinin daha yüksek sıcaklıklara uzandığı göz önüne alındığında ÇB katkı maddesinin artması ile nanolif yüzeylerin daha ısı kararlılığına sahip olduğu söylenebilir.

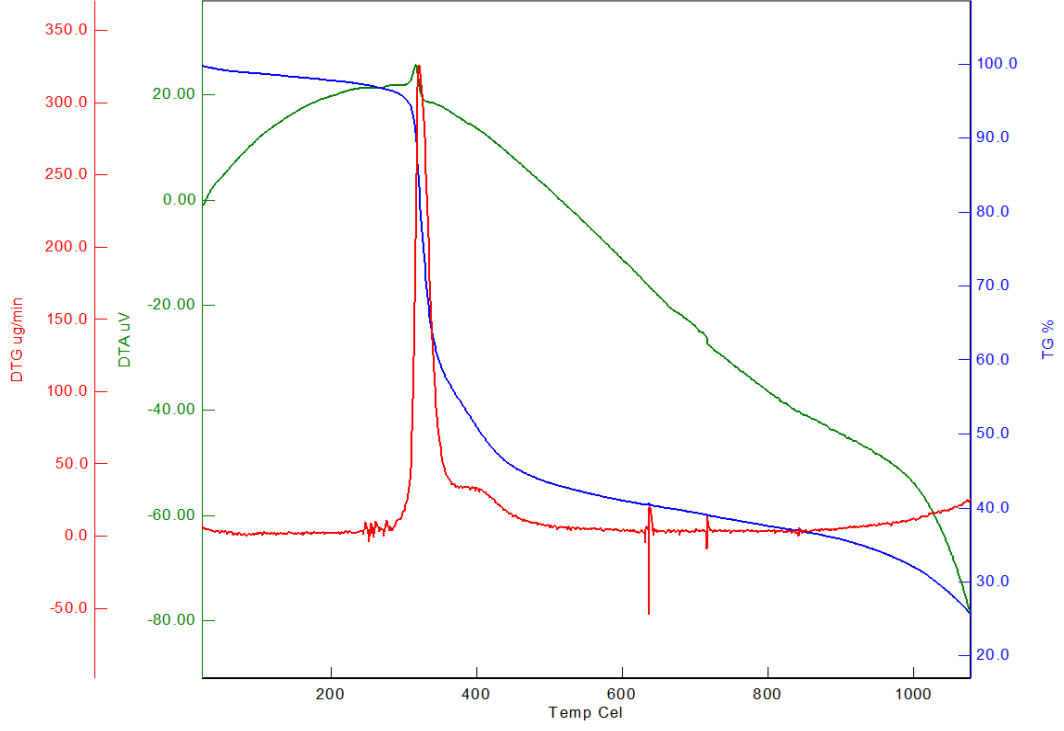
Yukarıda DSC analizi verilerinde elde edilen verilerden BA kodlu numuneler de BA miktarı arttıkça bozunma sıcaklık değerleri R numunesine göre karşılaştırıldığında borik asitin çok etkili bir şekilde bu sıcaklık değerlerini değiştirmedeği, düşük değerler de artışlar görüldüğü ancak bunların istatistiki artışlar olmadığı anlaşılmıştır. ÇB katkılı numunelerde ise bozunmaya dair sıcaklık değerlerinin istatistiki bir artış olmasa da belirgin şekilde artış gerçekleştiği, ÇB katkılı numunelerin ısıl bozunmaya daha kararlı daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

4.6. Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

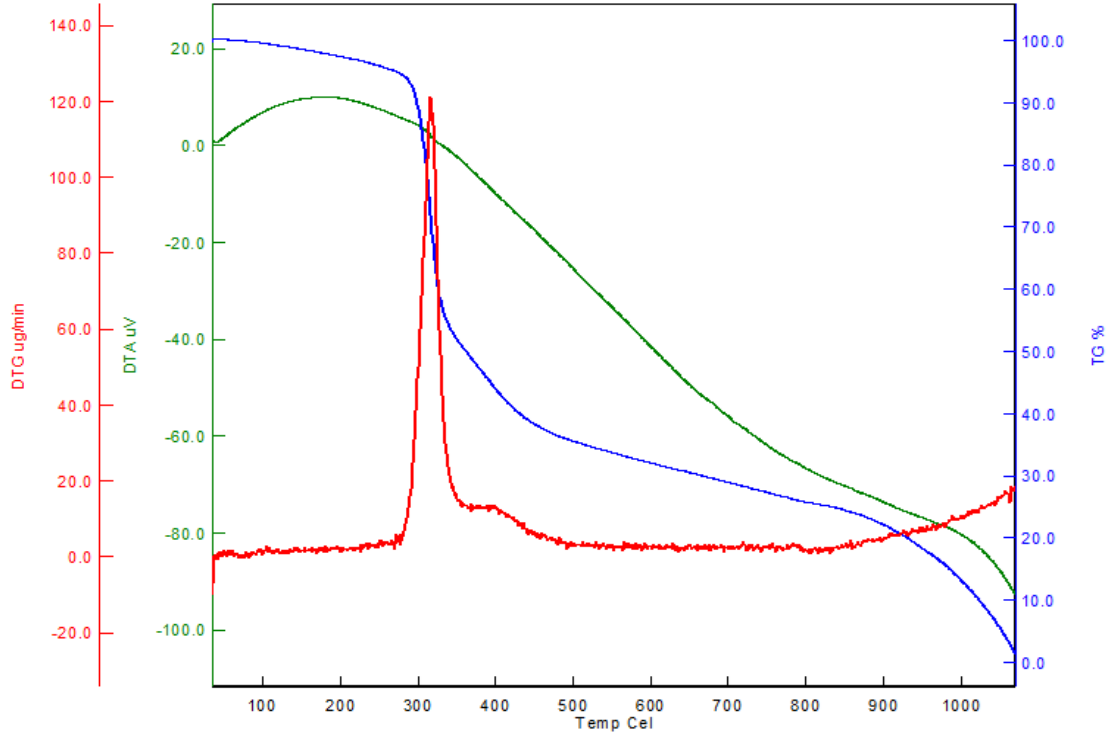
TGA ölçümleri sonucunda, sıcaklığa bağlı olarak numunenin kütlesinde meydana gelen azalmaları gösteren termogram grafikleri elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında sırasıyla R, 30BA, 40BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB ve 50ÇB kodlu numunelere yapılan termogravimetrik analizler sonucu elde edilen termogram grafikleri Şekil 4. 30- 4. 38’de verilmiştir.



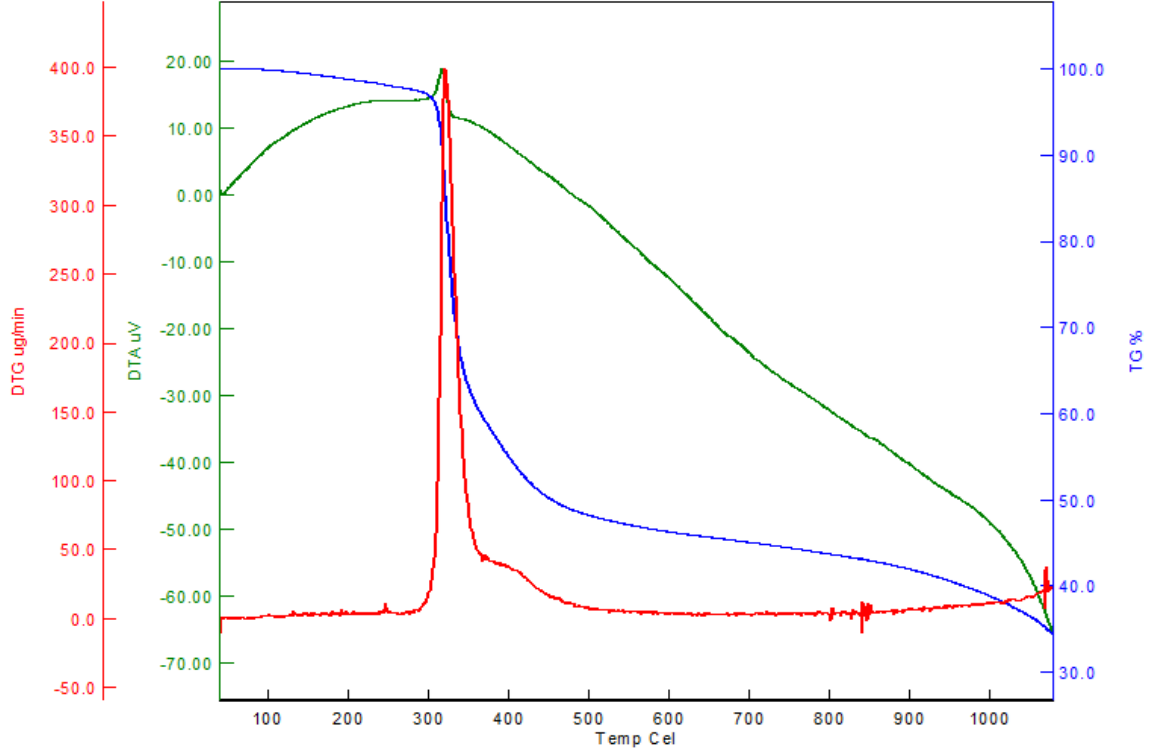
Şekil 4.30. R referans nanolif yüzeyin TGA eğrisi



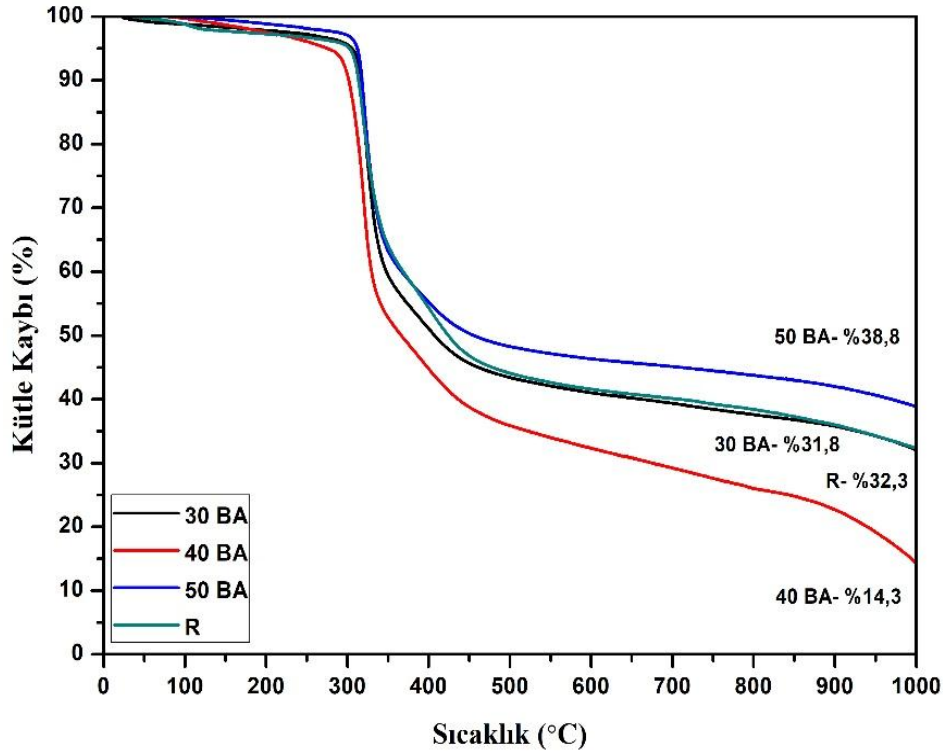
Şekil 4.31. 30 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi



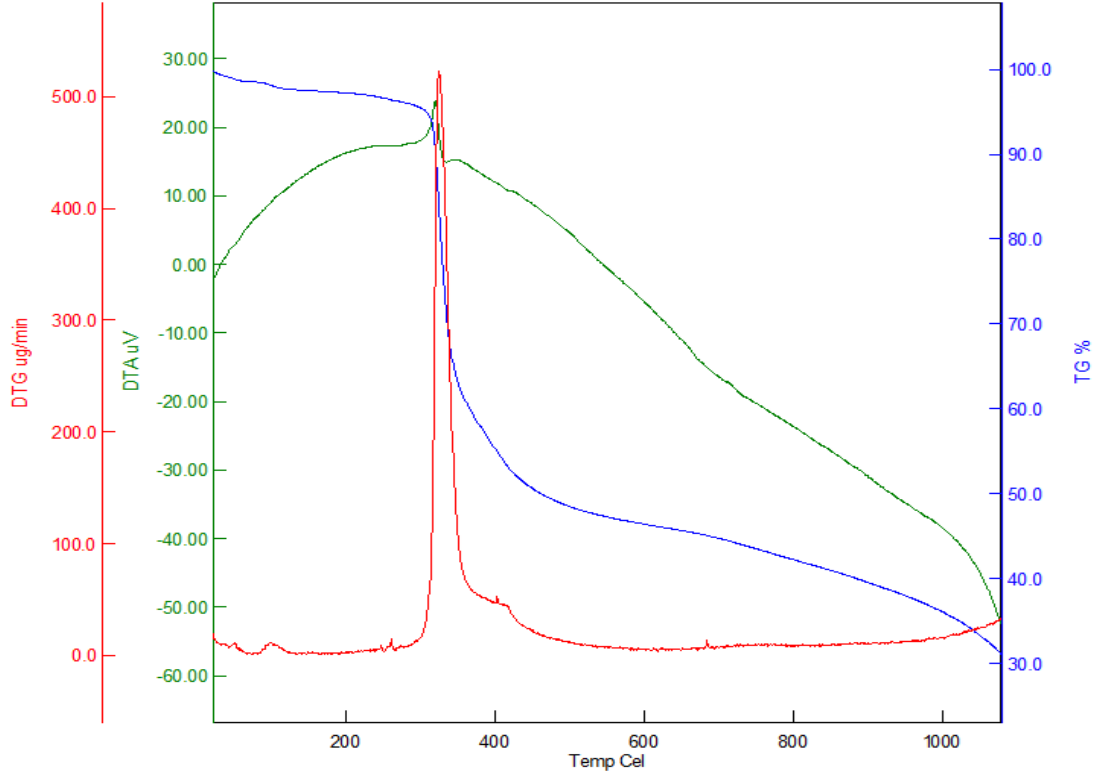
Şekil 4.32. 40 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi



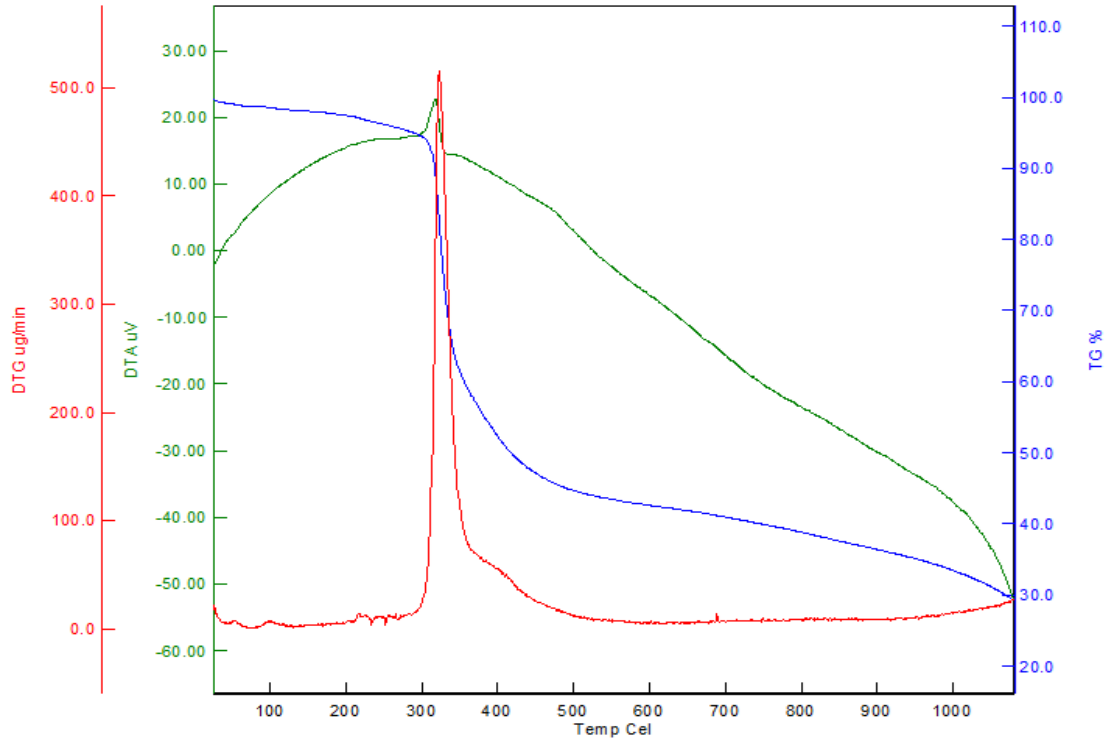
Şekil 4.33. 50 BA nanolif yüzeyin TGA eğrisi



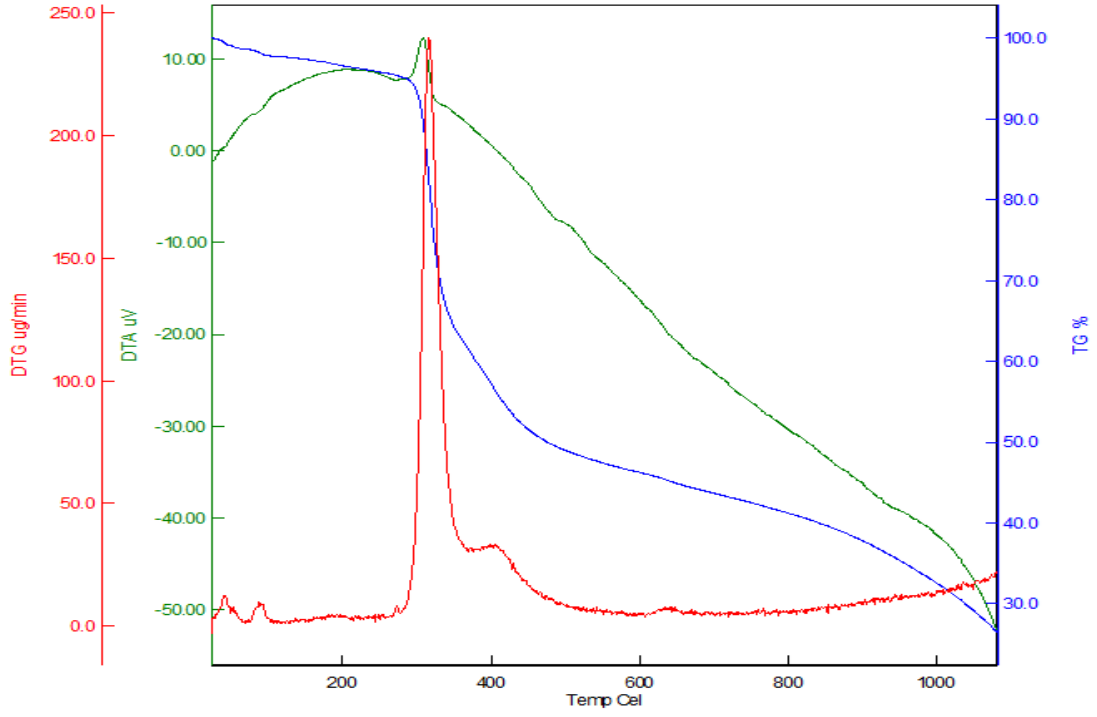
Şekil 4.34. Borik Asit katkılı nanolif yüzeyin TGA eğrilerinin kıyaslanması



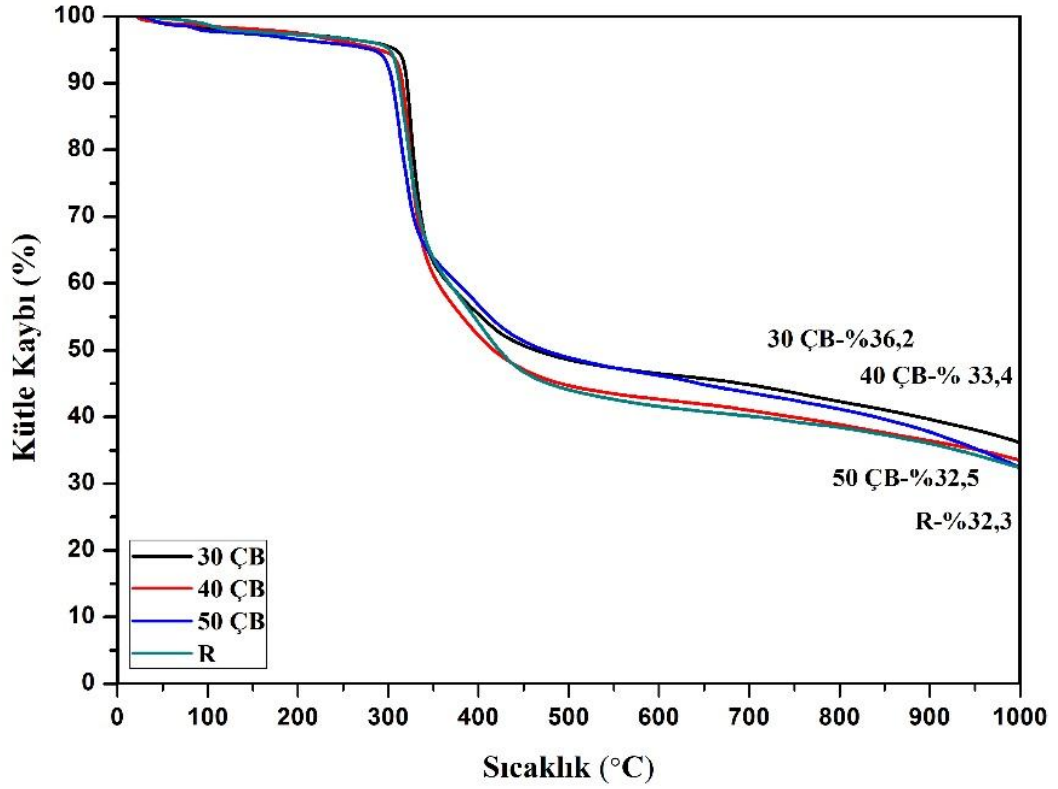
Şekil 4.35. 30 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi



Şekil 4.36. 40 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi



Şekil 4.37. 50 ÇB nanolif yüzeyin TGA eğrisi



Şekil 4.38. Çinko Borat katkılı nanolif yüzeyin TGA eğrilerinin kıyaslanması

Şekil 4. 38’de verilen P(AN-VAc)/Borik asit ve P(AN-VAc)/Çinko borat nanolif yüzeyine ait TGA grafikleri karşılaştırıldığında R referans numunesine göre % - kalıntı miktarlarında artış görülmüştür. Borik asit ve çinko borat katkılı ürünlerin TGA analizlerine ait bilgiler’da verilmiştir.

Tablo 4.8. Tüm numunelerin TGA analizi sonuçları

Numuneler	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Yarılanma sıcaklığı (°C)	Kalıntı (%)
R	286	359	32,3
30 BA	288	403	31,8
40 BA	285	360	14,3
50 BA	286	445	38,8
30 ÇB	288	450	36,2
40 ÇB	297	413	33,4
50 ÇB	294	464	32,5

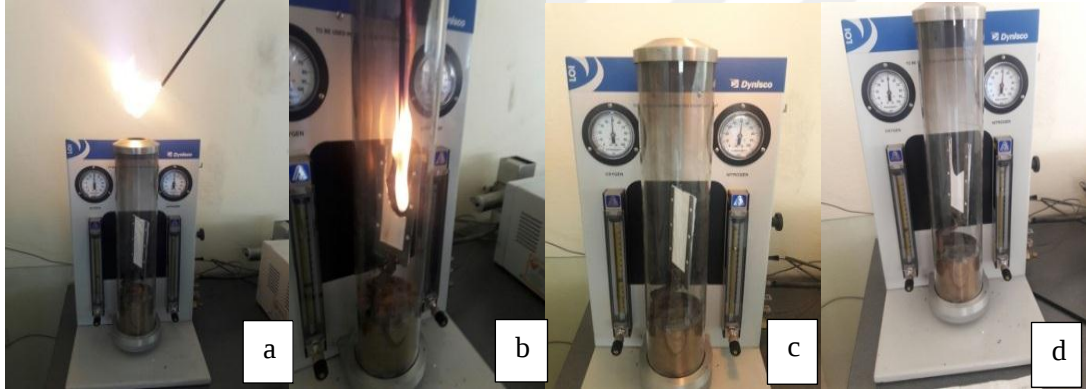
Tablo 4.8’de verilen TGA analizi sonuçları incelendiğinde, R referans numunesi iki kademeli bozunma eğrisi göstermiş olup, yaklaşık 100 °C’ de görülen termal bozunmanın BA katkılı numunelerde ortadan kalktığı, ÇB katkılı numunelerde ise devam ettiği görülmüştür. R referans numuneye göre BA ve ÇB kodlu numunelerin bozunmaya başlangıç sıcaklıkları arasında çok büyük bir fark görülmemekle birlikte BA katkısının termal bozunmanın başladığı sıcaklık üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Literatürde de belirtildiği gibi bor bileşiklerinde alev geciktiricilik etkisinin karbon oksidasyonunu önlemek amacıyla oksijene bariyerlik görevi yaptığından dolayı yüzeyde koruyucu bir kül (char) tabakasının oluşturulması ile ilgili olduğu söylenebilir Çinko borat, yanma proseslerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi değişik basamaklar ile etki etmektedir. ÇB katkısının ise genel olarak artan ÇB oranının termal bozunma başlangıç sıcaklığını artırdığı gözlenmiştir. Bozunma başlangıç sıcaklık değerlerinde ÇB katkısının BA katkısına göre bir miktar daha fazla artış olduğu görülmüştür.

Yarılanma sıcaklığındaki değerlerde ÇB katkılı nanolif yüzeylerin BA katkılı nanolif yüzeylere göre daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak her iki katkı maddesi için de katkı oranı arttıkça yarılanma sıcaklığının artışı da

istatistiksel bir eğilim görülmemiştir. 40 BA ve 40 ÇB kendi katkı maddelerindeki yarılanma sıcaklığında daha düşük tespit edilmiştir. 1000 °C sıcaklık sonundaki kalıntı miktarlarında ise BA katkılı numunelerde borik asit miktarı arttıkça kalıntı miktarının arttığı söylenebilirken, ÇB kodlu numuneler de bunun tam tersi bir sonuç tespit edilmiştir. Çinko borat miktarı arttıkça kalıntı miktarının azaldığı, bu durumun çinko borat yapısında bulunan elementlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7. Limit Oksijen İndeks (LOI) Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

Numuneler ASTM D2863 standardına uygun olarak oksijen ve azot gazları atmosferinde yakılmıştır. Şekil 4. 39’da verilen düzenekte cam fanus içindeki özel bölmeye yerleştirildikten sonra O₂ ve N₂ gazlarının belirlenen oranlarda ortama aşağıdan verilmesiyle bütan gazı kaynaklı alev ile tutuşturularak yakılmıştır.



Şekil 4.39. (a):numunenin yerleştirilmesi (b):alevin yaklaştırılması (c):numunenin yanması (d):numunenin alev sonunda kalan kısmı

Buna göre, R, 30BA, 400BA, 50BA, 30ÇB, 40ÇB, 50ÇB kodlu 7 adet numunenin her birinden üretim yönü ve üretim yönüne dik yönde olarak her bir numuneden 4’er adet alınarak % LOI değerinin belirlenmesi için test uygulanmış, test sonuçları Tablo 4.39 ’da ve Tablo 4.10’da verilmiş, bu değerlere gözlemsel (nicel) olarak yorum getirilmiştir.

Tablo 4.9. BA numunelerine ait % LOI sonuçları

% LOI	R	30BA	40BA	50BA
18	YAVAŞ	YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ
19	NORMAL	NORMAL	YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ
20	HIZLI	HIZLI	NORMAL	NORMAL
21	ÇOK HIZLI	ÇOK HIZLI	ÇOK HIZLI	HIZLI

Tablo 4.10. ÇB numunelerine ait % LOI sonuçları

% LOI	R	30ÇB	40ÇB	50ÇB
18	YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ
19	NORMAL	NORMAL	YAVAŞ	ÇOK YAVAŞ
20	HIZLI	HIZLI	NORMAL	YAVAŞ
21	ÇOK HIZLI	ÇOK HIZLI	ÇOK HIZLI	NORMAL

Literatüre göre R için en uygun % LOI değeri 19,9 olduğu tespit edilmiştir (Mark, 1975). Nicel gözleme dayalı test sonuçlarına göre, % 19 LOI değerinde normal yanma tespit edilmiştir. % LOI değeri arttıkça yanmanın daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Çalışmada üretilen numuneler nanolif yapısında olduğundan yüzey alanı normal liflere göre çok daha fazladır. Bu sebepten dolayı, literatürle kıyaslandığında daha düşük % LOI değerlerinde numunelerin normal yanma davranışı gösterdiği söylenebilir.

Yapılan çalışma sonucunda, literatürde de belirtildiği gibi bor bileşiklerinde alev geciktiricilik etkisinin karbon oksidasyonunu önlemek amacıyla oksijene bariyerlik yaparak yüzeyde koruyucu bir kül (char) tabakasının oluşturulması ile ilgili olduğu ve bu sebepten alev geciktirici bir etki gösterdiği söylenebilir (Lomakin ve Zaikov, 1999).

Borik asit katkılı numunelerin % LOI değerlerini ise R göre yorumlanacak olursak, R de %19 olan değer 30 BA'da R aynı olup %19 limit oksijen indeksi gözlenirken 40 BA ve 50 BA'da %20 olmuştur. Bu durumda R'la 30 BA miktarı aynı olurken 40 BA ve 50 BA'da bu değer biraz artarak %20 olmuştur. Buda oksijen/azot oranının 30BA'ya katkısının olmadığını fakat 40 BA ve 50 BA da arttığının bununda havanın yanma özelliğinin arttığını söyleyebiliriz.

Çinko borat, yanma proseslerinde meydana gelen alevlenme, yanma ve gaz salınımı gibi değişik basamaklar ile alev geciktirici olarak etki etmektedir. Çinko boratların ısı kararlılıkları bileşimlerine bağlı olarak genellikle 290-300°C arasında değişmektedir. (Cahill R., 2004-2005; Eltepe ve ark., 2007; Yüce, 2009). LOI analizi sonucunda, ÇB katkılı numuneler üzerinde çinko boratın görülen etkisinin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Çinko Borat katkılı numunelerin % LOI değerleri R referansa göre yorumlanacak olursak, R de %19 olan değer 30 ÇB’de de R ile aynı değerde kalarak %19 LOI değerindedir. 40 ÇB de %20 limit oksijen indeksi gözlenirken 50 ÇB de ise %21 e çıktığı gözlenmiştir. Bu durumda R göre çinko borat miktarı arttıkça azda olsa oksijen/azot oranının arttığının bununda havanın yanma özelliğinin arttığını söyleyebiliriz.

BA ve ÇB katkılı numuneler birbiriyle kıyaslandığında %19 LOI değeriyle 30BA ve 30 ÇB’de aynı iken 40BA’da ve 50 BA’da %20 LOI seviyelerine çıkmıştır. 40 ÇB’de %20’ye çıkan LOI seviyesi 50 ÇB’da %21 LOI olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak limit Oksijen İndeksi (LOI) değeri için havada gereksinim duyulan yüzde (%) oksijen miktarı ÇB’da, BA’e göre daha iyi olduğu söylenebilir.

4.7. Dikey Yanmazlık Analizi

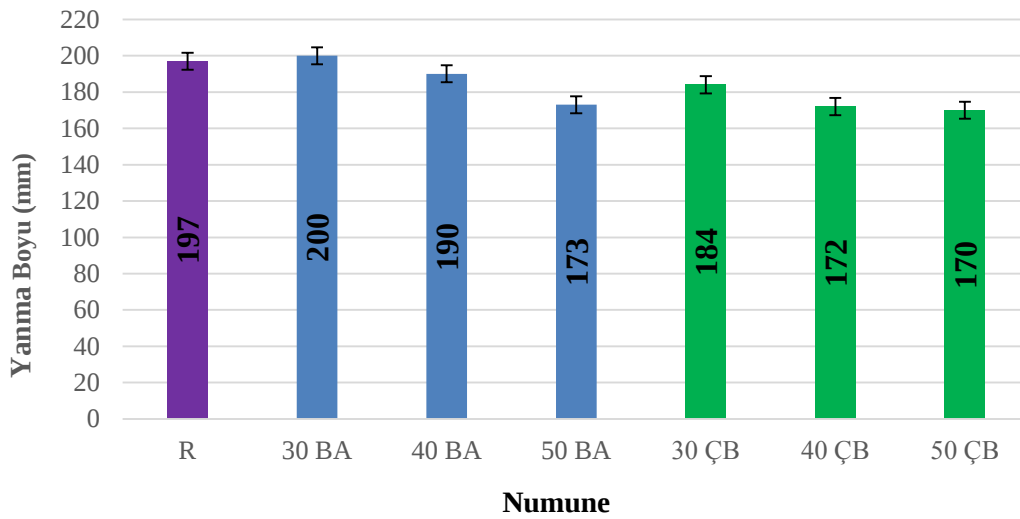
Dikey yanmazlık testi için dik konumdaki tekstil numunesine belirli bir tutuşturma alevinin uygulanması ve tutuşmanın meydana gelmesi için gerekli sürenin belirlenmesidir. Gözleme dayanarak elde edilen nicel veriler Tablo 4.11 ’de verilmiştir.

Tablo 4.11. Tüm nanolif yüzeylerin yanmazlık değerleri

Numune	Yanma Boyu (mm)	Std. Sapma
R	197	0,5196
30 BA	200	0
40 BA	190	1
50 BA	173	3,0550
30 ÇB	184	0,5131
40 ÇB	172	0,8433
50 ÇB	170	0,9070

Bor bileşikleri yanma olayı esnasında yoğunlaşma evresinde CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijenin yanma olayına ulaşmaması adına bariyer görevi yapan koruyucu bir tabaka (char) oluşumuyla ilgili olduğu varsayılmaktadır. Bor katkılı bileşikler, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır (Anonim, 2014).

Bor madeninin oksitlenebilmesi ve erime ısısının 2300°C olması nedeniyle yanmaya mekanizmasına karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı farklı malzemeler içerisinde değişik oranlarda eklenerek yanmayı önleyici madde olarak kullanılabilir. Özellikle çinko borat, borik asit gibi yangın önleyiciler, antimontri oksit ile birlikte kullanıldığında kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı ve dumanın emilme hızını uzattığı için daha üstün mamullerdir (Vural, 2006; Kabasakal, 2011). Bu sebepten dolayı bor bileşiklerinden olan borik asit ve çinko boratın dikey yanmazlık testi sonucu elde edilen veriler Şekil 4.40’da verilmiştir.



Şekil 4.40. Tüm numunelerin yanma boyu analiz sonuçları

Test sonucunda numunenin yanan kısmının uzunluğunu ifade eden yanma boyları incelendiğinde R kodlu numuneye göre 30 BA kodlu numunenin yanma boyunun yaklaşık olarak aynı olduğu, 40 BA ve 50 BA kodlu numunelerin ise yanma boyunun daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Borik asit katkılı numunelerde en kısa yanma boyunun 50 BA kodlu numune de gerçekleştiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre BA miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla BA miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı söylenebilir.

Test sonucunda numunenin yanan kısmının uzunluğunu ifade eden yanma boyları incelendiğinde R kodlu numuneye göre kıyaslandığında ÇB katkı miktarı arttıkça yanma boyunun kısaldığı tespit edilmiştir. ÇB katkılı numunelerde en kısa yanma boyunun 50 ÇB kodlu numune de, en uzun yanma boyunun 30 ÇB kodlu numunede gerçekleştiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre ÇB miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla ÇB miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı söylenebilir.

Şekil 4. 40’de verilen grafik incelendiğinde BA ve ÇB katkılı numunelerin yanma boyları kıyaslandığında ÇB katkılı numunelerin daha kısa yanma boylarına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan çinko borat katkısının borik asit katkısına göre yanmayı geciktirici özelliğe sahip olduğu söylenebilir.



5. SONUÇLAR

Çok iğneli yarı endüstriyel elektro çekim cihazıyla bor katkılı nanolif yüzeylerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, hazırlanan borik asit ve çinko borat bileşikleri ile poliakrilonitril vinil asetat kopolimeri ayrı ayrı dimetilformamid çözücüsü ile karıştırıldıktan sonra polimer çözeltisi ile bor katkılı karışımlar uygun sıcaklık ve miktarlarda çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen karışım elektro çekim cihazında başarılı bir şekilde çekilmiştir. Elektro çekim cihazında uygun parametreler deneme çekimler ile belirlenmiş ve analizler için yeterli miktarda bor katkılı nanolif yüzeyler üretilmiştir.

Numunelerin üretilmesi aşamasından sonra bunların karakterizasyon ve performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

Nanolif yüzeylerin yapısında bulunan bileşiklerin ve fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumlarından P(AN-VAc) kopolimerine ait piklerin dışında $-B-O-H$ bağına ait 944 cm^{-1} , 859 cm^{-1} , 811 cm^{-1} 'de, $O-B-O$ bağına ait 540 cm^{-1} 'de pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin P(AN-VAc) nanolif yüzeylerde bor bileşiklerinin varlığını ispatlamış ve bu değerlerin Esenceli N., (2014) çalışmasıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Borik asit ve çinko borat katkılı nanolif yüzey elde edilmiş, ağ yapının homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Bor katkılı bileşiklerin ağ yapı içerisinde dağınık bir şekilde yerleştiği SEM görüntülerinde görülmüştür. Katı madde oranı arttıkça bor katkılı bileşiklerin bulunduğu nanolif yüzeylerde morfolojik farklılıklar artmıştır. Bu durum her iki bileşik için de (borik asit, çinko borat) geçerlidir. Ortalama nanolif çaplarında, hem BA hem de ÇB katkı oranlarının artışı ile ortalama çaplarda istatistiki bir veri tespit edilememiştir.

Nanolif yüzeylerin EDX elemental analizi incelendiğinde, karbon, oksijen, azot, bor ve çinko elementleri tespit edilmiştir. BA kodlu numuneler de katkı oranı arttıkça nanolif yüzey içerisindeki % bor miktarının arttığı tespit edilmiştir. Benzer durum ÇB kodlu numuneler içinde geçerlidir. ÇB miktarı arttıkça % bor ve % çinko miktarlarının arttığı görülmüştür.

Numunelerin kalınlık ve gramaj değerleri incelendiğinde 25 kat üretim sonucunda oluşan nanolif yüzey eşit şekilde dağılmadığından dolayı, R referans kodlu numuneye göre 30 BA kodlu numunede kalınlık değerinin arttığı, ancak 40 BA ve 50 BA kodlu

numunelerde düştüğü gözlenmiştir. ÇB kodlu numunelerde ise R kodlu numuneye göre çok ince oldukları fakat ÇB miktarı arttıkça kalınlık değeri de arttığı görülmüştür. Yine de ÇB miktarının kalınlık değeri arttırdığı ancak R referans numuneye göre daha ince kaldıkları anlaşılmıştır. Bu durumun üretim esnasında BA ve ÇB yapılarının üretimi sınırlayıcı bir etki oluşturduğu söylenebilir.

Kopma dayanımı ve maksimum kuvvet değeri incelenmesi ile üretim yönüne dik yönde verilen sonuçlar incelendiğinde, BA katkılı numuneler arasında belirli bir oran olmasada bir düşüş içerisinde olduğu görülmüştür, ÇB kodlu numunelerde ise bir artış görülmüştür. BA ve ÇB kodlu numunelerde ise tersi bir durum söz konusudur. Ancak tüm numunelerin kopma dayanımı ve maksimum kuvvet değeri, R referans numunesinden düşük tespit edilmiştir. Üretim yönünde yapılan kopma dayanımı ve maksimum dayanım test sonuçları incelendiğinde ise BA kodlu numuneler BA katkı miktarının artmasıyla kopma dayanımı ve maksimum dayanım değeri arttığı, 40 BA kodlu numunenin değeri 50 BA değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ÇB miktarlarının artmasıyla kopma dayanımı ve maksimum dayanım değeri azaldığı tespit edilmiştir.

% uzama değeri incelendiğinde R kodlu numune diğer tüm numunelerden en yüksek % uzama değeri sahip olduğu görülmüş, BA ve ÇB katkı miktarları arttıkça üretim yönüne dik % uzama değeri azaldığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Üretim yönüne % uzama analizinde BA ve ÇB katkı oranı arttıkça % uzama değeri arttığı tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin daha yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Üretim yönüne dik Young's modülü grafiği incelendiğinde 30 BA ve 40 BA kodlu numunelerinin R kodlu numuneye göre yüksek olduğu, BA miktarının artmasıyla Young's modülü değeri arttığı ancak 50 BA kodlu numunenin üretim yönüne dik Young's modülü değeri beklenmedik şekilde düştüğü tespit edilmiştir. ÇB katkı miktarının artmasıyla üretim yönüne dik Young's modülü değeri düştüğü anlaşılmıştır. Üretim yönü Young's modülü grafiği incelendiğinde R referans numunesi diğer tüm numunelerin Young's modülü değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. BA ve ÇB kodlu numunelerdeki katkı miktarları arttıkça üretim yönü Young's modülü değeri düştüğü görülmüştür. BA ve ÇB kodlu numuneler birbirleri ile kıyaslandığında BA katkılı ürünlerin

birbirine yakın değerler olmakla birlikte BA kodlu numunelerin Young's modülü değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Üretim yönüne dik ve üretim yönündeki kopma dayanımı, % uzama ve Young's modülü değerleri birlikte değerlendirildiğinde borik asit katkılı numunelerin çinko borat katkılı numunelere göre daha mukavemetli ve daha esnek bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

DSC analizi sonucunda, bozunmanın en hızlı geręekleřtięi pik sıcaklığı değerlerinde BA ve ÇB katkılı nanolif yüzeylerde R kodlu numuneye göre daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip olduğu görölmüştür. Benzer bir durum çinko borat katkılı nanolif yüzeylerde de görölmüştür. Bu sonuçlar R referans numunesine göre bor bileşik katkılı nanolif yüzeylerin ısı kararlılıklarının arttığını göstermiştir.

Termogravimetrik analizinde (TGA), tüm numuneler aynı sıcaklık aralığında bozunma tepkimeleri vermiştir. BA katkılı numunelerin BA katkı oranının artmasıyla numunelere ait yarılanma sıcaklık değerlerinin yükseldiği, bozunmaya başlama sıcaklıklarında ise belirgin bir değişimin olmadığı anlaşılmıştır. Çinko borat katkılı numunelerde ise tüm numunelerin R kodlu numuneye göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. R kodlu numuneye göre yarılanma sıcaklığı ÇB kodlu numunelerde oldukça yüksek değerlerde tespit edilmiştir. ÇB katkı oranının artmasıyla numunelere ait yarılanma sıcaklık değerlerinin yükseldiği bozunmaya başlama sıcaklıklarında ise belirgin bir değişimin olmadığı anlaşılmıştır. TGA analizi elde edilen veriler sonucunda çinko borat ve borik asit katkılarının nanolif yüzeylerin termal bozunma değerlerine olumlu olarak etki ettiği görölmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda (Mark, 1975), bazı polimerler ile ilgili elde edilen en uygun P(AN-VAc) % LOI değeri 19,9 değerinde olduğu tespit edilmiştir. Nicel gözleme dayalı olarak geręekleřtirilen bu yöntemde % LOI değeri 19,9' da normal yanma geręekleřtięi ve % LOI değeri arttıķça yanmanın daha hızlı geręekleřtięi bilinmektedir. BA ve ÇB katkılı numuneler birbiriyle kıyaslandığında, havada gereksinim duyulan yüzde (%) oksijen miktarı ÇB katkılı numunelerde daha iyi sonuç verdiği söylenebilir.

Dikey yanmazlık test sonucunda BA miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla BA miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı söylenebilir. ÇB miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla ÇB miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı

söylenabilir. BA ve ÇB katkılı numunelerin yanma boyları kıyaslandığında ÇB katkılı numunelerin daha kısa yanma boylarına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan çinko borat katkısının borik asit katkısına göre yanmayı geciktirici özelliğe sahip olduğu söylenabilir.

Yapılan tüm analizlerin sonuçları irdelendiğinde başarılı bir şekilde üretilen borik asit ve çinko borat katkılı nanolif yüzeylerin, bor katkısı olmayan referans numuneye göre ısı, limit oksijen indeksi ve yanmazlık değerlerinin daha iyi olduğu ve dolayısıyla bor katkısının nanolifli yüzeylerin ısı, limit oksijen indeksi ve yanmazlık değerleri üzerinde pozitif yönde katkı gösterdiği anlaşılmıştır.

Üretilen numuneler içerisinde borik asit ve çinko borat katkılı numunelerden kullanılabilir en uygun oranların çinko borat katkılı numunelerin daha iyi sonuç verdiği bunların içerisinde 50 ÇB'nin en iyi değerlere sahip olduğu görülmüştür. 50 ÇB'den daha iyi olmamak üzere BA katkılı ürünlerden ise en iyi sonucu 50 BA vermiştir.

Daha sonraki çalışmalar için;

Elektro çekim işlemlerinde yaşanan problemlerin en aza indirilmesi için partikül boyutlarının daha düşük olduğu bor bileşikleri kullanılabileceği,

Ortam şartları iyileştirilerek bor katkılı bileşiklerin elektro çekim yöntemi kullanılarak daha yüksek oranlarda kullanılabileceği,

Kimyasal bağlanma özellikleri incelenerek farklı bor bileşikleri kullanılabileceği,

Tez çalışması sonucunda elde edilen termal kararlılığı arttırılmış bor katkılı ürünlerin, endüstriyel alanlarda yüksek sıcaklık gerektiren ürünlerde kullanılabileceği,

Türkiye'deki mevcut bor rezervleri kullanılarak, sıradan tekstil ürünlerini teknik tekstil ürünlerine dönüştürerek ülkeye katma değeri yüksek tekstil ürünleri kazandırılabilirliği,

Yapılacak olan akademik çalışmalara ve sektörel ar-ge faaliyetlerine öncülük edeceği düşünülerek bu tez çalışması yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Gümüş, R., 2010. Simitsonit Cevherinden Çinkoborat Üretimi. *C.B.Ü. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2 (14), 1-16.
- Afacan, İ.G.C., 2013. Thermal Characterization of Composites Of Polyamide-6 And Polypropylene Involving Boron Compounds via Direct Pyrolysis Mass Spectrometry. Doktora Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 189s.
- Akçakoca, E. P., Atav, R., 2006. PAC Liflerinin Bazik (Katyonik) Boyarmaddelerle Boyanma Mekanizmaları. *The Journal of Textile and Engineer*, 13 (61), 41-47.
- Akgül, Ö., 2010. Farklı Bor Bileşiklerinden Çinko Borat Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. 140s.
- Akyurt, S., 2011. Boyalı Kumaşların Soldurulmasında Sodyum Borhidrür Kullanım Şartlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 96s.
- Alıcılar, A., Ökenek, F., Kayran, B., Tutak, M., 2015. Bor Katkılı Stiren Akrilik Boyaların Alev Geciktirme, Duman Bastırma ve Antibakteriyel Etkinlikleri. *Journal Of The Faculty Of Engineering & Architecture Of Gazi University*, 30(4).
- Andrady, A. L. 2008. Science and Technology of Polymer Nanofibers. John Wiley & Sons.
- Anonim, 2014. URL (Son erişim tarihi: 06.08.2017) <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-uretimi>
- Anonim, 2016. URL (Son erişim tarihi: 15.08.2017) <http://www.takvim.com.tr/ekonomi/2016/11/18/enerjide-bizim-borumuz-otecek>).
- Anonim 2017. URL (Son erişim tarihi: 10.08.2017) <http://www.topragizbiz.com/showthread.php/1865-bor-elementi-ve-kullanim-alanlari>
- Ayar B., Gürü, M. Çakanyıldırım, Ç., 2014. Solid Phase Synthesis of Anhydrous Zinc Borate From Zinc and Boron Oxide and Utilization as a Flame Retardant in Dye and Textile, *Gazi University, Journal of Science*, 27(3), 987-991.
- Aydın D., 2015. Çinko Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 123s.
- Aydın, D. Y., Gürü, M., Ayar, B., & Çakanyıldırım, Ç., 2016. Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Uygulanabilirliği. *Journal of BORON*, 1(1), 33-39.
- Baltacı, B., 2010. Synthesis And Characterization Of Nano Zinc Borate and Its Usage as a Flame Retardant for Polymers. Yüksek Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 139s.

- Barnes, C. P., Sell S. A., E. D. Boland, D. G. Simpson, G. L. Bowlin. 2007. Nanofiber Technology: Designing the Next Generation of Tissue Engineering Scaffolds, *Advanced drug Delivers Reviews*, 59: 1413-1433
- Beypazar Ö., 2013. Nanolif Üretiminde Çap Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 86 sayfa.
- Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. *Electrospinning: a Fascinating Fiber Fabrication Technique. Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- Bhat, G., Uppal, R., Eash, C., 2009. Structure and Properties of Meltblown Nanofiber by Electrospinning. *Nanotechnology*, 7, s.216-223.
- Bilgiç, M., & Dayık, M., 2013. Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2).
- Bulutçu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R., 1987. İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Buluttekin, M. B., 2008. Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri. 2. Ulusal İktisat Kongresi, 20-22 Şubat, İzmir, Türkiye.
- Cahill R., 2004-2005. Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants, *MRes in Clean Chemical Technology*.
- Capone, G.J., 1995. Wet Spinning Technology. Acrylic Fiber Technology and Applications. Mason, J.C. (Ed.). Marcel Dekker Inc. New York. 388s.
- Celep, Ş., 2007. Nanoteknoloji Ve Tekstilde Uygulama Alanları. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana. 171s.
- Crook, V., Ebdon, J., Hunt, B., Joseph, P., Wyman, P., 2010. The Influence of Comonomers on the Degradation and Flammability of Polyacrylonitrile: Design Input for A New Generation of Flame Retardants. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2260-2268.
- Çakal, G.Ö., Gögebakan, Z., Coşkun, S., 2011. Investigation of Synergistic Effect of Boron on Fire Retardancy of Cotton Fabrics. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 3, 265-271.
- Çetiner, S., 2011. Polipirol-Poli (Akrilonitril-Ko-Vinil Asetat) Kompozit İnce Film ve Nanolif Oluşumu ve Karakterizasyonu Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul 136s.
- Demir, A., Oruç, F., 2007. Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi. TAD., <http://www.tad.com.tr/makale.aspx?id=126>
- Demirel, M., 2007. Cam Elyaf Takviyeli Poliester Kompozitlere Yanmazlık Özelliği
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Becktan, N.C., 2001. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, (42), 261–272.

- Demirkurt, A., Dayık, M., & Çakmak, E., 2014. Bor Aplike Edilmiş Kumaşların Radyasyon Önleyici Özelliklerinin İncelenmesi. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(3), 10-19.
- Dinç H., 2013. Polyvinyl Borate Synthesis; Preparation Of Nanofiber By Electrospinning Technique And Characterization Of The Prepared Nanofiber. Ms Thesis, Selçuk University, The Graduate School Of Natural And Applied Science, Konya, 68p.
- Doğan, E.N., 2013. Elektrosponning Metodu İle Magnezyum Borat Nano Kompozit Eldesi”, Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.75s.
- Doğan, M., 2011. Production and Characterization of Boron Containing Flame Retardant Polyamide-6 And Polypropylene Composites And Fibers. Doktora Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 195s.
- Doğan, M., Yılmaz, A., Bayramlı, E., 2009. Effect of Boron Containing Materials on Flammability and Thermal Degradation of Polyamid-6 Composites Containing Melamine Cyanurate. *Polymers Advanced Technologies*, 22, 560-566.
- Doğan, M., Bayramlı, E., 2009. Synergistic Effect of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal Stability of Clay Containing Intumescent Polypropylene Nanoclay Composites. *Polymers Degradation and Stability*, 22, 1628-1632.
- Doğan, M., Yılmaz, A., Bayramlı, E., 2010. Synergistic Effect of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal Stability of Intumescent Polypropylene Composites. *Polymers Degradation and Stability*, 95, 2584-2588.
- Dong, F., Li, Z., Huang, H., Yang, F., Zheng, W., Wang C., 2007. Fabrication of Semiconductor Nanostructures on the Outer Surfaces of Polyacrylonitrile Nanofibers by Insitu Electrospinning. *Materials Letters*, 61, 2556–59.
- DPT, 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye.
- Durğun Z.G. 2010. Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 149s.
- Düzyer, Ş., 2009. Nanoliflerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa, 88s.
- Eltepe, H. E., Balkse, D. and Ik, S., 2007. Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (8), 2367-2371
- Erdal M.O., 2013. Elektrospon Yöntemiyle Termoelektrik Nano Yapılar Üretimi Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 93s.

- Esenceli, N., 2014. Bor Bileşikleri Katkılı Poliakrilonitril Liflerinin Üretimi ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, 155s.
- Eti Maden İşletmeleri. 2012. Bor Sektör Raporu. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. URL (erişim tarihi: 08.04.2017)
- Eti Maden İşletmeleri. 2013. 2009-2013 Stratejik Planı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. URL (erişim tarihi: 12.08.2017)
- Frushour, B.G., Knorr, R.S., 1985. Acrylic Fibers. Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV: Fiber Chemistry. Lewin, M., Pearce, E.M. (Eds). Marcel Dekker Inc. New York. 1090s.
- Frushour, B.G., 1995. Acrylic Polymer Characterization in the Solid State and in Solution. Acrylic Fiber Technology and Applications. Mason, J.C. (Eds). Marcel Dekker Inc. New York. 388s.
- Gemci, R., ve Gülşen, G., 2010. Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt 4, No:1, 1-10.
- Gündüz, A., 2014. Elektrospinning Yöntemiyle Biyobozunur Pcl Polimeri Kullanılarak Nanolif Tekstil Yüzeylerinin Üretilmesi Ve Üretim Parametrelerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, 92s.
- Günsal, Ç., 2007. Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 196s.
- Göktaş, A. 2008. Electrospinning of Polystyrene/Butyl Rubber Blends: A Parametric Study Bitirme Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Türkiye, S.28-39.
- Hirase, R., Hasegawa, M., Shirai, M. 2003. Conductive fibers based on poly (ethylene terephthalate)-polyaniline composites manufactured by electrochemical polymerization. *Journal Of Applied Polymer Science*, 87(7), 1073-1078.
- Huang, B., Wang, Z., Li, G., Huang, H., Xue, R., Chen, L., and Wang, F., 1996. Lithium Ion Conduction In Polymer Electrolytes Based on PAN, *Solid State Ionics*, 85, 79–84.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, (63) 2223–2253
- Huang, X., Zhong, J., Dou, L., Wang, K., 2010. Combustion Synthesis of CaB6 Powder From Calcium Hexaborate and Mg. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2), 143-149.
- Hwang, H.J., Barakat, N.A., Kanjwal, M.A., Sheikh, F.A., Kim, H.Y., & Abadir, M. F., 2010. Boron Nitride Nanofibers By The Electrospinning Technique. *Macromolecular Research*, 18(6), 551-557.

- İbibikcan, E., 2013. Use of Boron Compounds As Synergistic Flame Retardant in Low Density Polyethylene – Ethylene Vinyl Acetate Blends and Nanocomposites. Yüksek Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 80s.
- İlhanlı, O. B., Erdogan, T., Tunca, U., and Hizal, G., 2006. Acrylonitrile Containing Polymers via a Combination of Metal-Catalyzed Living Radical and Nitroxide-Mediated Free-Radical Polymerization Routes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 3374-3381.
- Kabasakal, F.M., 2011. Hammaddeleri Farklı Tekstil Malzemelerine Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılmasında Yeni Uygulamalar. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 76s.
- Kalın, M.B., 2008. Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 86s.
- Kaynak, C., Özkaraca, A.C., 2013. Use of Zinc Borate As the Third Component of A Traditional Brominated Flame Retardant System in Acrylonitrile Butadiene Styrene. *Fire and Materials*, 37, 491-502.
- Kılıç, M.A., 2004. Bor Madeninin Türkiye Aksından Önemi ve Gelecekteki Yeri. *II Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir. 12s.
- Kılıç, B., 2005. Borik Asit Üretimi. Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi. İstanbul. 104s.
- Kırıştı, M., 2011. Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/İletken Polimer Kompozit Nanoliflerinin Elektroegirme Yöntemi ile Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Isparta. 104s.
- Kiraz, N., Aktaş, Ö., Arslan, O. 2005. Anorganik Kimya Laboratuvarı Ders Notları, Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.
- Kozanoğlu, G.S., 2006. Elektrosponing Yöntemi İle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. 161s.
- Kracklauer, J., Lewin, M., Atlas, S.M., Pearce, E.M., 1978. Flame Retardant Polymeric Materials. New York: Plenum Pres, 115-118.
- Landrock, A., 1983. Handbook of Plastics Flammability and Toxicology. *Noyes Data: Park Ridge. NJ*.
- Lee, S., Kim, Y.J., Kim, D.H., Ku, B.C., Joh, H.I., 2012. Synthesis and Properties of Thermally Reduced Graphene Oxide/Polyacrylonitrile Composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(6), 741-743.
- Liu, Q., Xiong, Cao, M., and Chen, Y., 2008. Preparation of Branched Polyacrylonitrile through Self-Condensing Vinyl Copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 494-500.

- Lu, S.Y., Hamerton, I. , 2002. Recent Developments In The Chemistry Of Halogen-Free Flame Retardant Polymers. *Progress in Polymer Science*, 27, 1661-1712.
- Lomakin, S.M., Zaikov, G.E., 1999. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy. Utrecht: VSP.
- Ökenek, F., 2013. Su Bazlı ve Stiren Akrilik Esaslı Boyalarda Alkali- Toprak Alkali Borat Katkılarının Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 98s.
- Ömeroğulları, Z., Kut, D., 2012. Tekstilde Güç Tutuşurluk. Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17(1), 1-16.
- Özdemir Köklü M., 2012. Bor İçerikli Nanomalzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 209s.
- Öz M.K., 2006. Yanmaya Karşı Dirençli (FR) Ve Katyonik Boyalarla Boyanabilen (CD) Polyester Üretimi ve Bu Polyesterin Elyaf Prosesi. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, 86s.
- Paipitak, K., Pornprach, T., Mongkontalang, P., Techitdheera, W., Pecharapa, W., 2011. Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Proceeding Engineering*, 8, s.101–105.
- Peak, D., Luther, G.W., Sparks, D.L., 2003. ATR-FTIR Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2551-2560.
- Polymer Science, Cilt: 86, s: 773-778. Baltacı, B., 2010. Synthesis And Characterization Of Nano Zinc Borate and Its Usage As A Flame Retardant for Polymers. Yüksek Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 139s.
- Qiu, G., Tang, Z. L., Huang, N. X., and Chen, H. J., 2001. Investigations of the Copolymerization of Acrylonitrile with Vinyl Acetate and Sodium Methallylsulfonate *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 854-860.
- Ramakrishna S., K. Fujihara, W. Teo, T. Lim, Z. MA. 2005. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore p.10-15
- Sarac, A.S., Ozkara, S., Ustamehmetoglu, B., Ozgur, G., 1999. Electroinduced Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Ce(IV), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 2319-2327.
- Sarı M., 2008. Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 64s.
- Seçkin, T., Köytepe, S., 2010. Synthesis and Characterization of Borax-Polyimide for Flame Retardant Applications. *Macromolecular Symposia*, 296, 575–58.
- Selbes, M., 2013. Elektro-Eğirme Yöntemiyle Nanofiber Tabakalı Hava Filtresi Üretimi ve Performans Testleri. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya. 117s.

- Selvakumar, N., Azhagurajan, A., Natarajan, T.S., Mohideen Abdul Khadir, M., 2012. Flame-Retardant Fabric Systems Based on Electrospun Polyamide/Boric Acid Nanocomposite Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 614-619.
- Shen, K., Griffin, T., 1990. Fire and Polymers. ACS Symposium Series 245. *American Chemical Society*. Washington. DC. 12.
- Smith, R.A., 2009. Basic Geology and Chemistry of Borate. Materials and Equipment-Whitewares: *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 22, 61–75.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557–569
- Süpüren, G., Çay, A., Kanat, E., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I., 2007. Nano Lifler (Bölüm 1), *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1, s. 15-17.
- Şahintürk Y. S., 2010. Poliakrilonitril Bazlı Nanoelyafların Elektroeğirme Yöntemi İle Üretme Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara. 57 s.
- Üstündağ, G.C., Karaca, E., 2009. Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi ile Elde Edilen Nanolif Yüzeylerin İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(1)
- Üstündağ, G.C., 2009. Elektrosinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa. 181s.
- Tiyek, İ., 2006. Akrilik Lif Üretiminde Koagülasyon Banyosu Parametrelerinin Lif Fiziksel Özelliklerine Etkisi Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir. 211s.
- Tiyek İ., 2014. Tekstil Maddeleri II Ders Notları, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Vural, A., 2006. Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. 122s.
- Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Liu, J., Wei, Q., 2013. Nanostructures and Surface Nanomechanical Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 1152-1157.
- Wang, J., Wang, T., Li, L., Wu, P., Pan, K., & Cao, B., 2014. Functionalization of Polyacrylonitrile Nanofiber Using ATRP Method For Boric Acid Removal From Aqueous Solution. *Journal of Water Process Engineering*, 3, 98-104.
- Xie, K., Gao, A., Zhang, Y., 2013. Flame Retardant Finishing of Cotton Fabric Based on Synergistic Compounds Containing Boron and Nitrogen. *Carbohydrate Polymers*, 98, 706-710.

- Yang, C. R., Perng, J. T., Wang, Y. Y., and Wan, C. C., 1996. Conductive Behaviour of Lithium Ions In Polyacrylonitrile, *Journal of Power Sources*, 62, 89–93.
- Yener, F., 2010. Klasik ve İğnesiz Elektrospinning Yöntemleriyle Elde Edilen NanoLiflerin Kıyaslanması ve Bu Yöntemlerdeki Sistem Parametrelerin Lif Üzerindeki Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 120s.
- Yıldırım B., 2016. Polimer Esaslı Grafen Katkılı Yeni Nesil İletken Nanokompozit Malzemelerin Üretimi, Yapısal Özelliklerinin ve İletkenlik Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, K.Maraş, 177s.
- Yıldırım, D., Öktem, T., Seventekin, N., 2004. Nano Lifler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 14(1):7-10.
- Yılmaz, Z., 2011. Elektrospinning Yöntemiyle Elde Edilen Poliüretan Nonolifler Üzerinde Sistem Parametrelerinin Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, K.Maraş. 132s.
- Yılmaz, D., 2009. Sodyum Bor Hidrür'ün Tekstil Terbiyesi İşlemlerinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 228s.
- Yiğitbaşıoğlu, H., 2004. Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2). 13-25.
- Yüce S., 2009. Çinko Borat Üretimi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 137s.
- Ziğal, N., 2012. Nanolif Kaplı Kuvars Kristal Mikroterazi Yüzeyler ile Kütle Hassas Biyosensörlerin Performansının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, s.45-87.
- Zhang, W.F., Liu, C.L., Ying, Y.G., & Dong, W.S., 2010. The Preparation and Characterization of Boron-Containing Phenolic Fibers. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1), 89-94.
- Zhang, C., Du, Z., Li, H., and Ruckenstein, E., 2002. Acrylonitrile-co-vinyl Acetate With Uniform Composition Via Adiabatic, Self-Heating Copolymerization In A Concentrated Emulsion, *Polymer*, 43, 2945-2951.
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S., Chu B., 2002. Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, *Polymer*, 43, s.4403-4412.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Esra ARISAL
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.04.1989 MALATYA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (543) 3155007
Faks :
e-posta : esraarisal@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Tekstil Mühendisliği Bölümü	2017
Lisans	KSÜ/ Tekstil Mühendisliği Bölümü	2014
Önlisans	İ.Ü./Yakınca Meslek Yüksek Okulu Tekstil Teknolojileri Bölümü	2010
Lise	Atatürk Kız Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2016	Kahramanmaraş	Planlama Mühendisi
2014-2015	Malatya	Üretim- Planlama Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Tiyek, İ., Arısal E. 2017. Harran I. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı " Farklı Bor Bileşikleri Katkılı Termal Özellikleri İyileştirilmiş Nanolifli Tekstil Yüzeylerinin Üretimi" ŞANLIURFA, Turkey.

Hobiler

Teknik tekstiller, Bilim teknik dergileri okuma, Ev dekorasyonu ve tasarımı, Mutfak sanatları, Farklı yerleri görme