

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**NANOKİL KATKILI PVA NANOLİFLERDE
ULTRASONİKASYON UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED ZAHİD KOÇ

DENİZLİ, ARALIK - 2019

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



NANOKİL KATKILI PVA NANOLİFLERDE
ULTRASONİKASYON UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED ZAHİD KOÇ

DENİZLİ, ARALIK - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

MUHAMMED ZAHİD KOÇ tarafından hazırlanan "NANOKİL KATKILI PVA NANOLİFLERDE ULTRASONİKASYON UYGULANMASI" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.11.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

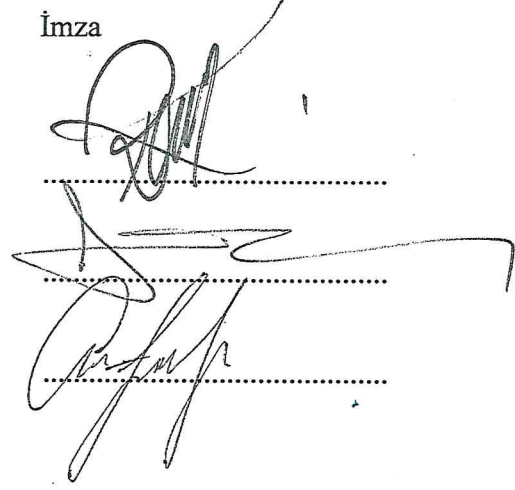
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Reyhan KESKİN

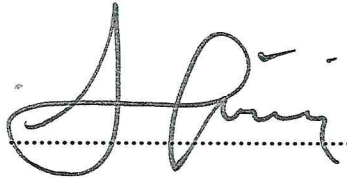
Üye
Prof. Dr. Sema PALAMUTCU

Üye
Doç. Dr. Funda CENGİZ ÇALLIOĞLU



Handwritten signatures of the jury members, including the advisor and two members, with dotted lines indicating the signature lines.

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/12/2019 tarih ve ...51/12... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Handwritten signature of Prof. Dr. Uğur YÜCEL, with a dotted line indicating the signature line.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması PAÜ BAP Koordinatörlüğü tarafından 2013FBE024
nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



Muhammed Zahid KOÇ

ÖZET

**NANOKİL KATKILI PVA NANOLİFLERDE ULTRASONİKASYON
UYGULANMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MUHAMMED ZAHİD KOÇ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:DR. ÖĞR. ÜYESİ REYHAN KESKİN)
DENİZLİ, ARALIK - 2019**

Bu çalışmada saf PVA (polivinil alkol) nanolifleri ile nanokil katkılı PVA nanoliflerinin elektroegirme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilerek üretim sırasında işlem parametreleri incelendi, nanokilin PVA çözeltisi içinde homojen karışması, çökmemesi için ultrasonikasyon metodu uygulandı ve görüntüleme analizleri gerçekleştirildi.

PVA'nın farklı derişimlerde sulu çözeltisi hazırlandı ve farklı parametreler kullanılarak nanolif ağlar çekildi. Ayrıca PVA'nın sulu çözeltisine nanokil ilavesi ile nanokil katkılı PVA çözeltileri, hem manyetik karıştırıcı ile hem ultrasonik karıştırıcı ile hazırlanarak nanokil katkılı nanolifler elde edildi. Nanokil olarak modifiye edilmiş, organo montmorillonit kullanıldı. Bu nanoliflerin yapısal analiz sonuçları değerlendirildi ve FESEM (Fourrier dönüşümlü taramalı elektron mikroskobu) cihazı ile hem SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri hem de EDX (enerji yayımlı X ışını analizi) karakterizasyonu gerçekleştirildi. SEM görüntüleriyle nanokilin polimer çözeltisi içindeki dağılımı incelendi. EDX ve FTIR (Fourrier transform infrared spektrofotometre) analizi ile numunelerin iç yapısı incelendi, ayrıca nanokil ilavesinin çözeltinin fiziksel özelliklerine (iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi) etkisi, elde edilen nanoliflerin inceliği ve çap dağılımı üzerindeki etkileri araştırıldı. Ultrasonikasyon uygulamasının nanokilin polimer içindeki dağılımına etkisi de araştırıldı. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PVA'nın sulu çözeltilerine nanokil ilavesinin düzgün ve ince çaplı nanolif eldesine etkisi araştırıldı.

Araştırmada kısmen hidrolize PVA polimeri kullanıldı; çözeltiliye nanokil ilavesinin, çözeltinin iletkenliğini artırdığı, ancak yüzey gerilimi üzerinde ciddi bir etki oluşturmadığı tespit edildi. Nanokil ilaveli çözeltinin nanolif çekimi için gerekli voltaj değerini artırdığı da gözlemlendi.

ANAHTAR KELİMELEER: PVA nanolif, ultrasonikasyon, nanokil katkılı nanolifler

ABSTRACT

ULTRASONICATION APPLICATIONS OF NANOCCLAY REINFORCED NANOFIBERS

MSC THESIS

MUHAMMED ZAHİD KOÇ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

TEXTILE ENGINEERING

(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. REYHAN KESKIN)

DENİZLİ, DECEMBER 2019

In this study, PVA nanofibers without nanoclay and nanoclay reinforced PVA nanofibers are produced by electrospinning method and characterized with FESEM. During pure PVA nanofiber production, system parameters such as: applied voltage, distance and flow rate, and solution parameters (viscosity, surface tension, electrical conductivity) are changed and their effects on nanofiber morphology is investigated. For homogenous distribution of nanoclay in PVA solutions, ultrasonic mixing method was used.

PVA solutions with different concentration were prepared and using electrospinning method, nanofibers were produced with changing system parameters. Also nanoclay added PVA aqueous solutions were prepared by mechanical and ultrasonic mixing methods. From these solutions, with electrospinning method, nanofiber webs were produced and their image analysis was performed by SEM. Morphological structure and diameter distributions of nanofibers were investigated from SEM image results. In addition, from nanoclay reinforced nanofibers SEM images, the distribution of nanoclay inside polymer matrix is proven. The chemical structure of the obtained nanofibers was examined by FTIR and EDX characterizations.

Effect of nanoclay addition on the physical properties of the solution like conductivity, viscosity and surface tension and diameter distribution of produced nanofibers were also investigated.

The effect of ultrasonication application on the distribution of nanoclay in polymer was investigated.

Partially hydrolyzed PVA polymer and modified montmorillonite nanoclay was used in this study and it was confirmed that the addition of nanoclay to the solution increased the conductivity of the solution but did not have a significant effect on surface tension. It has been observed that the addition of nanoclay to the solution, increases the voltage required for producing nanofibers.

KEYWORDS:PVA nanofibers, ultrasonication, nanoclay reinforced nanofibers

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanoteknoloji	1
1.2 Nanolif	3
1.2.1 Nanoliflerin Kullanım Alanları	5
1.2.2 Nanolif Üretim Yöntemleri	6
2. ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ	8
2.1 Elektroegirme Yönteminin Mekanizması	9
2.2 Elektroegirme Yöntemini Etkileyen Parametreler	11
2.3 Önceki Çalışmalar	17
3. POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER	23
3.1 Polimer – Kil Nanokompozitler	24
3.2 Nanokil	26
3.3 Önceki Çalışmalar	28
3.3.1 Nanokil Takviyeli Kompozitler	28
3.3.2 Nanokil Takviyeli Nanolifler	32
4. YÖNTEM	35
4.1 Kullanılan Cihazlar	36
4.1.1 Viskozite Ölçüm Cihazı	36
4.1.2 İletkenlik Ölçer	36
4.1.3 Elektroegirme Cihazı	37
4.1.4 FESEM Cihazı	37
4.1.5 FTIR Cihazı	38
4.1.6 Kopma Mukavemeti Cihazı	38
4.1.7 Mekanik Karıştırıcı	38
4.1.8 Ultrasonik Karıştırıcı	39
4.1.9 Hassas Terazı	39
4.2 Kullanılan Malzemeler	40
4.2.1 PVA Polimeri	40
4.2.2 Nanokil	42
4.2.3 Saf Su	42
4.3 Metot	43
5. BULGULAR	49
5.1 Hazırlanan Çözeltilerin Yüzey Gerilimleri	49
5.2 Hazırlanan Çözeltilerin Viskoziteleri	52
5.3 Hazırlanan Çözeltilerin İletkenlikleri	53

5.4	Nanokilsiz Numunelerin SEM Görüntüleri.....	55
5.4.1	%8'lik PVA Nanolifler	55
5.4.2	%10'luk PVA Nanolifler	66
5.4.3	%12'lik PVA Nanolifler	73
5.4.1	%14'lük PVA Nanolifler	78
5.4.2	%16'lık PVA Nanolifler	80
5.4.3	%18'lik PVA Nanolifler	86
5.5	Nanokilli Numunelerin SEM Görüntüleri.....	89
5.5.1	%8-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	89
5.5.2	%10-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	91
5.5.3	%10-%2'lik PVA-MMT Nanolifler.....	93
5.5.4	%12-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	95
5.5.5	%14-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	97
5.5.6	%14-%2 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	99
5.5.7	%16-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	101
5.5.8	%18-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler.....	104
5.6	Nanokilsiz Numunelerin EDX Analizi.....	110
5.7	Nanokilli Numunelerin EDX Analizi.....	111
5.8	Nanokilsiz Numunelerin FTIR Analizi	112
5.9	Nanokilli Numunelerin FTIR Analizi	113
5.10	Nanoliflerin Kopma Mukavemetleri	116
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	118
7.	KAYNAKLAR.....	126
8.	EKLER.....	135
	EK A Nanoliflerin ortalama çapları	135
	EK B Çeşitli nanoliflerin çap dağılım histogramları.....	139
	EK C Nanoliflerin çaplarının belirlenmesi.....	142
9.	ÖZGEÇMİŞ	143

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Farklı ölçü uzunlukları için karşılaştırma	1
Şekil 1.2: İnsan saçı ve nanolifler	2
Şekil 1.3: Bazı liflerin çapları	3
Şekil 1.4: Yüzey alanı/lif çapı etkisi	4
Şekil 2.1: Elektroğirme ile nanolif üretimi.....	9
Şekil 2.2: Elektroğirme mekanizması	10
Şekil 2.3: Taylor konisi ve jet oluşumu	10
Şekil 2.4: Voltajın nanolif özellikleri üzerine etkisi	12
Şekil 2.5: Farklı molekül ağırlığına sahip PVA nanoliflerin SEM görüntüleri	14
Şekil 2.6: Çözelti viskozitesi ile boncuklu nanolif yapısı	15
Şekil 3.1: Kil takviyeli polimerik kompozit yapı.....	25
Şekil 3.2: Nanokompozit sentezi	26
Şekil 3.3: Çeşitli nanokompozit oluşumları	27
Şekil 3.4: Nanolif içinde polimer zincirleriyle nanokil dağılımı	27
Şekil 3.5: Nanokil yapısı	28
Şekil 3.6: Nanoliflerin çeşitli kullanım alanları	28
Şekil 3.7: Kalsiyum Karbonat- Montmorillonit kıyaslaması	28
Şekil 3.8: Montmorillonit tabakasının yapısı	29
Şekil 4.1: Viskozimetre	37
Şekil 4.2: İletkenlik ölçer	37
Şekil 4.3: Elektroğirme cihazı	38
Şekil 4.4: Mekanik karıştırıcı	39
Şekil 4.5: Ultrasonik karıştırıcı	40
Şekil 4.6: Hassas terazi	40
Şekil 4.7: Kullanılan PVA polimeri	41
Şekil 4.8: PVA nanoliflerin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.9: Kullanılan Nanokil ve özellikleri.....	43
Şekil 4.10: Kullanılan saf su	44
Şekil 5.1: Nanokilsiz numunelerin yüzey gerilimleri	51
Şekil 5.2: Nanokilli numunelerin yüzey gerilimleri.....	52
Şekil 5.3: Nanokilsiz numunelerin viskoziteleri	53
Şekil 5.4: Nanokilli numunelerin viskoziteleri	54
Şekil 5.5: Nanokilsiz numunelerin iletkenlikleri	55
Şekil 5.6: Nanokilli numunelerin iletkenlikleri.....	56
Şekil 5.7: Voltajın etkisi (%8 PVA, 10 cm, 0,1 ml/saat)	58
Şekil 5.8: Voltajın etkisi (%8 PVA, 15 cm, 0,1 ml/saat)	60
Şekil 5.9: Akış hızının etkisi (%8 PVA, 10cm, 25 kV)	61
Şekil 5.10: Akış hızının etkisi (%8 PVA, 20 kv, 10 cm)	63
Şekil 5.11: Mesafenin etkisi (%8 PVA, 0,1 ml/s, 25 kV)	64
Şekil 5.12: Mesafenin etkisi (%8 PVA, 20kV, 0,1 ml/saat)	66
Şekil 5.13 Voltajın etkisi (%10 PVA, 0,1 ml/s, 10 cm)	68
Şekil 5.14 Akış hızının etkisi (%10 PVA, 30 kV, 15 cm)	71
Şekil 5.15 Mesafenin etkisi (%10 PVA, 30 kV, 0,2 ml/saat).....	73
Şekil 5.16: Voltajın etkisi (%12 PVA, 10 cm).....	75
Şekil 5.17: Voltajın etkisi (%12 PVA 15 cm).....	76

Şekil 5.18: Mesafenin etkisi (%12 PVA, 0,1 ml/saat, 24 kV)	77
Şekil 5.19: Mesafenin etkisi (% 12 PVA, 0,2 ml/saat, 21 kV)	78
Şekil 5.20: Voltajın ve Mesafenin etkisi (%14 PVA, 0,1 ml/saat)	79
Şekil 5.21: Mesafenin etkisi (% 16 PVA, 27 kV, 0,1 ml/saat)	83
Şekil 5.22: Mesafenin etkisi (% 16 PVA, 27 kV, 0,2 ml/saat)	84
Şekil 5.23: Akış hızının etkisi (%16 PVA, 27 kV, 10 cm)	85
Şekil 5.24: Akış hızının etkisi (%16 PVA, 27 kV, 15 cm)	86
Şekil 5.25: Voltajın etkisi (% 18 PVA, 10 cm).....	88
Şekil 5.26: Mesafenin etkisi (% 18 PVA, 30 kV).....	89
Şekil 5.27: Mesafenin etkisi (%8-%1 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat).....	91
Şekil 5.28: Mesafenin etkisi (% 10-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat).....	93
Şekil 5.29: Voltajın etkisi (%10-%2 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat).....	95
Şekil 5.30: Mesafenin etkisi (% 12-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat).....	97
Şekil 5.31: Mesafenin etkisi (% 14-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat).....	99
Şekil 5.32: Mesafenin etkisi (% 14-%2 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat).....	101
Şekil 5.33: Voltajın etkisi (%16-%1 PVA-MMT, 7,5 cm, 0,1 ml/saat).....	103
Şekil 5.34: Mesafenin etkisi (% 16-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat).....	104
Şekil 5.35: Voltajın etkisi (% 18-%1 PVA-MMT, 7,5 cm, 0,1 ml/saat).....	107
Şekil 5.36: Voltajın etkisi (%18-%1 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat).....	108
Şekil 5.37: Mesafenin etkisi (% 18-%1 PVA-MMT, 25 kV, 0,1 ml/saat).....	109
Şekil 5.38: Mesafenin etkisi (% 18-%1 PVA-MMT, 31 kV, 0,1 ml/saat).....	110
Şekil 5.39a: %18 PVA çözeltisinin EDX Analizi	111
Şekil 5.39b: % 18 PVA nanoliflerin EDX Analizi	112
Şekil 5.40: % 18-%1 PVA-MMT nanoliflerin EDX analizi	113
Şekil 5.41: % 18-%2 PVA-MMT nanoliflerin EDX analizi	113
Şekil 5.42: PVA polimerinin FTIR analizi	114
Şekil 5.43: % 18 PVA nanoliflerin FTIR analizi	114
Şekil 5.44: Montmorillonit nanokilinin FTIR analizi	115
Şekil 5.45: % 18-%1 PVA-MMT nanoliflerin FTIR analizi.....	116
Şekil 5.46: % 18-%2 PVA-MMT nanoliflerin FTIR analizi.....	116
Şekil 5.47: Nanokilsiz ve nanokilli nanoliflerin FTIR analizi	117
Şekil 5.48: Sonikasyon uygulanmış nanokilli nanoliflerin FTIR analizi.....	118
Şekil 5.49: Kopma–Uzama test numuneleri ve test cihazı.....	119
Şekil 6.1: Elektroegirme ile nanolif üretimi (damlacıktan nanolif oluşumu) .	122
Şekil 6.2: Damlacıktan tek ve çift jet oluşumu	122
Şekil 6.3: Jet oluşumu	123

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Çeşitli maddelerin çaplarının karşılaştırılması	2
Tablo 1.2: Tekstilde kullanılan bazı nanoliflerin çapları	3
Tablo 1.3: Nanoliflerin kullanım alanları.....	6
Tablo 2.1: Elektroeğirme yönteminin tarihçesi.....	8
Tablo 4.1: Hazırlanan nanokilsiz çözeltiler	44
Tablo 4.2: Hazırlanan nanokilli çözeltiler.....	44
Tablo 4.3: Nanokilsiz numunelere ait parametreler	45
Tablo 4.4: Nanokilli numunelere ait parametreler	46
Tablo 5.1: Hazırlanan nanokilsiz çözeltilerin yüzey gerilimleri.....	49
Tablo 5.2: Hazırlanan nanokilli çözeltilerin yüzey gerilimleri	51
Tablo 5.3: Hazırlanan nanokilsiz çözeltilerin viskoziteleri.....	52
Tablo 5.4: Hazırlanan nanokilli çözeltilerin viskoziteleri.....	53
Tablo 5.5: Nanokilsiz çözeltilerin iletkenlikleri.....	54
Tablo 5.6: Nanokilli çözeltilerin iletkenlikleri.....	54
Tablo 5.7: %8'lik PVA nanoliflerin işlem parametreleri.....	52
Tablo 5.8: %10'luk PVA nanoliflerin işlem parametreleri.....	63
Tablo 5.9: %12'lik PVA nanoliflerin işlem parametreleri.....	70
Tablo 5.10: %14'lük PVA nanoliflerin işlem parametreleri	75
Tablo 5.11: %16'lık PVA nanoliflerin işlem parametreleri	77
Tablo 5.12: %18'lik PVA nanoliflerin işlem parametreleri	82
Tablo 5.10: %14'lük PVA nanoliflerin işlem parametreleri	75
Tablo 5.13: %8-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	85
Tablo 5.14: %10-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri	87
Tablo 5.15: %10-%2'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	89
Tablo 5.16: %12-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	91
Tablo 5.17: %14-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	93
Tablo 5.18: %14-%2'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	95
Tablo 5.19: %16-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	97
Tablo 5.20: %18-%1'lik PVA-MMT nanoliflerin işlem parametreleri.....	101
Tablo 5.21: Nanoliflerin Kopma-Uzama değerleri	118
Tablo 6.1: PVA polimerinin molekül ağırlığına göre nanolif elde edilen konsantrasyon aralığı.....	120
Tablo 6.2: PVA'nın sulu çözeltisinin yüzey gerilim değerleri	122

SEMBOL LİSTESİ

AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
BSA	:	Boyin serum albumin
CNTs	:	Karbon nanotüpler
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	:	Enerji Yayılımlı X Işını Analizi
FESEM	:	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	:	Fourrier Transform Infrared Spektrofotometre
IGT	:	Iranian Gum Tragacanth
İLTAM	:	İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi
KV	:	Kilovolt
MMT	:	Montmorillonit
MWCNTs:	:	Çok duvarlı karbon nanotüpler
Na	:	Sodyum
NC	:	Nanoclay
NaCl	:	Sodyum Klorür
NM	:	Nanometre
NSEM	:	Nano Taramalı Elektron Mikroskobu
OMMT	:	Organo montmorillonit
PAA	:	Poliakrilik asit
PAN	:	Poliakrilonitril
PU	:	Poliüretan
PULL	:	Pullulan (Polisakkarit)
PVA	:	Polivinil alkol
PVC	:	Polivinil klorür
PVDF	:	Poliviniliden florid
RPM	:	Revolutions per minute
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
WAXS	:	Wide angle X-Ray Scattering
XRD	:	X Işını Difraktometresi
TGA	:	Termo Gravimetrik analiz

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda ve hayatımın her anında bana desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşime teşekkür ederim.

Tezin yazımında bana sağladığı destekten dolayı, bilgi birikimini benimle paylaştığı ve akademik kariyerime katkıda bulunduğu için ve bu süreçte bana çok yardımcı olan çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Reyhan KESKİN'e teşekkür ederim.






Bu tez çalışmasının maddi olarak desteklenmesini 2013FBE024 nolu yüksek lisans proje kapsamında sağlayan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Nanoteknoloji

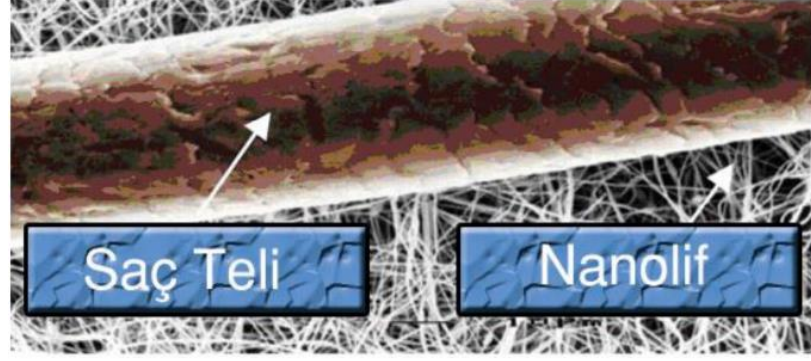
Nano kelimesi, Yunanca'da "cüce" anlamına gelmektedir ve fiziksel ölçü birimlerinde ön takı olarak kullanılarak, bu ölçüm birimlerinin milyarda biri anlamını ifade etmektedir (Güvenç 2007). Şekilde çeşitli ölçü uzunlukları karşılaştırılmıştır (Şekil 1.1).

Nanoteknoloji, maddenin moleküler boyutta incelenip yeniden düzenlenerek üstün özelliklerinin ortaya konması; nanometre ölçeğindeki etkileşimlerin anlaşılması ve yeni üretim sistemlerinin geliştirilmesidir (Kut ve Güneşoğlu 2005).

				
tek bir atom (0,1 nm)	10 adet hidrojen atomu (1 nm)	kırmızı kan hücreleri (birkaç bin nm)	toplu iğne başı büyüklüğünde siyah leke (1 milyon nm)	2 metre boyunda bir insan (2 milyar nm)

Şekil 1.1: Farklı ölçü uzunlukları için karşılaştırma (Celep 2007)

Dünya ile ay arasındaki mesafeyi 380 000 km olarak düşündüğümüzde; 3 gram polimerden elde edilen 100 nm çapında nanolifin uzunluğu kadar bir mesafeye denktir (Burger ve diğ. 2006). Yan yana dizilmiş birkaç atomun uzunluğu yaklaşık 1 nm boyutundadır (Özdoğan ve diğ. 2006). İnsan saç teli veya bir yaprak kağıt çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğunu düşündüğümüzde ne denli küçük boyutlardan bahsedildiği ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: İnsan saçı ve nanolifler (Kırıştı 2011)

Tablo 1.1’de çeşitli liflerin çapları bir atom çapı ile karşılaştırıldı.

Tablo 1.1: Çeşitli maddelerin çaplarının karşılaştırılması (Kozanoğlu 2006)

Malzeme	Çap (nm)	Şekil
Atom	0,3	
Polimer nanolif	50-500	
Meltblown lif	2000-5000	
Kan hücresi	5000	
1.5 denye lif	12500	
İnsan Saçı	20000-30000	

Malzemenin boyutu küçüldükçe birim hacim alanına oranla çok yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu durum, çok küçük boyutlu malzemelere üstün özellikler kazandırmaktadır (Celep ve Koç 2008).

Nanoteknoloji uygulama alanlarından biri de tekstil sektörüdür. Tekstilde uygulama alanı bulan nanoliflerin birim hacimdeki yüzey alanı çok yüksektir.

1.2 Nanolif

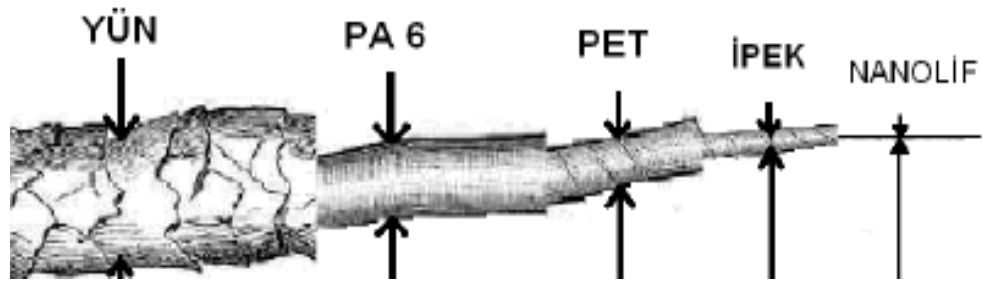
Genel olarak çapı bir mikronun (1000 nm) altında olan liflere nanolif denmektedir. Bazı kaynaklarda ise çapı 300 nm ve altında olan lifler, nanolif olarak tanımlanmaktadır (Kozanoğlu 2006). Bazı kaynaklara göre de bir malzemenin nanolif olması için çapının 100 nanometrenin altında olması gerekmektedir (Canbolat 2011, İpek 2016).

Tablo 1.2'ye baktığımızda tekstil liflerinin ortalama çapının mikron seviyesinde olduğu görülmektedir.

Tablo 1.2: Tekstilde kullanılan bazı liflerin çapları (Tsai ve diğ.2003)

Lif	Ortalama lif çapı (mikron)	CV Değeri (%)
İpek	12,90	24,8
Kevlar 29	13,80	6,1
Merinos Yünü	25,50	25,6
Örümcek Lifi	3,57	14,8
Poliamid 6	16,20	3,1
Polyester	13,30	2,4

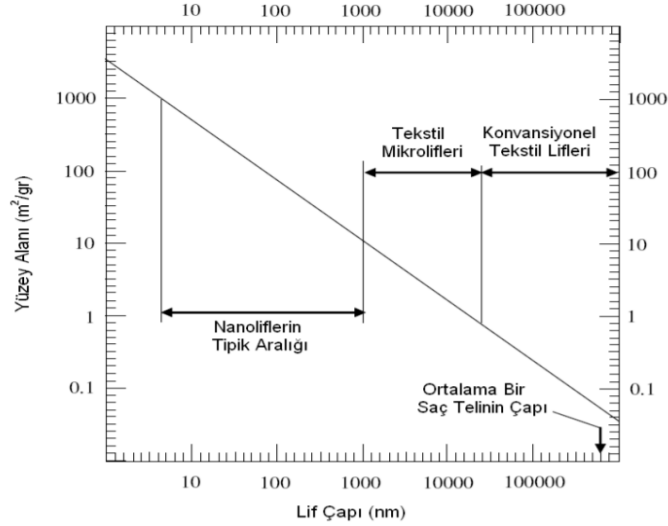
Şekil 1.3'te ise bazı liflerin çapları görsel olarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.3: Bazı liflerin çapları (Şafak 2012)

Nanoteknoloji ile tekstil ürünlerinin performansları geliştirilmekte, nano boyutlarda değişik mekanik özelliklere sahip (nanolif, nanoiplik ve nanokumaş) yeni ürünler üretilmektedir (Celep ve Koç 2008, Zussman ve diğ. 2003). Polimerik nanolifler için en küçük boyut yaklaşık olarak 50 nm'dir. Bu da yaklaşık olarak bir polyester kristalitinin boyutuna eşittir (Hatipoğlu 2006). Lif çapı küçüldükçe,

malzemenin yüzey özellikleri, kütle özelliklerine göre daha fazla öne çıkar (Düzyer 2009). Çapları çok küçük olması sayesinde yüzey alanı/hacim oranları oldukça yüksek olduğu için nanolifler; fonksiyonel grupları, iyonları, nano boyutlu partikülleri tutma veya yama kapasitesine sahiptirler (Canbolat 2011). Nanoliflerin; moleküler oryantasyonları yüksektir. Yapısal kusurları daha az olduğundan mekanik özellikleri çok iyidir (Kut ve Güneşoğlu 2005).



Şekil 1.4: Yüzey alanı/lif çapı etkisi (Ko 2004)

Şekil 1.4'te lif çapının yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Lif çapı azaldıkça yüzey alanı belirgin bir şekilde artmaktadır. 200 nanometre çapında nanolifin birim kütledeki yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, 50 nanometre çapında nanolifin birim kütledeki yüzey alanı $80 \text{ m}^2/\text{g}$ civarındadır (Süpüren ve diğ. 2007). Elektron mikroskopi teknolojisi ile nanolifler incelenmekte; yapısal özellikleri, morfolojileri, üretim teknikleri ve kullanılan hammadde özellikleri öğrenilebilmektedir (Gemci ve diğ. 2011).

Nanolifler, yüksek mukavemet/ağırlık değerleri verir; yüksek yüzey enerjileri sayesinde nem-buhar geçiş oranları yüksektir; pürüzsüz yapıları, kaplama uygulamaları için uygundur. Küçük maddelerin geçişine karşı bariyer oluşturma özellikleriyle ve gözenekli yapı elde edildiğinde de filtrasyon uygulamaları için oldukça kullanışlıdır (Kozanoğlu 2006).

1.2.1 Nanoliflerin Kullanım Alanları

Nanoliflerin, yüksek sıvı dayanımları ve genellikle biyo-uyumlu olmaları, geniş bir alanda kullanımlarına olanak sağlamaktadır (Canbolat 2011).

Büyük yüzey alanına ve yüksek mukavemete sahip nanoliflerin yüzeyleri gözenekli, yapıları esnek, poroziteleri yüksektir. Nanolifler; nanokatalist, doku çatısı, koruyucu tekstiller, filtrasyon ve optik gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar (Greiner and Wendorff 2007, Özdoğan ve diğ. 2006, Subbiah ve diğ. 2005).

Günümüzde tekstil ürünlerinde performans artırmak ve ürüne yeni fonksiyonlar kazandırmak için nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Liflerin nano boyuta indirgenmesiyle, son ürünlerin özellikleri geliştirilmektedir. Nanometre çaplarındaki lifler, diğer formlardaki tekstil materyallerine göre çok yüksek yüzey alanı/hacim oranı, çok iyi mekanik performans gösterirler ve yüzey fonksiyonellikleri de geliştirilebilmektedir. Doku mühendisliği; protez, yara örtücü biyomedikal tekstil, kontrollü ilaç salınımı, medikal protezler, enzim taşıyıcılar, hemostatik ürünler ve cilt bakım ürünleri ile filtreleme, bitki koruma, koruyucu kumaş, kompozit, sensör, elektriksel ve optik uygulamalar, güneş paneli gibi uygulamalar nanoliflerin en yoğun olarak araştırıldığı alanlar olarak karşımıza çıkmaktadır (Parlak 2011, Şafak 2012).

Nanoliflerin kullanım alanları, özellikle katkı maddeleri eklenerek elde edilen üstün özellikli nanokompozitler sayesinde gittikçe artmaktadır.

Tablo 1.3'te nanoliflerin çeşitli özelliklerinden kaynaklanan değişik etkileri ve kullanım olanakları belirtilmiştir.

Tablo 1. 3: Nanoliflerin kullanım alanları (Hongu ve diğ. 2005)

Özellikler	Değişik etkileri	Kullanımları
Yüzey alanı etkisi	Geleneksel liflerden 100 kat daha fazla, Yüksek adsorpsiyon	Adsorpsiyon malzemeleri Biyo kimyasal tehdit önleyiciler İyon değiştirici malzemeler Hava filtresi
Kayma etkisi	Moleküllerin akışı değişir ve basınç kaybı azalır	Biyo kimyasal tehdit önleyiciler İyon değiştirici malzemeler
Delik etkisi	Küçük delikler sayesinde eleme	Ayırma malzemeleri Sensörler Organik el
Işık etkisi	Çapı görünür ışığın dalga boyunda küçük liflerin transparan renk görüntüsü	Elektronik kâğıt Moda malzemeleri Kutuplaştırıcı
Yüzey gerilimi etkisi	Düşük yüzey gerilim kuvveti, ısı iten polimerler	Kaplama malzemeleri Boya Elektromanyetik dalga kalkanlama malzemeleri
Alaşım etkisi	Nanometre düzeyinde aşım	Yüksek mukavemetli yapı malzemeleri
Boşluk etkisi	Nanoboşluklu lifler	Nem tutucu malzeme Kir tutmaz malzeme
Üç boyutlu etki	Dokusuz yüzeyin üzerinde üç boyutlu hücre büyümesi	Reklamasyon malzemesi
Kaydırma etkisi	Kayma etkisinde artış	Kompleks malzemeler, Uçak
Mikronaltı malzeme yakalama etkisi	Mikronaltı parçacıkları yakalam	Biyo kimyasal tehdit önleyici Kazan, hava temizleyici İklimlendirici
Hücre, canlı organizma, malzeme tanıma etkisi	Tanıma ve hücreye bağlanma için üstün yapı	Reklamasyon malzemesi Biyosensör Medikal malzemeler

1.2.2 Nanolif Üretim Yöntemleri

Üretim sırasında lif çaplarının kontrol edilebilmesi, nanolif üretim teknolojilerine olan ilgiyi artırmıştır (Kıyak ve Çakmak 2014). Nanolif üretim yöntemleri; fibrilasyon, eriyik püskürtme veya eriyikten çekim (meltblown), bikomponent ve elektroegirme olarak sınıflandırılmaktadır (Yılmaz 2011, Şirin ve

diğ. 2013, Kozanoğlu 2006). Bazı çalışmalarda spunbond yöntemi de üretim metotlarından sayılmaktadır (Parlak 2011). Bazı araştırmalarda ise polimerik nanolif üretimi için elektroğirme yönteminin dışında çekme yöntemi, kalıp sentezi yöntemi, faz ayırma yöntemi, kendiliğinden düzenlenme yöntemleri de belirtilmektedir (Liu ve diğ. 2014).

Bütün bu sınıflandırmalar göz önüne alındığında, bu yöntemler içinde nano ölçekte lif eldesi için en uygun yöntem elektroğirme yöntemi olarak öngörüldüğünden, genelde araştırmacılar bu yöntemden faydalanmışlardır. Elektroğirme yönteminin kurulumu kolay, basit, ucuz ve her türlü polimer zltisine uygulanabilir. Bu çalışmada da elektroğirme yöntemi ile polimer zltisinden nanolif çekimi gerçekleştirilmiştir (Kozanoğlu, 2006).

2. ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ

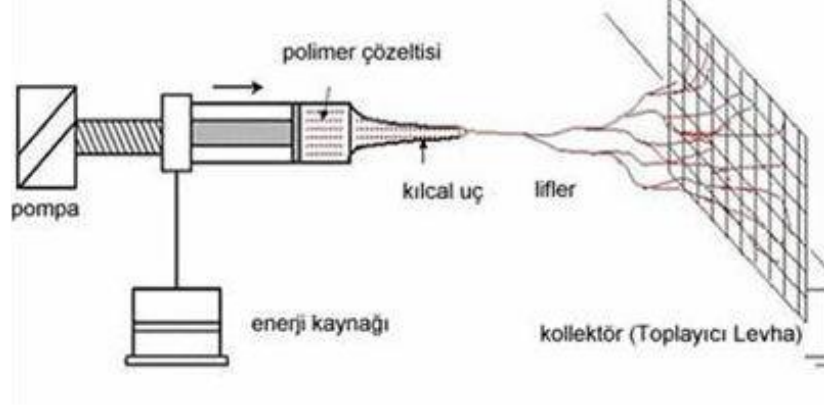
Bu yöntemde diğerlerinde olduğu gibi mekanik kuvvetler yerine, elektrik alan kuvveti ile çözültiden nanolif üretilmektedir.

Elektroeğirme metodu, 1897 yılında Rayleigh tarafından tanımı yapılarak araştırılmaya başlanmıştır. Bir çalışmasında etilen glikol içerisinde çözünen selüloz asetat çözültisinden nanolif üreten Formhals (1934) elektroeğirme ile ilgili ilk patenti almıştır. Tablo 2.1’de yöntemin tarihçesinden bahsedilmektedir.

Tablo 2.1: Elektroeğirme yönteminin tarihçesi (Kozanoğlu 2006)

Yıl	Kişi	Başarı
1857	Rayleigh	Tanım sahibi
1914	Zeleny	Polimer çözültisinin elektriksel alan altında, eğrilme davranışının tespiti
1934	Formhals	Elektroeğirme yöntemi ile ilgili ilk patent
1981	Larrondo ve Manley	Eriyikten (polimer) elektroeğirme ile nanolif eldesi
1996	Reneker ve Chun	Çeşitli polimer çözültülerinden elektroeğirme ile nanolif eldesi
2005	Jirsak, Sanetnik, Lukas, Kotek, Marinova	Nanospider Teknolojisi

Elektroeğirme yöntemi ile üretimde belli bir elektrik alan şiddeti altında, polimer çözültisinden toplayıcıya doğru hareket eden bir jet oluşmaktadır. Çözücünün buharlaşması ile katılaştıran polimer jeti, nano seviyede çapa sahip lifler halinde toplayıcı plaka üzerinde toplanmaktadır (Süpüren ve diğ. 2007). Çekilen lifler yüksek oranda oryante olarak ve toplayıcı plakaya ulaşmadan jet halindeki düzensiz hareketleri ile incelmektedirler (Yıldırım ve diğ. 2004, Özdoğan ve diğ. 2006). Şekil 2.1’de elektroeğirme ile nanolif üretimi şema halinde gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Elektroğirme ile nanolif üretimi (Süpüren ve diğ. 2007)

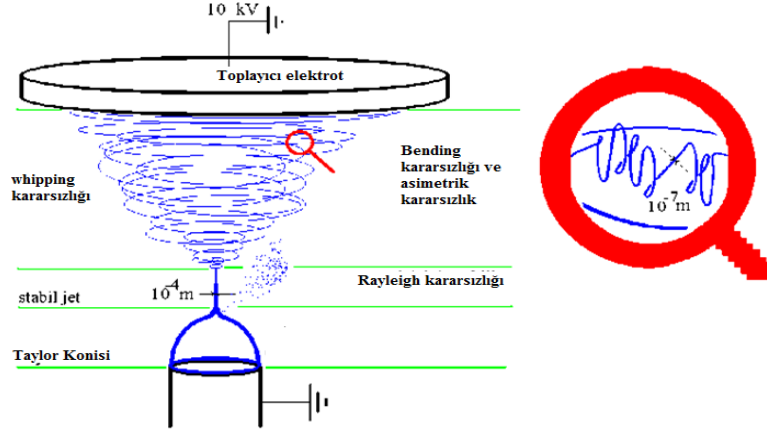
2.1 Elektroğirme Yönteminin Mekanizması

Elektro üretim yöntemi için gerekli sistem; güç kaynağı, besleme ünitesi ve toplayıcıdan oluşmaktadır.

Nanolif çekimi 5 (beş) adımdan oluşmaktadır:

1. Yüksek voltaj uygulaması ve damla oluşumu
2. Taylor konisinin oluşumu
3. Polimer jet püskürmesi ve kararlı jet oluşumu
4. Kararsızlıklar Bölgesi
5. Buharlaşma ve Katılaşma (Andrady 2008).

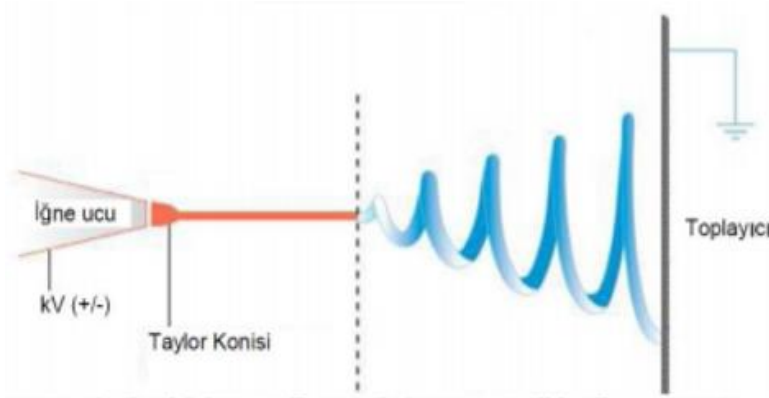
Nanolif çekimi sırasında polimer çözeltisinde meydana gelen değişiklikler Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Elektroeğirme mekanizması (Andrady 2008)

Nanolif çekimi sırasında şırınga ucunda oluşan damlacığa sıvının yüzey gerilimi kuvveti ile yerçekimi kuvveti etki etmektedir. Voltajın artmasıyla çözeltiliye elektrik alan kuvveti etki eder ve yüzey gerilimini ve yer çekimi kuvvetini yenerek jet oluşumunu sağlar.

Elektriksel alan kuvveti arttıkça sıvı polimer damlacığı yarım küre şeklinden konik şekline dönüşmektedir. Kararsızlık durumunun başlangıcında damla önce uzar, ardından damlanın ucu tepe açısı $49,3^\circ$ derece olacak şekilde bir koni (Taylor konisi) oluşturur (Şekil 2.3) (Gümüş 2009).



Şekil 2.3: Taylor konisi ve jet oluşumu (Gümüş 2009)

2.2 Elektroğirme Yöntemini Etkileyen Parametreler

Elektro lif çekim yönteminin, uygulanması kolay olmasına rağmen, kontrol altında tutulması ve polimer çözeltisinin/eriyiğinin nanolife dönüşümünü doğrudan etkileyen birçok teknik parametre bulunmaktadır. Elektroğirme işlemini etkileyen faktörler 3 (üç) ana başlıkta toplanabilir (Parlak 2011).

1. İşlem parametreleri: elektriksel alan gücü (uygulanan voltaj), akışkan akış hızı, toplama bölgesi ile besleme ünitesi arası mesafe, toplayıcı tipi (durağan, hareketli vb.)
2. Çözelti parametreleri: Polimerin molekül ağırlığı, çözeltinin derişimi, viskozite, elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi, çözücü özellikleri (uçuculuk vb.)
3. Çevresel faktörler: Sıcaklık, nem

Çözelti değişkenleri arasında yüzey gerilimi; eğirme işlemini ve nanolif morfolojisini etkileyen polimer jetinin oluşması ve yapısı üzerinde daha etkilidir (Zhao ve diğ. 2016). Çözeltinin akışkanlığı ve iletkenliği, oluşan polimer jetin uzamasını belirlediği için nanolif çap değerlerini etkilemektedir (Çakmak 2011).

2.2.1 İşlem Parametreleri

Voltaj, akış hızı, çözelti sıcaklığı, toplayıcı tipi, iğne çapı, mesafe gibi işlem parametreleri, çözelti parametreleri kadar olmasa da ciddi şekilde lif yapısını, çapını ve morfolojisini etkilemektedir. İğne iç çapı arttıkça elde edilen lif çapı da artar (Şirin ve diğ. 2013).

Uygulanan voltaj

Genel olarak jet yapısındaki kararsızlığı arttırdığı için; voltajın artması lif çapını azaltır. Yine de bu konuda çok çelişkili araştırma sonuçları yayımlanmıştır. Bazı araştırmacılar voltaj arttıkça lif çapının arttığını belirtirken; bazıları da uygulanan voltajın lif çapına ciddi bir etkisi olmadığı ifade etmişlerdir. Bir başka grup da voltajın arttırılmasıyla lif çapının azaldığını savunmuştur.

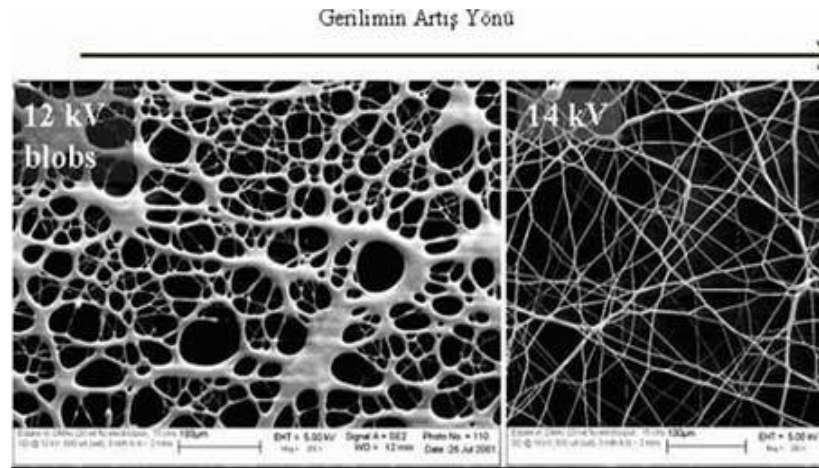
Bazı araştırmacılar da bu duruma şu şekilde açıklık getirmişlerdir. Bir elektroğirme işleminde uygulanan voltaj elde edilen lif çapına iki farklı şekilde etki

edebilir. Birinde yüksek voltaj, iğneden daha fazla çözelti çekilmesini sağlamak suretiyle oluşan ilk jetin çapını artırır. Böylelikle daha büyük çaplı lif elde edilir. Diğer durumda ise; ilk jetin yüzeyinde taşınan yüklerin yoğunluğu artan voltajın etkisi ile artar ve jetin daha küçük jetlere ayrılmasına sebebiyet verir ve daha küçük çaplı lifler üretilir. İki etki de aynı anda meydana gelebilir ve hangisi daha baskın olursa lif çapı buna göre artar veya azalır.

Uygulanan voltajın polaritesi de lif şeklini etkileyen faktörlerdendir. Polimer jet pozitif yüklenmişse lif çapı artarken; negatif yüklü ise azalır (Şirin ve diğ. 2013).

Bazı araştırma bulgularına göre voltaj çok etkin bir parametredir. Voltaj arttıkça lif çapı azalır ve çözücünün buharlaşması hızlanır. Düşük viskoziteli çözeltilerde; yüksek voltaj lif çapını azaltır. Ayrıca yüksek voltaj jetin kararsızlığını artırır ve boncuk oluşumuna sebep olur. Düşük voltaj uygulanırsa jet hızı azalır ve uçuş süresi artar. Bu durumda ince üniform lif yapısı elde edilir (Arğalı 2016, Zhao ve diğ. 2016). Voltajın artması ile lif çap düzensüzlüğü de artmaktadır. (Süpüren ve diğ. 2007)

Voltaj artırılarak boncuk oluşumu azaltılmaktadır. (Şekil 2.4) (Süpüren ve diğ. 2007)



Şekil 2.4: Voltajın nanoliflerin özellikleri üzerine etkisi (Süpüren ve diğ. 2007)

Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

Düze ile toplayıcı arasındaki uzaklık daha az etkili olmakla beraber lif çapını belirli oranlarda etkiler (Çakmak 2011). Bu mesafenin çok az olduğu durumda tam

olarak kuruyamadıkları için (çözücünün buharlaşmaması) liflerin yapılarında boncuklar gözlenebilmekte, lif çapı düzgünsüzlüğü artmaktadır. Mesafe arttıkça lif çapı ve boncuk büyüklüğü azalmaktadır (Şirin ve diğ. 2007).

Akış hızı

Akış hızının etkisi çok değişkendir. Bazı polimer çözeltileri belirli bir oranda akış hızından etkilenmezler. Ancak çözelti nanolif eldesi için belli bir hızda beslenmelidir. Çözücünün buharlaşması daha kolay olacağından düşük akış hızı genelde tercih edilir (Şirin ve diğ. 2013).

Akış hızı, materyal transfer miktarını etkiler. Akış hızı arttıkça lif çapını ve boncuklu yapı oluşumunu artırır (Arğalı 2016).

Toplayıcının yapısı

Toplayıcı plakanın üzeri çoğunlukla alüminyum folyo ile kaplanarak kullanılır. İletken olmayan bir materyal kullanılırsa lif çökeltisi oluşur (Arğalı 2016). Kullanılan toplayıcı, çeşitli geometrik şekillerde, hareketli veya sabit olabilir.

2.2.2 Çözelti Parametreleri

Elektroegirme işlemi ve lif morfolojisi üzerinde en fazla etkiye sahip parametre çözelti parametreleridir. Elektroegirmeyi etkileyen çözelti parametreleri; lifin şekli, yapısı ve çapı, uzunluğu; molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, cam geçiş sıcaklığı, viskozite, viskoelastisite, konsantrasyon, yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleridir (Şirin ve diğ. 2013).

Polimerin molekül ağırlığı

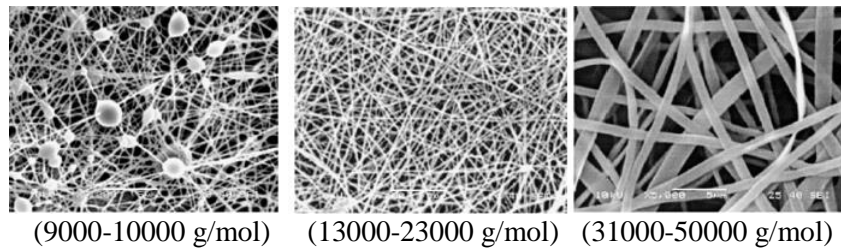
Moleküler ağırlık, çözeltinin viskozitesini doğrudan etkileyen parametrelerden biridir. Molekül ağırlığı daha yüksek bir polimerin çözeltisinin viskozitesi de daha yüksek olur. Bu da çözeltden devamlı lif eldesine olanak sağlar (Şirin ve diğ. 2013).

Polimerin molekül ağırlığı; çözeltdeki polimer zincir uzunluğunun göstergesidir ve polimer zincirlerinin birbirine dolanma sayısını etkiler.

Elektroegirme işleminde zincir dolanımı önemli bir faktördür. Polimer zincirlerinin birbirine içine geçmeleri çözeltinin viskozitesini artırırken, boncuk oluşumuna neden olan yüzey geriliminin etkilerini azaltır (Parlak 2011).

Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden elde edilen nanoliflerin çapı daha büyüktür (Arğalı 2016).

Koski ve diğ. (2004) çalışmalarında, polivinilalkolün (PVA) molekül ağırlığının nanolif morfolojisine etkisini araştırarak molekül ağırlığının artırılmasıyla, boncuksuz, daha kalın nanolifler elde edildi (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Farklı molekül ağırlığına sahip PVA nanoliflerin SEM görüntüleri (Koski ve diğ. 2004)

Çözeltinin konsantrasyonu

Çözelti konsantrasyonu, yüzey gerilimi ve viskozite değişimleri üzerindeki etkisinden dolayı nanolif yapısını, böylece ayrıca nanolif çapını doğrudan etkilemektedir. (Arğalı 2016).

Genel olarak konsantrasyon arttıkça üniform lifler elde edilir ve lif çapı artar. Belirli çözeltiler için optimum konsantrasyon değeri belirlenmelidir. Düşük konsantrasyonda; boncuk oluşumu (nanolifte boncuklu bir yapı) gözlenir. Çözelti konsantrasyonu çok düşük olduğunda ise damlacık oluşumu meydana gelirken; çok fazla olduğu zaman da elektriksel kuvvetler viskozite ve yüzey gerilimini yenemediği için çözelti akışı ve nanolif eldesi gerçekleşmez (Şirin ve diğ. 2013).

Viskozite

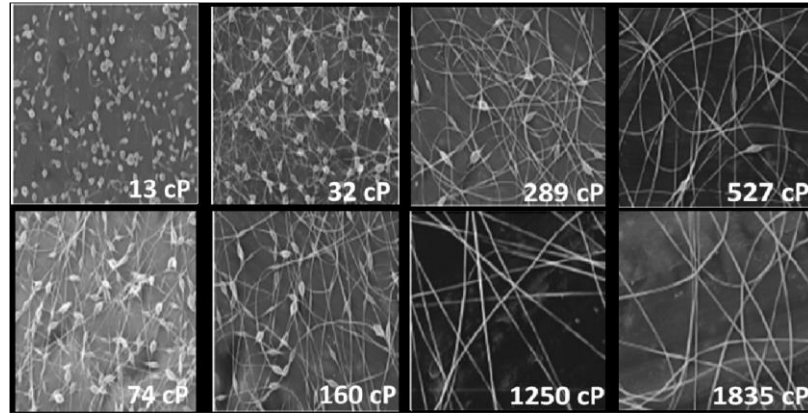
Viskozite lifin morfolojisini, çapını ve uzunluğunu etkileyen en önemli faktörlerdendir. Çözelti yeterli miktarda viskoziteye sahip olmalıdır. Önceki

araştırmalara göre; düşük viskoziteli zltilerden kesiksiz lif yapısı elde edilememektedir. Yüksek viskozitede daha büyük ve düzenli lif apları elde edilir (Aręalı 2016).

Polimerin molekül ağırlığı ve zltili içindeki konsantrasyonu arttırıldııka zltilinin viskozitesi de artar (şirin ve diğ. 2013).

Viskozitesin artmasıyla zltili uzun gerilim-gevşeme devamlılığı gösterir ve oluşan lifin apı artar, boncuk oluşumu azalır, daha düz bir lif yapısı elde edilir (Parlak 2011).

şekil 2.6’da viskozitenin nanolif yapısına etkisi görülmektedir.



şekil 2.6: zltili viskozitesi ile boncuklu nanolif yapısı (voltaj 0,7 kV/cm) (Gümüş 2009).

Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi zltilinin polimer molekülleri arasındaki moleküler ekimdir. Yüklenmiş zltilinin jet oluşumu için yüzey gerilimini yenmesi gereklidir. Düşük yüzey gerilimli zltiliye daha az elektrik alan uygulanması gerekir, böylece boncuksuz, üniform bir yapı elde edilir. Yüzey gerilimi; viskozite ile doğru, konsantrasyon ile ters orantılıdır (şirin ve diğ. 2013).

Molekül ağırlığı 125000 olan PVA polimeri ile yapılan bir alışmada (Panda ve diğ. 2011) farklı konsantrasyonlarda; saf su, NaOH, KOH ve üre zclerinde zltilerle hazırlanan zltilerin yüzey gerilimleri olld. Saf suda zlen PVA polimerinin saf su ile hidrojen bağları kurduğu, zltilinin konsantrasyonu arttııka, yüzey geriliminin azaldığı tespit edildi.

Çözeltiye düşük yüzey gerilimli çözücüler veya yüzey aktif maddeler eklenerek yüzey gerilimleri düşürülmektedir (Parlak 2011). Yüzey gerilimi arttıkça, nanolif çapı da artmaktadır (Molnar and Vas 2012).

İletkenlik

Polimer çözeltisinden nanolif eldesi için çözeltinin belirli bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Polimer tipi, çözücü ve tuz (iyonize) çözeltinin iletkenliğini etkiler. İletkenlik arttıkça nanolif çapı azalır. İletkenliği düşük çözeltilerden boncuklu yapıda, üniform olmayan nanolif elde edilir (Arğalı 2016).

Çözeltinin iletkenliği artırılarak jet yüzeyinde daha fazla yük taşınır. Çözeltinin iletkenliği; iyon eklenerek artırılabilir. Düşük çaplı iyonlar fazla yük barındırma kapasitesine sahiptir. Bunların yanında çok düşük veya çok yüksek iletkenlik, elde edilen lifin yapısında düzensizliklere sebep olur (Şirin ve diğ. 2013).

Elektroegirilmiş nanoliflerde lif çapının küçük olmasının nedenlerinden biri de iletkenliklerinin yüksek oluşudur (Parlak 2011).

Çözücü özellikleri

Kullanılan çözücünün buharlaşma hızı ve uçuculuğu, oluşan polimer jetine ve elde edilecek nanolif çapına etki etmektedir (Üstün 2011).

Kullanılan çözücünün dielektrik sabiti de önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek dielektrik sabitine sahip çözeltilerde boncuk oluşumu engellenir ve daha düşük çaplı lif elde edilir (Şirin ve diğ. 2013). Saf suyun dielektrik sabiti değeri (80), diğer çözücülere oranla oldukça yüksektir (Çakmak 2011).

2.2.3 Çevresel Faktörler

Sıcaklık

Yüksek sıcaklıkta elektroegirme işlemi yapıldığında, çözelti daha fazla gerileceğinden, üretilen lifler daha üniform bir yapıya sahip olurlar ve lif çapı azalır (Yılmaz 2011).

Çözeltinin sıcaklığının artırılması, buharlaşma oranını ve viskozitesini etkiler. Sabit konsantrasyonda çözelti ısıtılırsa polimer molekülleri hareketlenir, zincirler açılır, aralarındaki etkileşim azalır (viskozite düşer) ve daha küçük çaplı lif elde edilir (Şirin ve diğ. 2013).

Nem

Ortam nemi çözücü buharlaşması üzerinde etkilidir. Düşük nem değerinde uçucu bir çözücü çabuk buharlaşır. Ayrıca nem artışı belli bir noktaya kadar liflerdeki gözenek derinliğini artırır (Yılmaz 2011).

2.3 Önceki Çalışmalar

Ding ve diğ. (2002), elektro eğirme ile PVA çözeltisinden nano ölçekte (100-500 nm) lif üretmişler ve çapraz bağlayıcılar ile çapraz bağlama işlemi yaparak, çapraz bağlanmamış nanolifler ile özelliklerini kıyasladıklarında; çapraz bağlı nanoliflerin suya dayanıklılığının arttırıldığını ve daha iyi mekanik özellikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Koski ve diğ. (2004) polimerin moleküler ağırlığının, elektroğirilmiş PVA nanoliflerin yapısına olan etkisini incelemişlerdir. 9000-186000 g/mol aralığında molekül ağırlığına ve %98-99 hidroliz oranına sahip PVA suda çözülmüştür. Çözeltideki polimer konsantrasyonu molekül ağırlığına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Çözeltiden 30kV voltaj ile nanolif çekilmiştir. Elde edilen verilere göre lif çapı; molekül ağırlığı ve çözelti konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Molekül ağırlığı ve konsantrasyonu düşük numunelerde, lif yapısı dairesel enine kesitli iken; yüksek molekül ağırlığı ve konsantrasyonda lif çapları daha üniform halde gözlenmiştir. Nanolifin yapısı üzerinde molekül ağırlığı ve konsantrasyonun belirgin bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Her molekül ağırlığı için nanolif çekilebileceği bir minimum ve maksimum çözelti konsantrasyonu olduğu tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça, nanolif çapı ve nanolifler arası mesafe de artmaktadır ve aşamalı bir şekilde nanolif formu daireselden daha düz bir şekle bürünmektedir. Lif yapısındaki bu değişim; molekül ağırlığı düşük, konsantrasyonu daha yüksek çözeltilerde gözlenebilmiştir.

Zhang ve diğ. (2005), PVA'nın sulu çözeltisinden ağırlıkça %6-8 konsantrasyon aralığında, elektroegirme yöntemi ile nano boyutta lif ağları üretmiş ve lif yapısı üzerinde incelemeler yapmışlardır. PVA çözeltisi hidroliz derecelerine göre 40 ila 98 Co'de 2 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu kütlece %6-8 olarak ayarlanmıştır. Etanol ve NaCl doğrudan PVA çözeltisine eklenmiştir. Aspirin bir miktar etanol içinde çözüldükten sonra PVA çözeltisine peyderpey ilave edilmiştir. BSA suda çözüldükten sonra PVA çözeltisine eklenmiştir. İşlemden uygulanan voltaj aralığı 5-15 kV, toplayıcı ile şırınga ucu arası mesafe 8-15 cm olacak şekilde lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimleri ve iletkenlikleri ilgili cihazlar ile ölçülmüştür. Yüksek hidroliz oranında (%98) PVA kullanıldığında, toplayıcı ile şırınga arasındaki mesafenin lif yapısında herhangi bir etkisi olmamıştır. Ancak morfolojik yapının çözeltinin akış hızının değiştirilmesi ile kısmen değiştiği saptanmıştır. 10 kV'un üzerindeki voltaj değerlerinde, geniş yelpazede lif çap dağılımı gözlenmiştir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça morfolojik yapının boncuklu yapıdan daha üniform bir yapıya dönüştüğü ve ortalama lif çapının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca NaCl ve etanol ilavesinin çözelti iletkenliği, yüzey gerilimi ve viskozite değerlerini değiştirmesinden dolayı, lif çapı ve morfolojisi üzerinde ciddi etkisi olmuştur. PVA'nın hidroliz oranı %80 den %99'a çıktığında çekilen nanolif morfolojik yapısı, şeritli yapıdan önce, daha düzenli, üniform bir yapıya ardından boncuklu bir yapıya bürünmektedir. Aspirin ve boyin serum albümin ilavesi de boncuk oluşumuna neden olmaktadır. Çalışmada toplam 19 farklı çözeltiden çeşitli parametreler ışığında çekilen nanolifler ile 28 farklı SEM görüntüsü değerlendirilmiştir. 15 kV'tan fazla gerilim uygulandığında nanolif elde edilemediği belirtilmiştir. Çözeltiler, kütlece % 6-6,5-7-7,4-8 şeklinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış; kütlece %8,3'ün üzerinde uygun nanolif çekilemediği belirtilmiş, tuz ilave edildiğinde elektriksel iletkenliği ve elektriksel kuvveti arttırdığı belirtilmiş, bu durumda, nanolif çapını azaldığı görülmüştür. Ancak voltajın etkisi incelenirken; elektriksel kuvvet artırıldığında (uygulanan voltaj) nanolif çapının da arttığı görülmüştür. Akış hızının morfolojik yapı üzerindeki etkisinin, toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki mesafeye göre daha fazla olduğu söylenmiştir. Hatta mesafenin ciddi bir etki yapmadığı belirtilmiştir. Etanol ilavesi ile çözeltinin yüzey geriliminin düşeceği öngörülmüş, ancak böyle bir durum gerçekleşmemiş, ayrıca çözeltinin

viskozitesi düşmüş ve düzensiz formda lifler üretilmiştir. Bunun sebebi olarak etanolün, PVA'nın çözücü olmaması gösterilmiştir.

Lin ve diğ. (2006) seyreltik PVA çözeltisinden nanolif eldesinde inceltici olarak kitosan kullanmışlar ve çok az miktarda kitosan ilavesi ile çekilen nanoliflerin yapısının çok daha üniform olduğunu saptamışlardır. Böylece kitosan ekleyerek düzgün nanolif eldesi için gerekli PVA konsantrasyon değerini azaltmışlardır.

Kozanoğlu (2006), PVA çözeltisinden elektroğirme yöntemi ile elde edilen nanoliflerin yapısını incelemiş ve çözelti konsantrasyonu arttıkça (%5-10-15) lif çapının da arttığı ve liflerin boncuklu bir yapıdan daha düzgün bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Uygulanan voltaj arttıkça lif düzensizliği de artmıştır. Yapılan deneylerde lif çapının mesafenin artışıyla azaldığı gözlemlenmektedir. Kritik voltaj değeri toplayıcı ile besleme sistemi arasındaki mesafe arttıkça ve konsantrasyon arttıkça artmaktadır. Çözeltinin konsantrasyonunun artması ile viskozitesi de artmaktadır.

Benzer başka bir uygulamada nanolif yapısının çözelti konsantrasyonu sabitlendiğinde, çözeltinin molekül ağırlığı arttıkça (9500 g/mol-155000 g/mol), daha boncuksuz ve düzgün bir hal aldığı belirtilmiştir (Tao ve Shivkumar, 2007).

İkiz (2009), PVA polimerlerinden farklı konsantrasyon ve viskozitelerde çözeltiler hazırlayarak elektro çekim yöntemiyle nanolif üretmiştir. Sonuçlar artan viskozite, azalan mesafenin lif çaplarını artırdığını, artan voltaj değeri ve azalan mesafenin lif çap değişkenliğini artırdığını göstermektedir.

Özkoç (2010), sulu PVA çözeltisinden nanolif eldesinde çekilen nanoliflerin yapısal özelliklerini (boncuklu yapı, lif üniformitesi, lif inceliği) inceleyerek, optimum değişken değerlerini (uygulanan voltaj, iğne ucu ile toplayıcı arası mesafe ve çözelti konsantrasyonu) belirlemeye çalışmıştır. Deneylerinde kullandığı PVA'nın sulu çözeltisini 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda 90 C° sıcaklıkta karıştırarak elde etmiştir. Deneylerinde çözelti akış hızı: 0.5mm/saat (sabit), iğne çapı: 0,7mm (sabit), toplayıcı olarak ise alüminyum folyo belirlenerek sıcaklık 25 C°, nem %25 olacak şekilde üretim gerçekleştirilmiştir. Ortalama 185-424 nm çapında nanolifler çekilmiştir. Değişken parametrelerden optimum konsantrasyon ağırlıkça %10,

uygulanan optimum voltaj 25 kV, optimum mesafe ise 15 cm olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 lik PVA çözeltisi ile elde edilen nanoliflerin yapısında çok miktarda boncuklu yapılar, düzensiz lif yapısı gözlenmiştir. Özellikle yüksek voltaj ve düşük iğne ucu-toplayıcı arası mesafe ile çekilen nanoliflerde daha fazla boncuklu yapı oluşumu gözlenmiştir. Konsantrasyon ağırlıkça %7,5 olduğunda boncuklu yapının bir hayli azaldığı saptanmış, çözelti konsantrasyonu daha da arttırıldığında (%15) lif yapısının daha düzgün olduğu ama lif çapının ciddi oranda artmaya başladığı gözlenmiştir. Uygulanan voltajın etkisi incelendiğinde; lif çapı voltajın artması ile birlikte azalmaktadır. Ancak yüksek voltaj uygulandığında boncuklu yapı oluşma olasılığı da artmaktadır. SEM görüntülerinin analizi sonucu, mesafenin arttırılması ile lif çapı azalmaktadır ancak yük yoğunluğu da azalmaktadır, böylece nanolif oluşum hızı önemli ölçüde düşmektedir. Bu yüzden optimum iğne ucu-toplayıcı arası mesafe değeri 15cm olarak belirlenmiştir. Bu değerlerle üretilen nanoliflerin çapları 235 nanometre olarak ölçülmüştür. Yapılan üretimlerde en kötü sonuçlar ağırlıkça %5' ten düşük konsantrasyonda, 35kV'tan yüksek voltaj değerlerinde ve 5cm'den kısa mesafe değerlerinde tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun nanoliflerin yapıları üzerinde önemli rol oynadığı, konsantrasyon arttıkça lif çapının da arttığı, nanolif çapı üzerinde mesafenin çok ciddi bir etkisi olmadığı belirtilmiştir.

Park ve diğ. (2010), PVA'nın sulu çözeltisinden elektroegirme ile nanolif elde etmişlerdir. Öncelikle PVA polimerinin hidroliz oranının nanolifin çapına ve morfolojisine etkisini inceledikleri araştırmada farklı oranlarda hidrolize olmuş (%88, 92, 96, 99.9) PVA polimerlerinin sulu çözeltilerini hazırlamışlar ve nanolif çekimi yapmışlardır. Ayrıca su ile temas ettiği anda hidrofilik yapıda olduğu için çözünen PVA polimerine PAA (poliakrilik asit) ekleyerek su dayanım özelliğini iyileştirmek istemişler ve PVA/PAA kompozit nanolifi elde ederek malzemenin su dayanımını irdelenmişlerdir. Hidroliz oranı arttıkça nanolif çapının da arttığını tespit etmişlerdir; %88, 92, 96 ve 99.9 hidroliz oranları için sırasıyla 190, 200, 220 ve 470 nm nanolif çapı elde etmişlerdir. Isıl işlem sonucu PAA ile PVA çapraz bağlanması sağlanmış ve su dayanımının arttığı belirlenmiştir. Neredeyse tamamen hidrolize olmuş (%99,5) PVA polimerinden çekilen nanoliflerin yüzey geriliminin çözelti konsantrasyonu arttıkça ciddi oranda azaldığı görülmüştür.

Üstün (2011), PVA'dan elektroğirme ile elde ettiği nanoliflerin filtrasyon uygulamaları üzerinde yaptığı çalışma sonucunda, çözelti konsantrasyonu artışıyla viskozite ve buna bağlı olarak da nanolif çaplarının arttığını; konsantrasyonun azalmasıyla daha ince çaplarda lifler oluştuğunu ancak kritik voltajın üzerindeki değerlerde liflerde boncuklu yapılar oluştuğunu gözlemiştir. Ayrıca lif çap değişkenliği artan voltaj ile artmıştır. Besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça jetin takip ettiği yol uzadığı için, lif çapları azalmış ve daha kuru bir halde toplanmıştır. SEM ortalama çap ölçüm sonuçlarında PVA-Saf Su çözeltisinden düşük çaplarda nanolif elde edildiği görülmüştür. Mevcut filtrelerin verimlilikleri %99.0 iken 2 g/m² PVA nanolifi kullanılarak hazırlanan yüzeylerin filtreleme verimlilikleri %99,99 olarak bulunmuştur. Araştırmacı öneri olarak PVA polimerinden daha ince lifler çekilerek ya da daha fazla miktarda lif çekilerek yeni yüzeyler oluşturularak filtreleme yetenekleri artırılabilir savında bulunmuştur.

Parlak (2011), elektroğirme metodu ile üretilen PVA nanoliflerin özelliklerini incelemiştir. Ağırlıkça %8 konsantrasyonda 167 poise, ağırlıkça %12 konsantrasyonda 350 poise ve ağırlıkça %16 konsantrasyonda 1560 poise viskoziteye sahip polivinilalkol (PVA) çözeltilerinden üç farklı konsantrasyon (%8-12-16), üç farklı voltaj değeri (20-24-28 kV) ve pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe üç farklı değerde (8.6 cm, 9.0 cm, 9.4 cm) tutularak farklı çaplarda 27 adet nanolif numunesi elde edilerek analiz edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artması ile lif çapının arttığı ve boncuk oluşumunun azaldığı, uygulanan voltajın artırılması ile genelde lif çapının küçüldüğü ve boncuk oluşumunun arttığı, pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artırılmasıyla genelde lif çapının arttığı gözlemlenmiştir.

Şirin ve diğ. (2013) elektroğirme ile nanolif eldesinde, nanolif kalitesini etkileyen faktörleri incelemiştir. Bu faktörlerden moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, cam geçiş sıcaklığı, çözünürlük gibi polimer özellikleri ile viskozite, viskoelastisite, konsantrasyon (derişim), yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği gibi polimer çözeltisi özelliklerinin etkisinin; uygulanan voltaj, akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, toplayıcı yüzeyin yapısı, iğnenin çapı, şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi sistem parametrelerinin etkisine oranla daha fazla olduğu görülmüştür.

Jahangiri (2013), elektroğirme metodu ile çözelti ve işlem parametrelerinin, poliüretandan üretilen nanoliflerin yapısı üzerine etkilerini incelemiştir. Liflerin

morfolojisi üzerinde derişimin çok etkili olduğu, akış hızının ise çok tesir etmediği; voltaj ile mesafe arttıkça lif çapının azaldığı görölmüştür.

Çallıoğlu ve Jirsak (2013) yaptıkları çalışmada PU (poliüretan) çözeltisinin konsantrasyonunun artması ile lif elde etme oranının (çekilebilirliğinin) arttığını ve elde edilen lif çaplarının genişlediğini gözlemlemiştir.

Arđalı (2016), çevresel faktörlerin (sıcaklık, nem) elektroğirme metodu ile PVA çözeltisinden ürettiği nanoliflerin yapısı üzerine etkilerini araştırmıştır. Araştırmada sabit değerler: çözelti konsantrasyonu: ağırlıkça %10, uygulanan voltaj: 35 kV (28+,7-), iğne ucu ile toplayıcı arası mesafe: 15 cm, akış hızı: 20ml/dak olarak kullanılırkenken; değişken değerler: sıcaklık 10,20,30,40 C°: nem: %20-30-40-50-60-70-80, çözeltinin fiziksel değerleri: iletkenlik 1379 µS/cm, yüzey gerilimi 46,46mN/m; viskozite 632,5 cP olarak belirlenmiştir. Düşük nem varlığında nanolifler üniform yapılarını korumuşlar ve daha geniş çaplarda gözlemlenmişlerdir. Nisbi nem arttıkça nanoliflerin çapları azalmıştır. Liflerin düzgün yapılarında %60 neme kadar bozulma görölmezken; %70 ve daha fazla nem ortamında liflerin yapısında boncuklanmalar görölmeye başlamıştır. Sıcaklık arttıkça nanolif çapları azalmıştır. Artan sıcaklık ile çözeltinin viskozite ve yüzey gerilimi azalmış, çözücünün buharlaşma hızı artmıştır.

3. POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

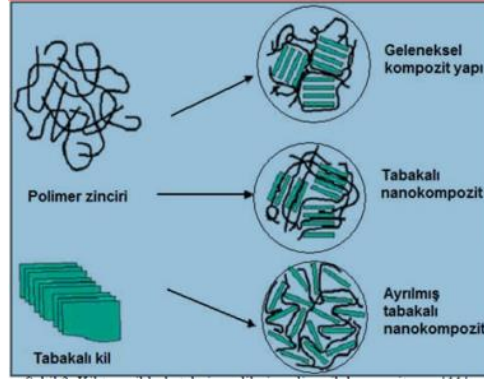
Son yıllarda doğal kaynakların azalması paralelinde, daha hızlı ve ucuz üretim gibi etkenler yeni arayışları beraberinde getirmiş ve kompozit yapılar çeşitli üstün özellikleriyle ön plana çıkmışlardır (Kaştan ve diğ. 2015).

Polimer matrisin içine nanopartiküllerin (nanokil, metal, metaloksit vb.) eklenmesi ile saf polimerin ısısal-mekanik-optik-elektriksel özellikleri iyileştirilmesi günümüzde iyi bilinen bir yöntemdir (Sharma ve diğ. 2017).

Kompozit alanında metal, seramik ve benzeri matrislerde kullanılmakta ancak, kompozitlerin büyük çoğunluğu polimer tabanlı matrislerle üretilmektedir (Şen ve diğ. 2010).

Polimerler genel olarak lifler ve tanecikler ile güçlendirilmektedirler. Polimer matrislerin çok küçük maddelerle etkileşimi ile üstün özelliklere sahip polimerik nanokompozitler üretilmeye başlamıştır.

Bu alanda yapılan ilk çalışmalarda Toyota grubu tarafından 1987'de üretilen Naylon-6/Doğal kil nanokompozitinin, üstün mekaniksel ve bariyer özellikleri ortaya konmuştur. Parçacık takviyeli kompozitlerin mukavemeti oldukça yüksektir. Bu çalışmanın ardından tüm dünyada polimerik nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmıştır. Nanokompozitler, saf polimerlere kıyasla üstün özellikleri, kararlılıkları, yüksek ısı dayanımları, yüksek dayanımları, düşük geçirgenlikleri, biyo bozunur yapıları, güç tutuşurlukları, elektriksel iletkenlik vb. özellikleri neticesinde birçok alanda uygulama imkânı bulmuşlardır (Şen ve diğ. 2010, Arpacı 2014).



Şekil 3.1: Kil takviyeli polimerik kompozit yapı (Şen ve diğ. 2010)

Polimerik malzemenin ısı kararlılığının; ısı iletkenliği yüksek olan nano boyutlu inorganik katkı maddelerinin (nanokil) eklenmesi ile arttığı tespit edilmiştir (Şen ve diğ. 2010).

Polimerik nanokompozitler çok az miktarda nano partikül içermektedir. Bu partiküller, malzemenin saydamlık, düşük yoğunluk, güç tutuşurluk gibi mekanik özelliklerini iyileştirmektedir (Kaştan ve diğ. 2015, Saçaklı 2011).

Polietilen, poliamid ve polyester polimerlerine, karbon nanopartikül eklenerek polimer matrislerin kimyasal dayanım ve elektrik iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir (Kut ve Güneşoğlu 2005, Celep ve Koç 2008).

3.1 Polimer – Kil Nanokompozitler

Polimerik nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan malzemelerden birisi kildir.

Yasmin ve diğ. (2006) nanokil takviyesinin polimerik nanokompozitin elastiklik modülünü arttırdığını tespit etmişlerdir.

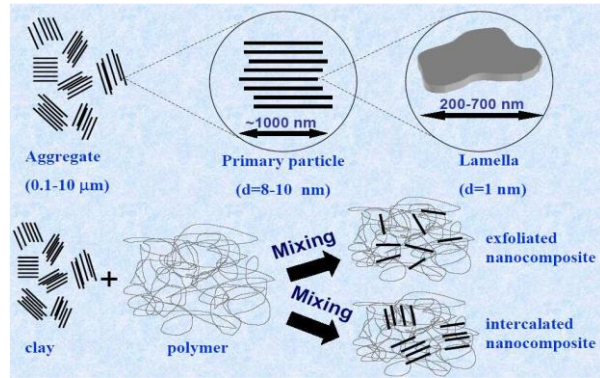
Polimer-kil nanokompozitleri, polimerlerin kullanıldığı her yerde kullanılabilirler. (Çalıklı 2008)

Polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerlere kıyasla oldukça gelişmiş fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Nanokiller, yalnızca %0,5-%6 oranında kullanılarak malzemeye yüksek ısı eğilme sıcaklığı ve termal kararlılık,

mekaniksel ve ısısal mukavemet, düşük gaz/su buharı geçirgenliği, alev geciktirme, güç tutuşurluk, düşük su duyarlılığı gibi önemli özellikler kazandırmaktadır (Gong ve diğ. 2004, Canbaz ve Güngör 2009, Kurt ve diğ. 2013).

Tekstil boyamacılığında üstün emme özellikleriyle emici madde olarak kullanılan nanokiller ile boya maliyeti azaltılabilmektedir (Celep ve Koç 2008).

İstenilen özelliklerde malzeme eldesi için kil polimer içinde homojen dağılmalıdır (Canbaz ve Güngör 2009).

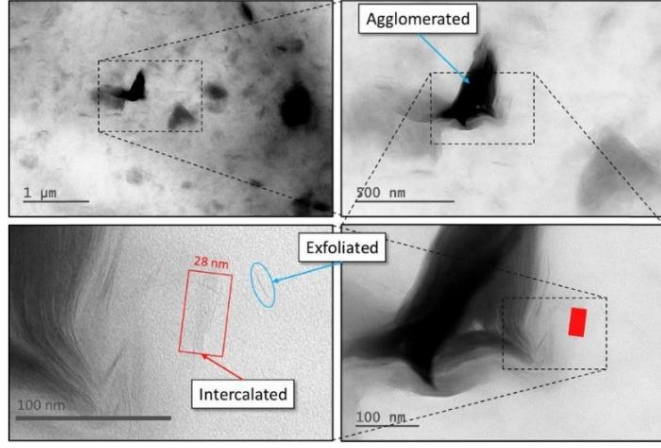


Şekil 3.2: Nanokompozit sentezi (Letuchi ve diğ. 2004)

Polimer-nanokil kompozitler nanokilin polimer içerisinde dispersiyonuna göre; karışmamış, kısmen dağılmış (interkale) ve tamamen dağılmış (eksfoliye) olarak üçe ayrılır.

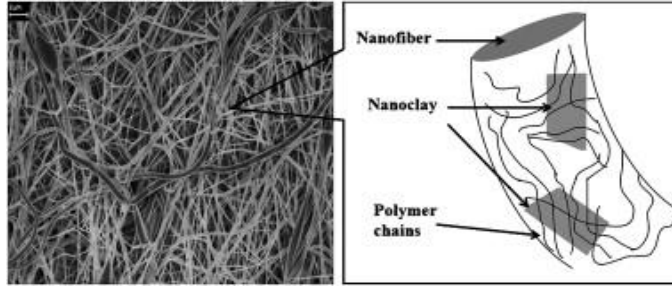
Karışmamış (aglomera) yapısı; kilin tabakalı yapısını koruyarak polimer ile birlikte bulunduğu yapıdır. İnterkale yapısı; polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği ancak silika tabakalarının tam olarak bozulmadığı yapıdır. Eksfoliye yapısı; kil tabakalarının belli bir oranda polimer matrisinde tamamen dağılmış bir bölümü de polimer zincirlerinin silika tabakaları içine girerek tabakalar arası mesafeyi arttırdığı yapıdır (Arpacı 2014).

Şekil 3.3'te hacimce %5 montmorillonit içeren bir nanokompozitin iç yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3: Çeşitli nanokompozit oluşumları (Lawrimore ve diğ. 2016)

Şekil 3.4'te ise nanokil yapısı içerisinde, polimer zincirleri ve nanokil dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.4: Nanolif içinde polimer zincirleriyle nanokil dağılımı (Yu ve Cebe 2009)

Literatürde nanokil takviyeli polimer – nanokil nanokompozitleri ciddi oranda incelenmiş ve elde edilen iyileşmeler tespit edilmiştir. Ancak nanokil katkı nanolif eldesi ve özellikleri üzerinde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada polimer çözeltisine nanokil ilavesi ile çekilen nanoliflerin özellikleri araştırılmıştır.

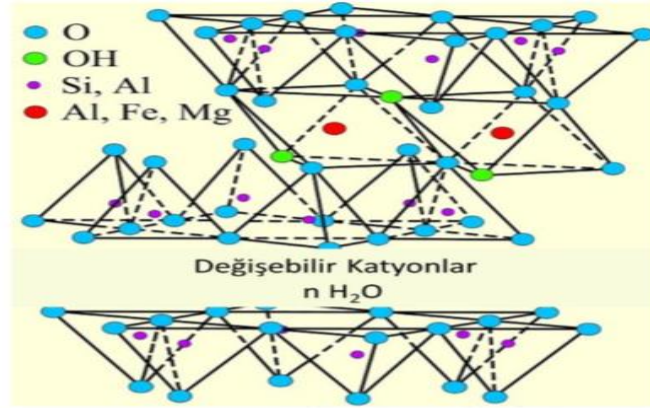
3.2 Nanokil

Tabakalı yapıları, zengin iç kimyası ve doğada bol ve kolay bulduklarından nanokiller; uygun maliyetli, hafif ve yüksek performanslı nanokompozit üretiminde ideal malzemelerdir (Çiftçi ve diğ. 2013).

Kil formundaki silika tabakalı nanopartiküller; yapısal sertlikleri, mukavemetleri, boyutsal stabiliteleri ile dikkat çekmektedirler (Sharma ve diğ. 2017).

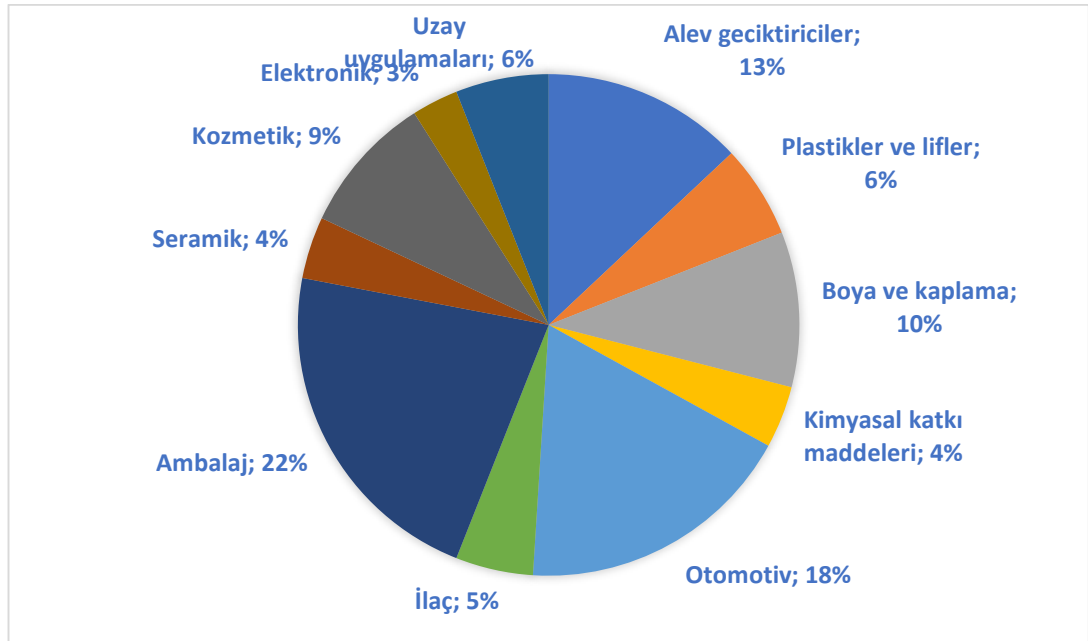
Kil nanoparçacıklar; üstün mekanik dayanıma sahip olmakla beraber, ayrıca morötesi ışığını bloke etmeleriyle, kullanıldıkları ürünlere yanmazlık, aşınmazlık gibi üstün özellikler kazandırmaktadırlar (Celep ve Koç 2008).

Şekil 3.5'te nanokil yapısı verilmiştir.



Şekil 3.5: Nanokil yapısı (Grim 1968)

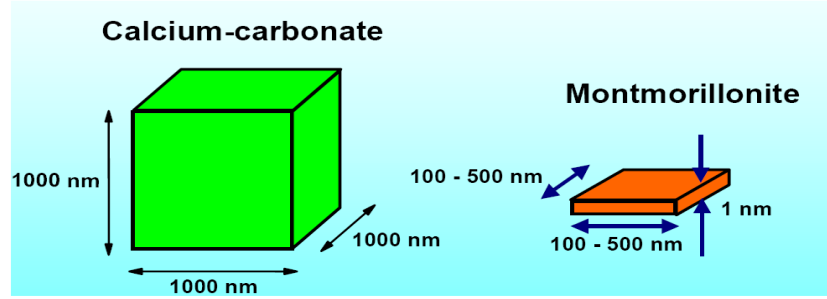
Şekil 3.6'da nanokillerin çeşitli kullanım alanları ve oranları verilmiştir.



Şekil 3.6: Nanokillerin çeşitli kullanım alanları (Nanowerk 2011)

Montmorillonit kili nanokompozit eldesinde; kristal yapısı, yüksek yüzey alanına sahip olması, adsorpsiyon yeteneği, diğer kil gruplarına (kaolin, ilit) nispeten

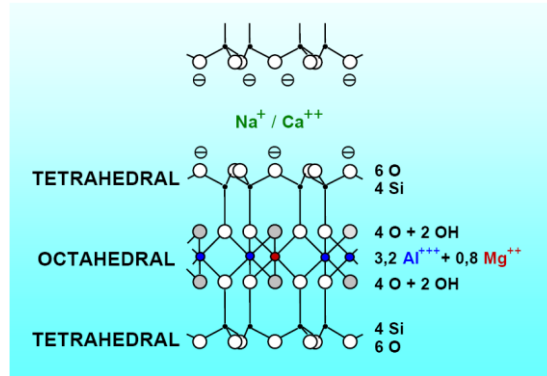
daha fazla şişme özelliği ve yaklaşık 1 nm olan birim hücreler aralığı nedeni ile tercih edilmektedir.



Şekil 3.7: Kalsiyum Karbonat- Montmorillonit kıyaslaması (Grossmann 2004)

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi montmorillonit kilinin kalınlığı 1nm mertebesinde olduğu için nanokil sınıfına girmektedir.

Şekil 3.8’de ise montmorillonit kilinin yapısı görülmektedir.



Şekil 3.8: Montmorillonit tabakasının yapısı (Grossmann 2004)

3.3 Önceki Çalışmalar

3.3.1 Nanokil Takviyeli Kompozitler

Gong ve diğ. (2004) in sitü (yerinde) polimerizasyon yöntemi ile PVC/MMT nanokompozitler üretmişler ve TGA ve DSC ile termal özellikleri incelemişler. Saf PVC’ye göre daha yüksek cam geçiş sıcaklığı saptanmıştır. Nanokil (organofilik montmorillonit) varlığında; en hızlı bozunma sıcaklığı artmış, maksimum bozunma (dekompozisyon) oranı ve ilk (onset) bozunma (dekompozisyon) sıcaklığı azalmıştır.

Çeşitli polimerlerle ve polimer karışımlarına nanokil ilavesi ile malzemenin akma mukavemeti (%9), çekme mukavemeti (%200) ve elastik modülünün arttığı saptanmıştır (Dayma ve Satapathy 2012, Scaffaro ve diğ. 2008).

Yu ve Cebe (2009), PVDF elektroğirilmiş kompozit nanoliflerin, iki farklı sentetik katmanlı silikat nanokil ilavesi ile morfolojisini ve çok biçimli kristal yapısını araştırmıştır. Çözücü olarak dimetilformamid-aseton, nanolif olarak çapı 50 ila 800 nanometre arasında değişkenlik gösteren lifler kullanılmıştır. SEM’de yapılan incelemelere göre nanokiller; boncuklanma oranını ciddi oranda azaltmış ve çözelti iletkenliğinin artırarak nanoliflerin çapının daha düzgün ve uniform bir hal almasını sağlamıştır. Çeşitli test sonuçlarına göre her iki nanokil ilavesi ile matris içerisinde α fazlı bölgelerin azaldığı saptanmıştır. İyonik organik madde içeren nanokilin; diğerine oranla, polar β ve γ fazlarındaki kristallenme özelliğinden dolayı çok daha efektif olduğu saptanmıştır. Elde ettikleri bulgulara göre, nanokil ilavesi nanolif çapının düzgünlüğünü arttırmış, kompozit nanolifi içindeki boncuklanma miktarını azaltmıştır. Ayrıca çözeltideki iyonik yük miktarını, dolayısıyla sistemin iletkenliğini arttırmış ki bu durumda elektroğirilmiş nanolifleri çok daha düzgün hale getirmiştir. Moleküler büzülme deneyi göstermiştir ki, nanokil ilavesi ile nanolifler; saf nanoliflere oranla daha fazla büzölmüşlerdir. Böylece elektroğirme metodu ile nanolif kompozitinin büzölmesi ile, saf kompozite oranla daha fazla düzgün sıralı polimer zinciri elde edilmektedir. İyonik organik madde içeren nanokil ve polimer zinciri arasındaki güçlü etkileşim sayesinde diğer nanokile oranla, nanoliflerde daha fazla büzölme meydana gelmiştir. WAXS sonuçları göstermiştir ki; her iki nanokilde α fazının büyümesini engellerken, kristalografik β fazını arttırmaktadır. Ayrıca FTIR sonuçlarına göre, iyonik düzenleyicisiz nanokil, kısa mesafeli α fazlı bölge oluşumunu azaltmada daha az efektiftir. Nanokil plakaları izomorfik (eş biçimli) yer değiştirmeden dolayı silikat tabakalar arasında mevcut bulunan (+) yüklü katyonları dengelemek için (-) yükle yüklenmektedirler. Öte yandan; PVDF monomerindeki karbon – hidrojen bağları; (-) yüklü nanokil plakaları, çift kutuplu iyonik etkileşim sonucunda kısmen (+) yükle yüklenirler. Bu etkileşim matriksin yapısında daha fazla β ve γ fazlı kristalin alan oluşturarak PVDF polimer zincirlerinin daha düzgün ve sıkı bir yapıya sahip olmasını sağlar.

Heidarian ve diğ. (2010) çalışmasında PU/OMMT nanokompozitler yerinde polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş ve bu nanokompozitin, saf PU nanolifine göre çok daha iyi bir korozyon önleyici materyal olduğu gözlenmiştir.

Sapalidis ve diğ. (2011) solvent casting tekniği ile PVA/MMT film hazırlamışlardır. Nanokompozitte interkale ve eksfoliye yapı formları gözlemlenmişlerdir. Kil partiküllerinin polimer matrisi içinde dispersiyonu sonucu yapılan analizlerde mukavemet, ısı dayanımı, gaz bariyeri gibi mekanik özelliklerde iyileşmeler saptanmışlardır.

Ali ve diğ. (2013), PVA –Na-MMT nanokompozitleri, çözelti metodu ile hazırlamış ve analiz etmişlerdir. XRD analizinde d-spacing (silika tabakalar arası boşluk) saf PVA'ya oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu da polimerin kil tabakaları arasına girdiğini göstermektedir. Az miktarda MMT ilavesi ile elde edilen nanokompozitte polimer-kil birleşiminin bir sonucu olarak çekme katsayısı ve toplam uzama (esneme) yüzdesi değerlerinin saf PVA polimerine göre arttığı gözlenmiştir. TGA ve DSC analizleri sonucu nanokompozitin termal kararlılığının saf PVA polimerine (nanolifine) göre daha fazla olduğu görülmüştür. Nano taramalı elektron mikroskopu analizinde (NSEM) polimer-kil nanokompoziti oluşumunu gösteren intercalation(etkileşim) gözlenmiştir. PVA matrisinde iyi derecede disperse olmuş MMT nanokili (montmorillonit) sayesinde çekme modülü, çekme dayanımı, maksimum yükleme, uzama yüzdesi gibi mekanik özelliklerde ciddi artışlar saptanmıştır. Termal bozunma sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklığında da artış saptanmıştır. Saf PVA'nın young modülüne oranla; %5 nanokil ilave edilmiş nanokompozitin young modülü değerinde %300 artış gözlenmiştir.

Kaboorani ve diğ. (2013); ultrasonikasyon tekniğinin polivinilasetat matrisinde nanokil dispersiyonu üzerindeki verimliliğini incelemiştir. AFM görüntü analizleri ile nanokilin iyi disperse olduğu saptanmış ve ultrasonikasyon tekniğinin PVA matrisi ile nanokil karışımı için etkin bir yöntem olabileceği görülmüştür.

He ve diğ. (2013) tarafından, PVDF/CNTs nanokompozit malzemesinin üretiminde, karbon nanotüplerin sınırlı çözülmesi sorununu çözecek biçimde yeni bir metot geliştirilmiştir. Buna göre oksidatif unzipping işlemine tabii tutulan çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs), PVDF matriksi içinde çözülmeleri

sağlanmıştır. Uygulanan bu oksidatif işlemle her iki malzeme arasında iyi bir kimyasal etkileşim gerçekleşmiş olup karbon nanotüplerin çözümleri ciddi oranda artırılmıştır. Sonuçlar çeşitli test ölçüm cihazları ile karakterize edilmiştir. Matriksin kristallenmesinin ve piezo elektrik β fazının artması ile optimum sonuçlar elde edilmiş, bu halde elde maksimum depolama modülü elde edilmiştir. Takviyeli polimer olarak artan depolama modülüne sahip bu karbon nanotüplerin hiç işleme tabi olmamış nanotüplerden çok daha efektif oldukları dinamik, mekanik testler sonucu ortaya çıkarılmıştır. Böylelikle MWCNTs'lerin doğasında var olan topaklanma ayrışmama sorunu çözülmüştür. Ayrıca nanotüplerin iyi dispersiyonu ve ara yüzey alanlarının artması sonucu %130 oranında saklama modülündeki (E') artış ile birlikte (optimal değerlerde) daha dayanıklı bir malzeme elde edilmiştir. Bu araştırma piezo elektrik ve yüksek performanslı PVDF kompozit malzemesi geliştirmek için etkili ve düşük maliyetli bir metot sunmaktadır.

Bir başka çalışmada yerinde (in situ) polimerizasyon metodu ile Polistiren-kil nanokompozitleri hazırlanmış ve kil tabakaları arası uzaklık ölçülerek eksfoliye dağılımı tespit edilmiştir (Kurt ve diğ. 2013).

Kaştan ve diğ. (2015) çalışmalarında; matris malzeme poliamid 6, katkı malzemeleri olarak yüksek yoğunluklu polietilen ve montmorillonit nanokili kullanmıştır. Nanokil varlığında malzemenin çekme mukavemeti artmıştır. Nanokil miktarı arttıkça malzemenin sertliği ve elastiklik modülü ciddi miktarda artmıştır.

Sharma ve diğ. (2017), ultrason destekli in situ emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile poli metil metakrilat-bütül akrilat'tan elde ettikleri kopolimer ile Cloisite 30B (organo-modifiye montmorillonit nanokil) nanokompozit sentezlemişlerdir. Elde edilen nanokompozitin termal ve mekanik özelliklerini incelendiğinde; exfoliation, adsorbition, in situ intercalative polimerization, melt intercalation, template synthesis gibi geleneksel tekniklerle sentezlenen nanokompozitlere oranla daha yüksek termal bozunma sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklığına sahip oldukları gözlenmiştir. Bu nanokompozitler ayrıca daha yüksek çekme mukavemeti, young's modülü, süneklik / esneme (uzama) yüzdesine sahiptirler. Bu çalışma ile ultrasonikasyonun kopolimer matrisi içinde nanokil tabakalarının dispersiyonunda ve düzgün bir formda ayrışmasında etkili olduğu görülmüştür.

3.3.2 Nanokil Takviyeli Nanolifler

Fong ve diğ. (2002), Naylon-MMT karışımından elektroğirme ile eksfoliye olmuş halde dokusuz yüzey şeklinde çapı 100-500 nanometre aralığında nanolif üretmişlerdir. Kil tabakaları polimer içinde homojen bir şekilde dağılmıştır.

Bhattacharya ve Ray (2004), çeşitli konsantrasyonlardaki PVA çözeltilerine gittikçe artan miktarda NaCl tuzu çözeltisi ilave ederek PVA çözeltilerinin yüzey gerilimlerini ölçerek 10 ml'ye kadar NaCl çözeltisi ilavesinin yüzey gerilimini düşürdüğünü, 10 ml'den daha fazla NaCl çözeltisi ilavesinin ise yüzey gerilimini 30 ml NaCl çözelti ilavesine kadar arttırdığını belirlemişlerdir. Yüzey geriliminde beliren düşüştü sonra artışın çözeltiye NaCl tuzunun suyun polimer zincirleri arasındaki dağılımını bozmasına bağlamışlardır.

Nanokil katkılı polilaktik asit nanoliflerden, paketlenme de kullanılabilir biyobozunur malzemeler üretilmiştir (Üner ve Koçak 2012, Li ve diğ. 2006).

Supaphol ve Chuangchote (2008), mekanik karıştırma yöntemiyle ağırlık/hacim oranı %6, 8, 10, 12 ve 14 olan PVA çözeltilerinden nanolif elde ederek sonikasyon uyguladıkları ağırlık/hacim oranı %10 olan çözeltiyle de nanolif üretmişlerdir. Sonikasyon uyguladıkları nanolifte, sonikasyon uygulanmayan %10'luk çözeltiden elde edilen nanolife göre daha yüksek mukavemet elde etmişlerdir.

Yacoop ve diğ. (2010), elektroğirme ile PVA/Laponit® (nanokil) nanokompozitleri üretmiştir. Nispeten yüksek voltaj, düşük akış hızı, kısa mesafe (iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe) değerlerinde en iyi çekme dayanımına sahip nanokompozitlerin elde edildiği görülmüştür. Elde edilen numunelere yakma testi uygulamışlar ve Laponit® nanokili ilaveli numunenin yanma oranının azaldığı gözlemlenmiş, buna dayanarak Laponit® nanokil ilavesinin malzemenin güç tutuşurluk (yanma dayanımı) özelliğini iyileştirdiği değerlendirilmiştir. Laponit® ilave edilmiş malzemelerin genel olarak çekme dayanımının, saf pva nanolifine oranla düşük olduğu görülmüş, bunun sebebinin; nanokilin matris içindeki dağılımının düzgün bir şekilde değil de gelişigüzel olmasının bir sonucu olduğu düşünülmüştür.

Islam ve diğ. (2012) Süper emici kompozit malzeme olarak kullanılması için Polisakkarit-PVA-MMT (montnorillonit) karışım çözeltisinden elektroëirilmiş nanolif çekerek analiz ettikleri araştırma sonuçlarına göre bu nanoliflerden elde edilen yüzeyin süper bir absorban (emici) malzeme olabileceğini gözlemlemişlerdir. MMT, saf suda manyetik karıştırıcı kullanılarak 300 rpm'de oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılarak çözülmüş, daha sonra çözeltiliye 1 saat boyunca PVA ilave edilirken çözelti sıcaklığı 80°C'ye kadar artırılmış ve manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de 2 saat boyunca karıştırılmış, ardından çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. PULL (polisakkarit) ayrı bir yerde oda sıcaklığında 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile saf suda çözülmüş, sonra karıştırılarak %60 PULL-%40 PVA oranında ve çözeltinin toplam konsantrasyonu %14 olacak şekilde çeşitli MMT içeriği ile (%1.3.5.10) PULL/PVA/MMT karışım çözeltisi hazırlanmış ve elektroëirme ile 15 cm mesafede, 15 kV gerilim altında nanolifler üretmişlerdir. Bu karışım çözeltisinde %5 MMT varlığında, MMT'nin polimer matrisi içinde çok iyi disperse olduğu ve bu karışımdan çekilen nanoliflerde, maksimum mekanik, termal iyileşmenin sağlandığı belirlenmiştir (Islam ve diğ. 2015).

Neppalli ve diğ. (2013) tarafından, killerin ve elektroëirme işleminin PVDF matriksinin çok biçimli, yapısal ve morfolojik özelliklerine olan etkisini tespit etmek için değişik miktarlarda kil ihtiva eden PVDF nanolifleri üretilmiştir. Kil; boncuklanma oluşumunu engelleyerek ve liflerin kalitesini artırarak proses yardımcı maddesi gibi davranış göstermiştir. Bu kompozitlerin eldesinde uygulanan prosesler; karşılıklı etkileşim sonucu çok biçimli, değişik yapılarda, farklı morfolojiye sahip fonksiyonel özellikleri nihai olarak son aşamalarda kontrol edilebilen PVDF bazlı materyaller elde etmeye izin vermektedir. Çalışmanın sonucuna göre; kil, miktarına ve dispersiyon durumuna bağlı olarak hem çekirdeklendirici özelliğe sahiptir hem de polimer devinimi önünde bir engeldir. Elektroëirme yöntemi polimer zincirlerinin uzaması ve daha düzenli bir hal alması yönünde etki eder. Proses içi karşılıklı etkileşim; katmanlı morfoloji, kristallenme derecesi ve çok biçimlilik, PVDF bazlı materyallerin yapısını ve morfolojisini dizayn etmeyi sağlar.

Liu ve diğ. (2014) çalışmasında elektroëirme yöntemi ile çeşitli miktarlarda laponit isimli nanokil içeren PVA/Laponit nanolifler elde edilmiştir. Elde edilen nanoliflerin, morfolojisi, çekme ve yırtınma dayanımı, suda çözünürlüğü ve hava

geçirgenliği incelenmiş ve laponitin bu özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için, saf PVA nanolifleri ile sonuçlar kıyaslanmıştır. Laponit içeren PVA/Laponit nanokompozitlerde; PVA ağlara nispetle daha düşük hava geçirgenliği gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak nanokil ilavesi ile kompozitin lif yapısının daha kaba, az uniform (oryante) olması değerlendirilmiştir. Çekme ve yırtınma dayanımında laponit ilavesi ile kilin homojen bir şekilde polimer ile karışmamasından dolayı azalma tespit edilmiştir. Gözlemlere göre bu nanokompozitin filtrasyon uygulamaları için uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Heydary ve diğ. (2015), Elektroegirme yöntemi ile PVA/IGT nanolifleri üretmişlerdir. PVA'nın sulu çözeltisinde %60/40, %70/30, %80/20, %90/10 oranlarında PVA ve IGT karıştırılarak elde edilen çözeltilere %1 ve %3 nanokil ilave edilerek PVA/IGT/Nanokil nanokompozitleri elde edilmiştir. Bu çalışma ile malzemenin kimyasal ve mekanik kararlılığı artırılmaya çalışılmıştır. Saf PVA/IGT nanolifine oranla mekanik özelliklerde optimum iyileşme, %3 nanokil ilaveli %80/20'lik nanolif karışımında gözlenmiştir. Bu karışımın enfeksiyon ve dehidrasyondan yara yüzeyini koruyucu özelliği ile yara iyileştirme uygulamalarında kullanımının uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Çiftçi ve diğ. (2015), PVA/Kitosan karışımından çekilen nanoliflerin arasına nanokil koymak suretiyle nanokil-nanolif yüzey elde etmiştir. SEM görüntüleri ile 110-140 nm lif çapları tespit edilmiştir. Yapılan testler sonucu bu yüzeylerin adsorban olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Özek ve diğ. (2015) tarafından elektroegirme yöntemi ile poliakrilonitril (PAN) polimeri ile nanolif üretilmiş ve arasına nanokil serpilerek nanokil katkılı PAN nanolif yüzey elde edilmiştir. Bu yüzeyin, alternatif bir adsorban madde olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Balan ve diğ (2015), nanolif ağ kalınlığının çözelti miktarıyla orantılı olduğu gerçeğinden yola çıkarak PVA-kitosan lifine montmorillonit kilini ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında ilave ederek mukavemet testi yapmışlardır. Araştırmacılar %1 nanokil ilavesinde mukavemetin kilsiz nanolife göre arttığını ancak %3 nanokil ilavesiyle mukavemetin %1 nanokil içeren nanoliften düşük olduğunu belirlemişlerdir.

4. YÖNTEM

Bu çalışmanın yöntemi, elektroğirme cihazı ile belirli bir elektrik alan şiddeti etkisiyle, çözeltilerden nanolif çekmek ve bu nanoliflerin SEM (taramalı elektron mikroskopisi), EDX (enerji yayımlı X ışını analizi) ve FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometrisi) görüntüleme cihazları ile karakterize edilmesidir. EDX analizi ile çözeltiye nanokil ilavesinin kimyasal kompozisyonuna ve elementel dağılımına etkisi incelenirken, FTIR analizi ile saf PVA ve nanokilli PVA nanoliflerin kimyasal yapıları irdelendi.

Bu çalışmanın amacı, optimum işlem ve çözelti veya ortam parametrelerini ortaya koymaktan ziyade, PVA çözeltisinden sürekli nanolif çekimi gerçekleştirildikten sonra aynı çözeltiye nanokil ilave ederek, aynı işlem parametreleri ile bu yeni killi çözeltiden de nanolif çekimi gerçekleştirebilmek ve killi ve kilsiz bu numuneleri SEM cihazında büyüterek morfolojik yapılarını analiz etmek, kil tabakalarının polimer zincirleri içerisindeki dağılımını ortaya koymaktır. Nanokilin, polimer zincirleri içinde dağılımını artırmak için ultrasonikasyon işlemi uygulandı.

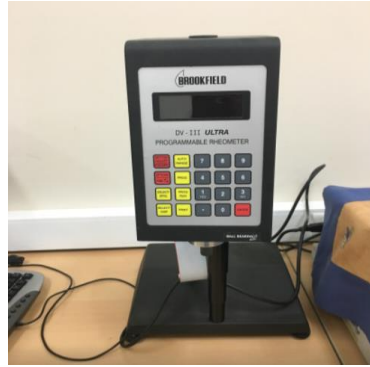
Öncelikle değişik konsantrasyonlarda saf PVA çözeltileri ile nanokil ilaveli PVA çözeltileri, çeşitli işlem parametreleri ile çekilerek numuneler hazırlandı. Sürekli nanolif çekimi sağlanan optimum konsantrasyon aralığı belirlenmeye çalışıldı. Belirlenen konsantrasyon aralığında, nanokil katkılı nanolifler ultrasonikasyon yöntemi ile hazırlanarak ve nanolif çekildi. Sonra çekilen numunelerin SEM analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen liflerin çapları ve morfolojik yapıları incelenerek nanokilin, PVA polimeri içindeki dağılımı araştırıldı. Homojen dağılımın sağlanması için ultrasonik karıştırma yöntemi uygulandı.

Hazırlanan çözeltilerin viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimleri ölçülerek çözelti konsantrasyonunun ve çözeltiye nanokil ilavesinin, bu fiziksel özellikler üzerindeki etkisi belirlendi.

4.1 Kullanılan Cihazlar

4.1.1 Viskozite Ölçüm Cihazı

Brookfield marka DV50 model viskozimetre cihazı (Şekil 4.1) viskozite ölçümlerinde kullanıldı. Ölçümlerde tork değişimi kontrol edilerek min %10 tork değerini karşılayabilen değerler güvenilir kabul edilerek kayıt altına alındı. Tork parametresi esas alınarak çözelti ölçümlerinde uygun spindle numarası (04) belirlendi.



Şekil 4.1: Viskozimetre

4.1.2 İletkenlik Ölçer

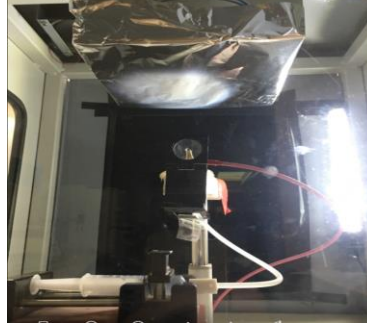
Hazırlanan çözeltilerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümleri, ADWA marka AD32 Tds model iletkenlik ölçer cihazında (Şekil 4.2) gerçekleştirildi.



Şekil 4.2: İletkenlik ölçer

4.1.3 Elektroğirme Cihazı

İnovenso marka, Ne 100 model cihazda (Şekil 4.3) nanolif çekimi gerçekleştirildi.



Şekil 4.3: Elektroğirme cihazı

Lif çekimi için kullanılan elektroğirme cihazı ile aşağıdan yukarıya doğru, sabit toplayıcı üzerinde çekim işlemi gerçekleştirildi. 50 kV'a kadar potansiyel uygulanabilen cihazda maksimum 35 kV'a kadar çıkıldı. Çözeltinin beslenmesinde; 0,1 ml/saatten 10 ml/ saate kadar, 0,01 ml hassasiyetle hızı ayarlanabilen besleme ünitesi kullanılarak akış hızı ayarlandı. Damlacığın oluştuğu düze ucu ile sabit dikdörtgen toplayıcı arası mesafe düşey olarak aşağı yukarı hareket edebildiği için, 5 cm'den 20 cm'ye kadar farklı mesafelere ayarlanarak nanolif çekimi gerçekleştirildi.

4.1.4 FESEM Cihazı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), nano mertebede malzemelerin, morfolojik yapı, görüntü analizi için kullanılmaktadır. Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar, numuneye gönderilerek numunenin yapıtaşları ile etkileşir ve saçılır. Saçılan bu elektronların analiz edilerek bir ekrana aktarılması ile görüntü elde edilir.

Bu çalışmada numunelerin SEM ve EDX analizleri; PAÜ İltam laboratuvarında Zeiss marka, Supra 40 VP model cihazda gerçekleştirildi. Numunelere kaplama yapılmadı, SEM görüntüleri "backscattering" modunda, 15000 büyütme ile 5,10 veya 20 kV voltaj altında alındı.

SEM görüntülerindeki lif çap dağılımları İmageJ-DiameterJ programı kullanılarak analiz edildi, ortalama lif çapları ve standart sapmaları belirlendi ve histogramları oluşturuldu.

4.1.5 FTIR Cihazı

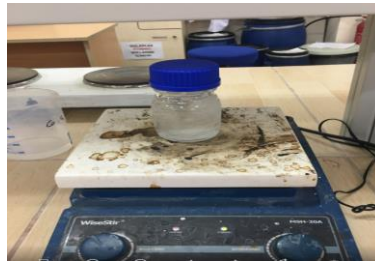
Hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel grupları hakkında bilgi sahibi olmak için, belirlenen nanolifli yüzey numunelerine ve kullanılan kil ile PVA malzemelerine FTIR karakterizasyonu yapıldı. Analiz için PAÜ İLTAM Laboratuvarında bulunan, Thermo Scientific marka, elmas uçlu Nicolet İS50 model cihaz kullanıldı.

4.1.6 Kopma Mukavemeti Cihazı

Elde edilen nanoliflerin kopma mukavemetlerini belirlemek için, PAÜ Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Tinius Olsen marka H10KT model kopma mukaveti ölçüm cihazı kullanılmıştır.

4.1.7 Mekanik Karıştırıcı

Hazırlanan çözeltiler, WiseStir marka, MSH-20A model mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Prensip olarak PVA polimerinin sulu çözeltisi hazırlanırken, başlangıçta sıcaklık 80 C°'ye kadar artırılarak 600 rpm'de gerçekleştirilen karıştırma işlemi, sonra oda sıcaklığında daha düşük karıştırma için 200 rpm'de 24 saat sürdürülerek çözeltiler hazırlandı. Nanokilin saf suda çözülüp, çözeltiliye PVA eklenmesinde de aynı karıştırma prensibi uygulandı.



Şekil 4.4: Mekanik karıştırıcı

4.1.8 Ultrasonik Karıştırıcı

Hazırlanan nanokil ilaveli çözeltiler, Sonics marka VCX 500 model Ultrasonik karıştırıcı (Şekil 4.5) ile ultrasonik enerji uygulanarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi, maksimum 30 dakika süre ile maksimum sıcaklık 50 C° olacak şekilde ayarlanan modda gerçekleştirildi.



Şekil 4.5: Ultrasonik karıştırıcı

4.1.9 Hassas Terazi

Çözeltiler için gerekli malzemeler, Şekil 4.6’da görülen WTB 2000 marka hassas terazide (0,001 g hassasiyetle) tartılarak hazırlandı.

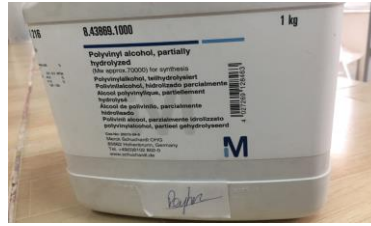


Şekil 4.6: Hassas terazi

4.2 Kullanılan Malzemeler

4.2.1 PVA Polimeri

PVA (Polivinil alkol), polivinil asetatın hidroliziyle sentetik olarak üretilen, kısmen kristalize bir polimerdir. PVA, suda çözünürlüğü, hidrofilliği, biyoyumluluğu, kimyasal dayanımı ve hidroksil gruplarının kolay modifikasyonu gibi avantajlara sahip, elektrostatik lif üretiminde yaygın kullanılan bir polimerdir (İkiz 2009, Çiftçi ve diğ. 2015). PVA polimeri suda çözünebilen, renksiz, zararsız, çok fazla miktarda üretilen, çok çeşitli kullanım olanakları olan bir polimerdir. PVA polimeri çeşitli katkı maddeleri ile karıştırıldığında elde edilen nanoliflerin mekanik dayanımları çok daha yüksek olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan PVA polimerinin (Şekil 4.9) molekül ağırlığı yaklaşık 70000 g/mol ve kısmen hidrolizedir. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.



Şekil 4.7: Kullanılan PVA polimeri

Polivinil alkol, hafif kokulu, beyaz granül yapısına sahiptir. Özgül ağırlığı 1,19-1,31 g/cm³ arasındadır. Sulu çözeltisi, nötr veya hafif asidik karakterdedir. İyi kimyasal direnci, iyi termal stabilitesi, iyi fiziksel özellikleri, mükemmel biyoyumluluk ve ucuzluğundan dolayı yaygın kullanıldığı kabul edilmektedir.

Erime noktası 200 C° (392 F°) dir. Camsı geçiş sıcaklığı 85 C°'dir. PVA'nın piyasada bulunan birkaç derecesi vardır. Temelden ayrılan asetat grubunun miktarına bağlı olarak tam hidrolize ve kısmen hidrolize olmak üzere iki türe ayrılabilir.

PVA yıllardır esas olarak lif ve film üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda kâğıt kaplama, ambalajlama, tekstilde haşılama, yapıştırıcı ve kolloid sabitleyici olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının son yıllarda; kontak lensler, yapay organlar ve ilaç taşıyıcı sistemler de dahil olmak üzere, PVA hidrojellerinin biyomedikal uygulamaları üzerinde yoğunlaştığı gözlenmektedir (Parlak 2011).

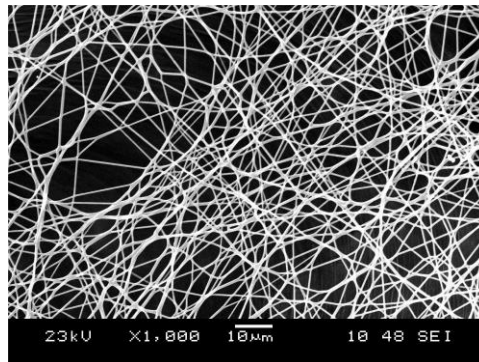
PVA, ilk defa 1924 yılında üretilmiş, günümüzde suda çözünen polimer olarak en çok üretimi gerçekleşen polimerdir. Uygulamaları özellikle lif endüstrisinde yoğunlaşmıştır. Biyomedikal ve biyokimyasal uygulamalarda, biyouyumluluk, biyobozunurluk, suda çözünürlük gibi özellikleriyle kullanım alanı mevcuttur. Ayrıca membran üretiminde, ilaç taşıma sistemlerinde, yapay medikal cihaz üretiminde de kullanılmaktadır.

Ancak düşük çözücü direnci, yaşlanma eğilimi, yetersiz mukavemeti, düşük ısıl stabilitesi (ısıl kararlılık) kullanım alanını kısıtlayıcı özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır. PVA bazlı nanokompozitlerin geliştirilmesi genel olarak PVA'nın özelliklerinin iyileştirilmesine bağlıdır. PVA/silika tabakalı nanokompozit materyaller saf PVA'ya göre; gelişmiş mekanik, termal, geçirgen özelliklere sahiptir (Sapalidis ve diğ. 2011).

PVA'nın nanolif morfolojisinde, önceki çalışmalarda polimerin/çözeltinin molekül ağırlığının etkileri, pH'ın etkileri, sistem parametreleri ve çözelti parametrelerinin etkileri araştırılmıştır (Çiftçi ve diğ. 2015).

PVA'nın molekül ağırlığı arttıkça viskozite ve mukavemetinin arttığı; molekül ağırlığı azaldıkça polimerin esneklik, çözünürlük özelliklerinin arttığı, belirtilmiştir. PVA polimerinin hidroliz oranının artması ile su dayanımı, mukavemeti, çözücü dayanımının arttığı; kısmen hidrolize PVA polimerinin ise daha esnek yapılı, çözünürlüğü yüksek olduğu belirtilmektedir (Tang ve diğ. 2011).

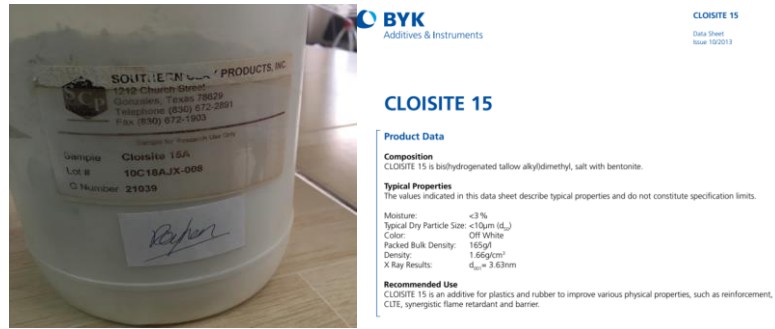
Şekil 4.8'de PVA polimerinin sulu çözeltisinden üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 4.8: PVA nanoliflerin SEM görüntüsü (Molnar and Vas, 2012)

4.2.2 Nanokil

Kullanılan nanokil, tabakalar arası mesafesi 3,63 nanometre olan Cloisite 15A (Şekil 4.10) olup, Southern Clay Products Inc. (Amerika) firmasından ücretsiz temin edilmiştir. Kullanılan bu nanokil; modifiye edilmiş organo montmorillonit (OMMT) türü bir nanokildir. Modifiye edilmiş killerin tabakalar arası mesafesi (d-spacing) daha fazladır. Bu durum polimerin, kil tabakaları arasına girmesini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 4.9: Kullanılan nanokil ve özellikleri

4.2.3 Saf Su

Saf su, PAÜ İLTAM laboratuvarındaki ultra saf su cihazından (Şekil 4.11) temin edilmiştir. PVA polimerinin çözücüsü olarak kullanılmıştır. Kullanılan saf suyun fiziksel özellikleri: yoğunluğu 1 g/cm³, pH değeri 7.2, dielektrik sabiti 80, iletkenliği 0,06 µs/cm'dir.



Şekil 4.10: Kullanılan saf su

4.3 Metot

Çalışmada kullanılan bütün çözeltiler ağırlıkça hazırlandı. Nanokilsiz çözeltiler hazırlanırken, cam kaplara önce saf su gram cinsinden tartılarak kondu, üzerine PVA eklendi ve mekanik karıştırıcıda 1 saat süre ile sıcaklık, oda sıcaklığından 80 C°'ye artırılarak karıştırıldı, 80 C°'de, çözelti 3 saat boyunca 600 rpm'de karıştırıldıktan sonra 24 saat tekrar oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırılarak ve kullanıma hazır hale geldi.

Nanokil katkılı çözeltiler hazırlanırken; önce nanokil saf suda çözüldü, sonra PVA eklenerek homojen çözelti hazırlandı. Nanokilli çözeltilerin bir kısmı sadece mekanik karıştırıcı, bir kısmı da sadece ultrasonik karıştırıcı kullanılarak hazırlandı.

Polimer nanokil çözeltilerinde, en önemli sorun, homojen çözelti hazırlandıktan belli bir süre sonra, nanokilin çökmesi durumudur. Çökelmeyi lif çekimi süresince engellemek için ultrasonik karıştırıcı kullanıldı ve lif üretimi süresince çökme durumunun olmadığı takip edildi.

Nanokilsiz PVA çözeltileri ağırlıkça %8, %10, %12, %14, %16 ve %18'lik derişimlerde hazırlandı. Tablo 4.1'de nanokilsiz çözeltilerin içerikleri görülmektedir.

Tablo 4.1: Hazırlanan nanokilsiz çözeltiler

Çözelti Kodu	Çözelti (ağırlıkça %PVA)	Saf su (g)	PVA (g)
A	%8	92	8
B	%10	90	10
C	%12	88	12
D	%14	86	14
E	%16	84	16
F	%18	82	18

Hazırlanan nanokilli çözeltilerin konsantrasyonları ve içerikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Hazırlanan nanokilli çözeltiler

Çözelti Kodu	Çözelti (ağırlıkça %PVA- ağırlıkça %nanokil)	Saf su (g)	PVA (g)	Nanokil (g)
G	%8-%1	91	8	1
H	%10-%1	89	10	1
I	%10-%2	88	10	2
K	%12-%1	87	12	1
L	%14-%1	85	14	1
M	%14-%2	84	14	2
N	%16-%1	83	16	1
O	%18-%1	81	18	1
P	%18-%2	80	18	2

Nanokil katkılı çözeltiler hazırlanırken PVA derişimi için belirlenen optimum aralıkta (ağırlıkça %14-%18) hazırlanan çözeltiler, ultrasonik karıştırıcı ile karıştırıldı.

Ultrasonikasyon

Ultrasonikasyon, kimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan yeni bir teknolojidir. Ultrasonik dalgalar sıvı ortamından geçtiğinde çok sayıda mikro kabarcık oluşur, büyür, gelişir ve aniden çöker, bozunur. Bütün bunlar sadece birkaç saniyede meydana gelir (Gotoh ve Harayama 2013).

Ultrasonikasyon, sıvı ya da çözeltide küçük hava boşluklu kabarcıkların oluşumunu ve bozunumunu sağlayan, birbirini izleyen devamlı, düşük basınç ve yüksek basınç dalgaları üretir. Bu durum literatürde “kavitasyon” (boşluk oluşumu, oyuklaşma) olarak adlandırılır ve kavitasyonla yüksek hızla çarpan sıvı jetler güçlü hidrodinamik güçlerin meydana gelmesini sağlar. Bu etkiler nano boyutlu malzemelerin homojen bir şekilde dağıtılarak çözünmesi için kullanılır. Böylelikle ultrasonikasyon işlemi, diğer karıştırıcılara alternatif olmaktadır ve çeşitli matrislerde (çözeltilerde) aralarında çok güçlü van der Waals kuvvetleri olan nanomateryalleri karıştırmak için kullanılmaktadır. Nanokili, polimer matris içinde disperse etmenin

çeşitli teknikleri mevcuttur. Polimerlerin homojen çözeltilerinin hazırlanmasında, mekanik karıştırma, shear (kesme kuvveti yardımıyla) karıştırma, ultrasonik karıştırma gibi karıştırma yöntemleri vardır (Kaboarani ve diğ. 2013).

Elektroegirme işlemi sırasında işlem parametrelerinden çözelti akış hızı, uygulanan voltaj (elektrik alan şiddeti) ve iğne ucu ile toplayıcı tabaka arası mesafe değiştirilerek nanolif üretimi gerçekleştirildi.

Tablo 4.3 ve 4.4'te sırasıyla nanokilsiz ve nanokilli PVA çözeltisinden, elektroegirme yöntemi kullanılarak, farklı işlem parametreleri ile üretilen elektroegirilmiş nanoliflerden oluşan nanoağ numunelere ait üretim parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.3: Nanokilsiz numunelere ait parametreler

Numune Kodu	Çözelti (%PVA)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)
A1	8%	22	10	0,2
A2	8%	15	10	0,1
A3	8%	15	10	0,1
A4	8%	25	15	0,1
A5	8%	23	10	0,1
A6	8%	25	10	0,2
A7	8%	25	10	0,1
A8	8%	24	10	0,1
A9	8%	27	10	0,1
A10	8%	28	10	0,1
A11	8%	20	10	0,1
A12	8%	30	10	0,2
A13	8%	20	10	0,2
A14	8%	20	15	0,1
B1	10%	15	10	0,1
B2	10%	20	10	0,1
B3	10%	18	10	0,1
B4	10%	16	10	0,1
B5	10%	23	10	0,1
B6	10%	22	10	0,1

Tablo 4.3 (devam): Nanokilsiz numunelere ait parametreler

Numune Kodu	Çözelti (%PVA)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)
B7	10%	25	10	0,1
B8	10%	24	10	0,1
B9	10%	30	15	0,1
B10	10%	30	10	0,2
B11	10%	30	15	0,2
C1	12%	20	10	0,2
C2	12%	21	10	0,2
C3	12%	21	15	0,2
C4	12%	24	15	0,1
C5	12%	24	10	0,1
D1	14%	24	10	0,1
D2	14%	30	10	0,1
D3	14%	30	15	0,1
E1	16%	27	10	0,1
E2	16%	27	10	0,2
E3	16%	27	15	0,2
E4	16%	22	15	0,2
E5	16%	27	15	0,1
E6	16%	28	15	0,2
F1	18%	24	10	0,1
F2	18%	30	10	0,1
F3	18%	30	15	0,1
F5	18%	26	10	0,1

Tablo 4.4: Nanokilli numunelere ait parametreler

Numune Kodu	Çözelti (%PVA- %Nanokil)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Karıştırıcı
G1	%8-%1	28	15	0,1	mekanik
G2	%8-%1	25	10	0,1	mekanik
G3	%8-%1	30	15	0,1	mekanik
G4	%8-%1	28	10	0,1	mekanik

Tablo 4.4 (devam): Nanokilli numunelere ait parametreler

Numune Kodu	Çözelti (%PVA-%Nanokil)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Karıştırıcı
G5	%8-%1	31	15	0,1	mekanik
G6	%8-%1	27	10	0,1	mekanik
G7	%8-%1	32	10	0,1	mekanik
H1	%10-%1	30	7,5	0,1	mekanik
H2	%10-%1	30	15	0,1	mekanik
H3	%10-%1	31	7,5	0,2	mekanik
H4	%10-%1	30	10	0,1	mekanik
I1	%10-%2	25	10	0,1	mekanik
I2	%10-%2	32	10	0,1	mekanik
I3	%10-%2	32	10	0,1	mekanik
K1	%12-%1	33	7,5	0,15	mekanik
K2	%12-%1	31	7,5	0,2	mekanik
K3	%12-%1	25	7,5	0,1	mekanik
K4	%12-%1	30	7,5	0,1	mekanik
K5	%12-%1	30	10	0,1	mekanik
K6	%12-%1	30	10	0,2	mekanik
L1	%14-%1	28	10	0,1	sonikasyon
L2	%14-%1	24	7,5	0,1	sonikasyon
L3	%14-%1	30	7,5	0,1	sonikasyon
L4	%14-%1	24	7,5	0,2	sonikasyon
L5	%14-%1	30	10	0,1	sonikasyon
M1	%14-%2	30	10	0,1	sonikasyon
M2	%14-%2	30	7,5	0,1	sonikasyon
M3	%14-%2	26	7,5	0,1	sonikasyon
N1	%16-%1	30	7,5	0,1	sonikasyon
N2	%16-%1	22	7,5	0,1	sonikasyon
N3	%16-%1	30	15	0,1	sonikasyon
N4	%16-%1	30	10	0,1	sonikasyon
N5	%16-%1	26	7,5	0,1	sonikasyon
O1	%18-%1	31	15	0,1	sonikasyon
O2	%18-%1	29	10	0,1	sonikasyon
O3	%18-%1	21	7,5	0,1	sonikasyon

Tablo 4.4 (devam): Nanokilli numunelere ait parametreler

Numune Kodu	Çözelti (%PVA-%Nanokil)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Karıştırıcı
O4	%18-%1	25	10	0,1	sonikasyon
O5	%18-%1	25	7,5	0,1	sonikasyon
O6	%18-%1	27	15	0,1	sonikasyon
P7	%18-%2	25	10	0,1	sonikasyon
P8	%18-%2	30	10	0,1	sonikasyon

5. BULGULAR

5.1 Hazırlanan Çözeltilerin Yüzey Gerilimleri

Saf suyun 20 C°'de yüzey gerilimi 72,8 dyn/cm dir. Yani 1 cm boyunca su yüzeyinde bulunan moleküller arası bağları kesebilmek için gerekli kuvvet 72,8 dyn değerindedir. Çözeltilerin yüzey gerilimleri damla ağırlığı metodu ile belirlendi. Darası alınmış bir kaba, 50'şer damla saf su veya çözeltiler damlatılarak birim ağırlıkları belirlendikten sonra saf suyun 1 damlasının ağırlığı ve yüzey gerilim değeri (72,8 dyn/cm) referans alınarak 5.1 numaralı denklem yardımıyla, çözeltilerin yüzey gerilimleri belirlendi. Nanokilsiz çözeltilerde ölçülen yüzey gerilim değerleri Tablo 5.1'de liste halinde Şekil 5.1'de ise grafik halinde verildi.

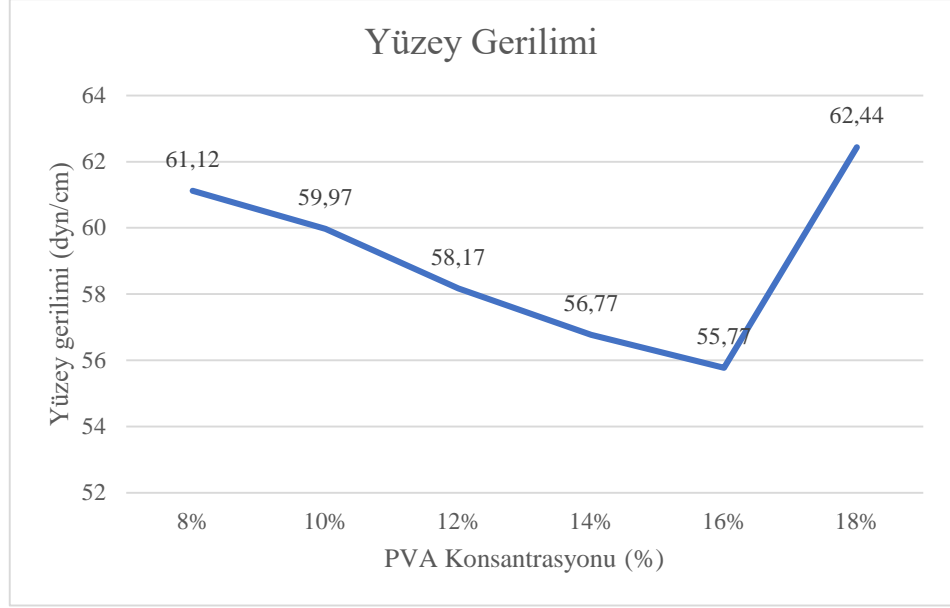
$$\text{Çözeltilerin yüzey gerilimi} = \frac{72,8 \times M_{su}}{M_{\text{çözeltiler}}} \quad (5.1)$$

$M_{\text{çözeltiler}}$: 1 damla çözeltinin ağırlığı (g)

M_{su} : 1 damla suyun ağırlığı (g)

Tablo 5.1: Hazırlanan nanokilsiz çözeltilerin yüzey gerilimleri

Çözelti Kodu	Çözelti (ağırlıkça %PVA)	1 damla ağırlığı (g) (su)	1 damla ağırlığı (g) (çözelti)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)
A	%8	0,298	0,355	61,12
B	%10	0,036	0,0437	59,97
C	%12	0,306	0,383	58,17
D	%14	0,034	0,0436	56,77
E	%16	0,038	0,0496	55,77
F	%18	0,374	0,436	62,44



Şekil 5.1: Nanokilsiz çözeltilerin yüzey gerilimleri

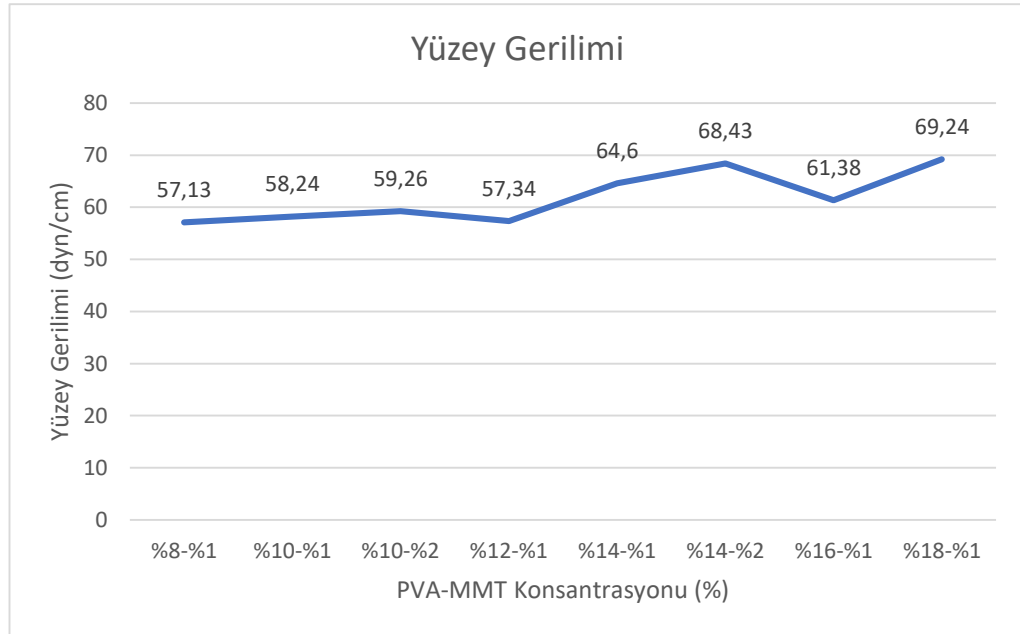
Tablo 5.1 ve Şekil 5.1’de görüldüğü gibi PVA derişimi ağırlıkça %16 PVA’ya kadar arttıkça yüzey gerilimi azalırken; ağırlıkça %18 PVA çözeltisinde ağırlıkça %16 PVA’ya göre bir miktar artış gözlenirse de nanokilsiz PVA çözeltilerinin hepsinin yüzey gerilim değerin saf suyun yüzey geriliminden daha düşük olduğu ve bu çözeltilerle elektrodeğirme işleminde yüzey gerilimini yenme probleminin daha az olacağı görülmektedir (Şirin ve diğ. 2013, Panda ve diğ. 2011). Bhattacharya ve Ray (2004), çeşitli konsantrasyonlardaki PVA çözeltilerine artan miktarda NaCl tuzu çözeltisi ilave ederek PVA çözeltilerinin yüzey gerilimlerini ölçerek 10 ml’ye kadar NaCl çözeltisi ilavesinin yüzey gerilimini düşürdüğünü, 10 ml’den daha fazla NaCl çözeltisi ilavesinin ise yüzey gerilimini arttırdığını belirlemişlerdir. Yüzey geriliminde düşüşten sonra artışın sebebi olarak çözeltide NaCl tuzunun suyun polimer zincirleri arasındaki dağılımını bozmasına bağlamışlardır.

Nanokilli çözeltilerde ölçülen yüzey gerilim değeri Tablo 5.2’de liste halinde Şekil 5.2’de ise grafik halinde verilmiştir. Nanokilsiz çözelti yüzey gerilimleri ile kıyaslandığında kil ilavesinin ağırlıkça %14 konsantrasyona kadar yüzey gerilimini düşürdüğü; ancak ağırlıkça %14, %16 ve %18 konsantrasyonlu çözeltilere kil ilavesi ile yüzey geriliminin nanokilsiz çözeltiye göre arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi, PVA konsantrasyonu arttıkça ilave edilen kilin çözelti içinde homojen karışması zorlaştığı için yüzey geriliminin artışı olabilir.

Nanokilli PVA çözeltilerinin hepsinin yüzey gerilim değerinin saf suyun yüzey geriliminden daha düşük olduğu ve bu çözeltilerle elektroçürme işleminde yüzey gerilimini yenme probleminin daha az olacağı ön görülmektedir.

Tablo 5.2: Hazırlanan nanokilli çözeltilerin yüzey gerilimleri

Çözelti Kodu	Çözelti (%PVA- %Nanokil)	1 damla ağırlığı (g) (su)	1 damla ağırlığı (g) (çözelti)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)
G	%8-%1	0,035	0,0446	57,13004
H	%10-%1	0,034	0,0425	58,24
I	%10-%2	0,035	0,043	59,25581
K	%12-%1	0,0345	0,0438	57,34247
L	%14-%1	0,037	0,0417	64,59472
M	%14-%2	0,036	0,0383	68,4282
N	%16-%1	0,035	0,0447	57,00224
O	%18-%1	0,035	0,0368	69,23913



Şekil 5.2: Nanokilli çözeltilerin yüzey gerilimleri

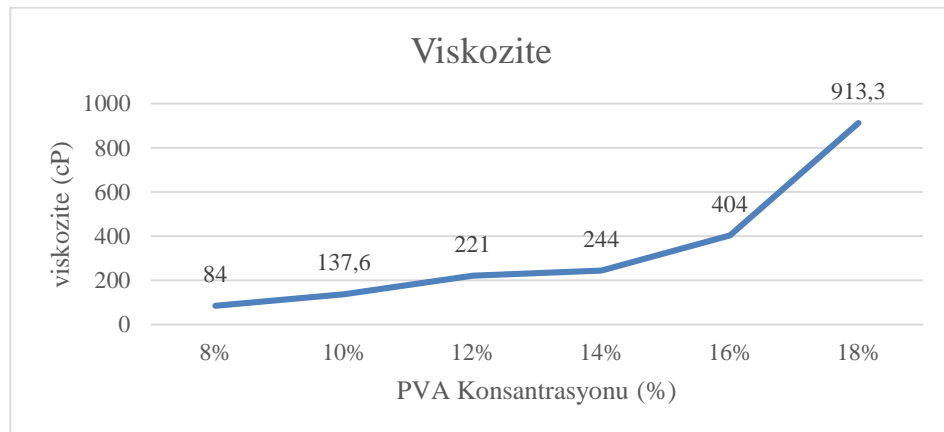
Tablo 5.2’de, çözeltilerin damla ağırlığı metodu ile ölçülen yüzey gerilimleri verilmiştir. Tablo incelendiğinde, genel olarak nanokilli çözeltilerde PVA konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi de göreceli olarak artma eğilimindedir.

5.2 Hazırlanan Çözeltilerin Viskoziteleri

Tablo 5.3’te ve Şekil 5.3’te nanokilsiz çözeltilerin viskozite değerlerine ait sırasıyla değerler ve grafik verildi. Hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri 4 nolu spindile kullanılarak ölçüldü. Konsantrasyonu düşük çözeltilerin viskozitelerinin de düşük olduğu gözlenmiş, konsantrasyonun artması ile viskozitenin de arttığı görüldü. (Tablo 5.3)

Tablo 5.3: Hazırlanan nanokilsiz çözeltilerin viskoziteleri (spindle no:4)

Çözelti Kodu	Çözelti (PVA)	Tork değişimi (%)	Dönüş hızı (RPM)	Viskozite (cP)
A	8%	10,50%	250	84
B	10%	17,20%	250	137,6
C	12%	25,50%	200	221
D	14%	14,50%	200	244
E	16%	10,10%	50	404
F	18%	12,10%	50	913,3



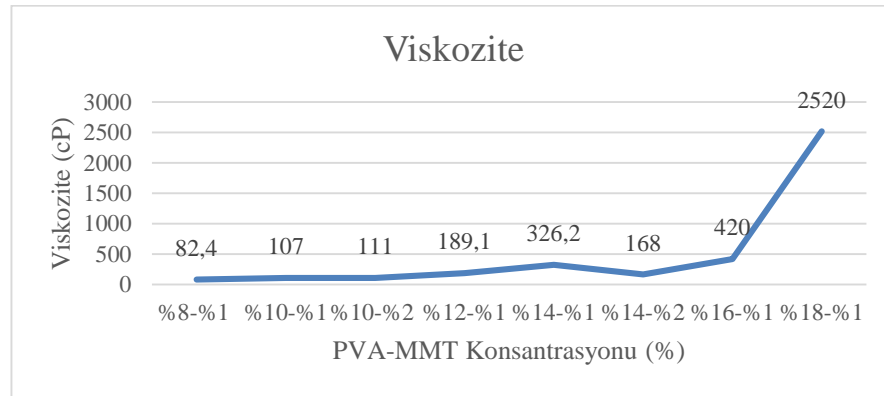
Şekil 5.3: Nanokilsiz çözeltilerin viskoziteleri

Tablo 5.4’te nanokilli çözeltilerin viskozite değerleri ve Şekil 5.4’te de nanokilli çözeltilerin viskozite değerlerine ait grafik verilmiştir. Tablo 5.4’te

çözeltiye nanokil ilavesinin; çözeltinin derişimine bağlı olarak viskozite artışına etki ettiği görölmektedir. Genel olarak nanokilli çözeltilerin PVA konsantrasyonu arttıkça, viskozitelerinin de arttığı görölmektedir. Aynı PVA konsantrasyonunda nanokil miktarının artmasının ise viskozite değerini çok az arttırıcı bir etkisi olduğu görölmektedir.

Tablo 5.4: Hazırlanan nanokilli çözeltilerin viskoziteleri (spindle no:4)

Çözelti Kodu	Çözelti (%PVA-Nnanokil)	Tork değişimi (%)	Dönüş hızı	
			(rpm)	Viskozite (cP)
G	%8-%1	%10,30	250	82,4
H	%10-%1	%10,70	250	107
I	%10-%2	%12,20	250	111
K	%12-%1	%10,40	200	189,1
L	%14-%1	%10,70	150	326,2
M	%14-%2	%10,50	100	168
N	%16-%1	%10,50	50	420
O	%18-%1	%25,20	30	2520



Şekil 5.4: Nanokilli çözeltilerin viskoziteleri

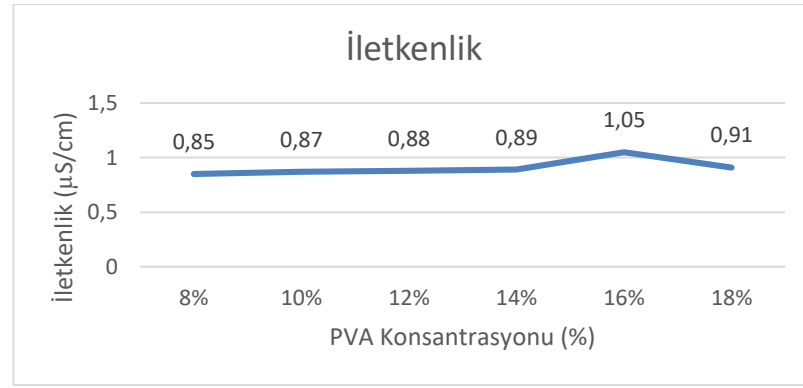
5.3 Hazırlanan Çözeltilerin İletkenlikleri

Çözelti hazırlanmasında kullanılan saf suyun iletkenliği 0,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçüldü. Tablo 5.5'te ve Şekil 5.5'te ise nanokilsiz çözeltilerin iletkenlik ölçümlerine ait sırasıyla değerler ve grafik verilmiştir. Hazırlanan çözeltilerde herhangi bir iyon, yüzey aktif madde vb. kullanılmadığı için, iletkenliklerinin çok yüksek olmadığı,

çözeltiye nanokil ilavesi ile arttığı ve sürekli lif eldesi için yeterli değerde olduğu tespit edildi. Nanokilsiz çözeltilerde PVA derişimi arttıkça iletkenlik artmaktadır.

Tablo 5.5: Nanokilsiz çözeltilerin iletkenlikleri

Çözelti Kodu	Çözelti (PVA)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
A	%8	0,85	23,6
B	%10	0,87	23,8
C	%12	0,88	23,8
D	%14	0,89	23,6
E	%16	1,05	23,8
F	%18	0,91	22,7

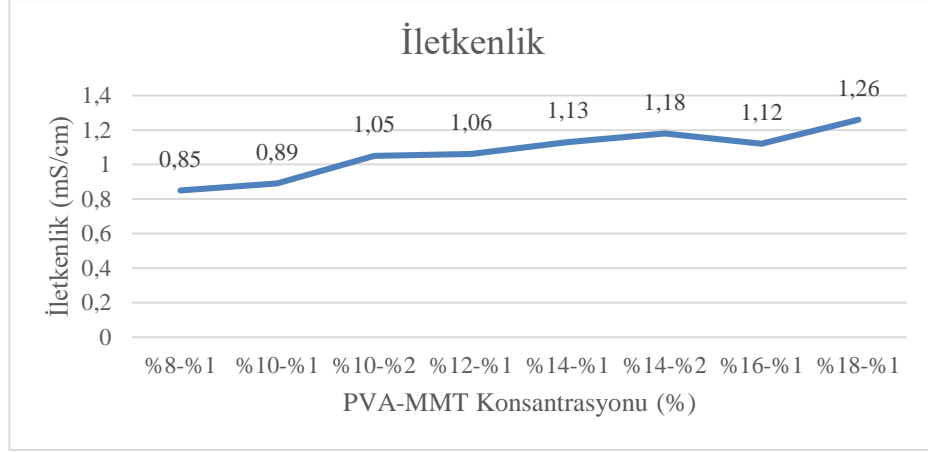


Şekil 5.5: Nanokilsiz çözeltilerin iletkenlikleri

Nanokilli çözeltilerde ise, nanokil ilavesinin çözeltinin iletkenliğini arttırdığı görülmektedir (Tablo 5.6).

Tablo 5.6: Nanokilli çözeltilerin iletkenlikleri

Çözelti Kodu	Çözelti (%PVA- %nanokil)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
G	%8-%1	0,85	25,6
H	%10-%1	0,89	29,5
I	%10-%2	1,05	25,5
K	%12-%1	1,06	25,3
L	%14-%1	1,13	25,8
M	%14-%2	1,18	27,1
N	%16-%1	1,12	28,2
O	%18-%1	1,26	26,9



Şekil 5.6: Nanokilli çözeltilerin iletkenlikleri

5.4 Nanokilsiz Numunelerin SEM Görüntüleri

5.4.1 %8'lik PVA Nanolifler

Tablo 5.7'de %8 konsantrasyonda hazırlanan PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerden SEM görüntüsü alınanların üretim parametreleri ve ortalama nanolif çapları görülmektedir.

Tablo 5.7: %8 PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	mesafe (cm)	akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
A4	25	15	0,1	136,9	0,527
A5	23	10	0,1	174,4	0,752
A6	25	10	0,2	149,9	0,566
A7	25	10	0,1	160,5	0,621
A8	24	10	0,1	169,9	0,722
A10	28	10	0,1	139,7	0,600
A11	20	10	0,1	*	*
A13	20	10	0,2	*	*
A14	20	15	0,1	198,6	0,1056

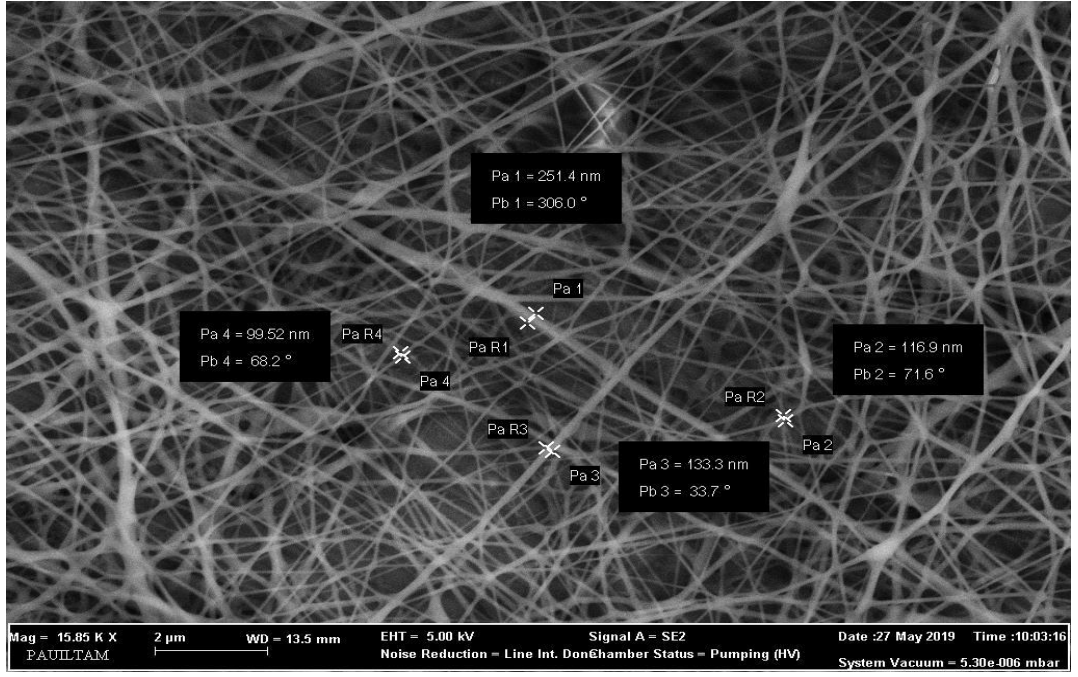
*: İlgili numunenin SEM görüntüsünden Image J programında ortalama çap değeri hesaplanamadı

İşlem parametrelerinden; uygulanan voltaj, şırınga ucu ile toplayıcı arası mesafe (kısaca mesafe) ve çözelti akış hızı değiştirilerek, optimum parametreler belirlendi, çeşitli numuneler hazırlanarak analiz edildi.

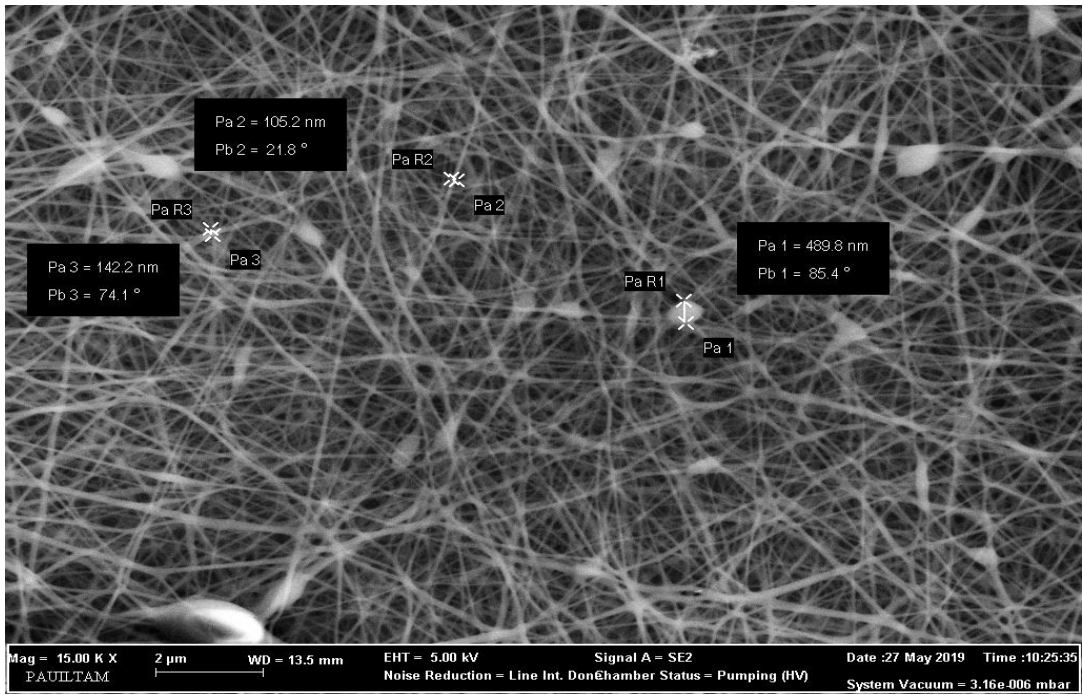
Tablo incelendiğinde, uygulanan parametrelerde ortalama 137 nanometre ile 200 nm aralığında çapa sahip nanolifler elde edildi. Uygulanan voltaj ve mesafe arttıkça genel olarak nanolif çapının azaldığı belirlendi. Akış hızının nanolif çapı üzerinde ciddi bir etkisi olmamakla birlikte, arttıkça çapın kısmen azaldığı görülmektedir.

Şekil 5.7’de sırasıyla A10, A8, A5 ve A11 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler incelendiğinde uygulanan voltaj azaldıkça nanoliflerin boncuklu bir yapıya sahip oldukları gözlemlendi. Kullanılan polimerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak, uygulanan gerilim artırılarak, nispeten yüksek elektrik alan şiddetinde boncuksuz yapıları nanolif çekimi gerçekleşti.

Şekil 5.8’de sırasıyla A4 ve A14 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 15 cm mesafe ile üretilen nanoliflerin görüntüsü incelendiğinde; 20 kV’ta çekilen nanoliflerin boncuklu bir yapıda olduğu; voltaj arttıkça nanolif yapısının daha üniform bir hal aldığı, boncuklanmanın azaldığı görülmektedir.

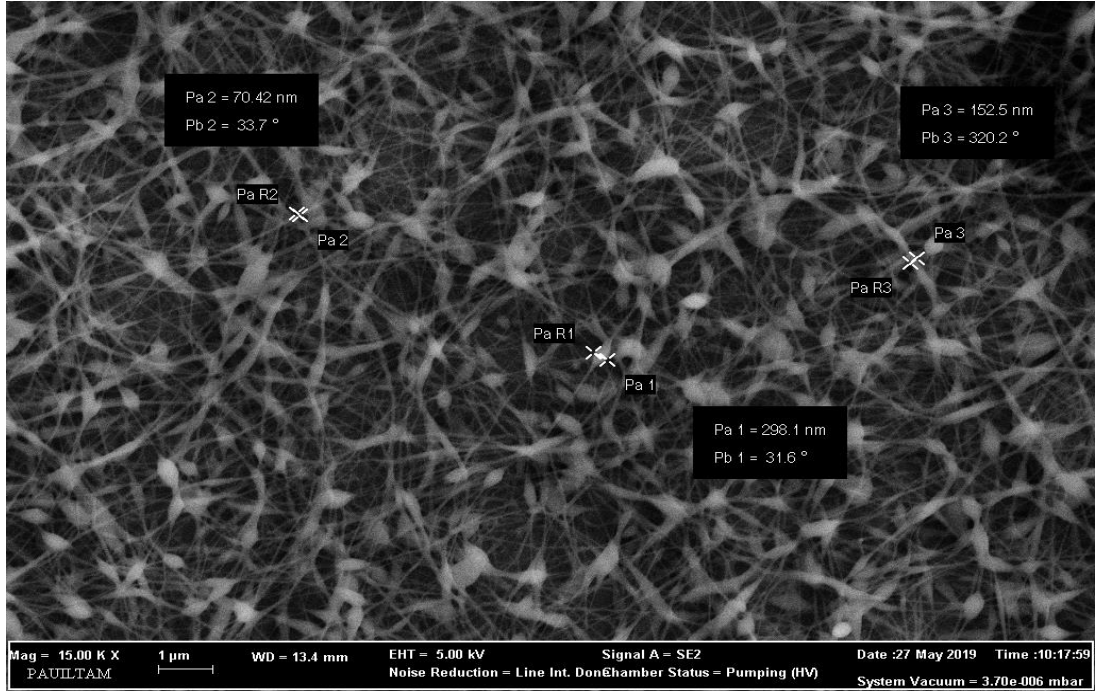


(28 kV) (x15000, 5.00 kV) (A10)

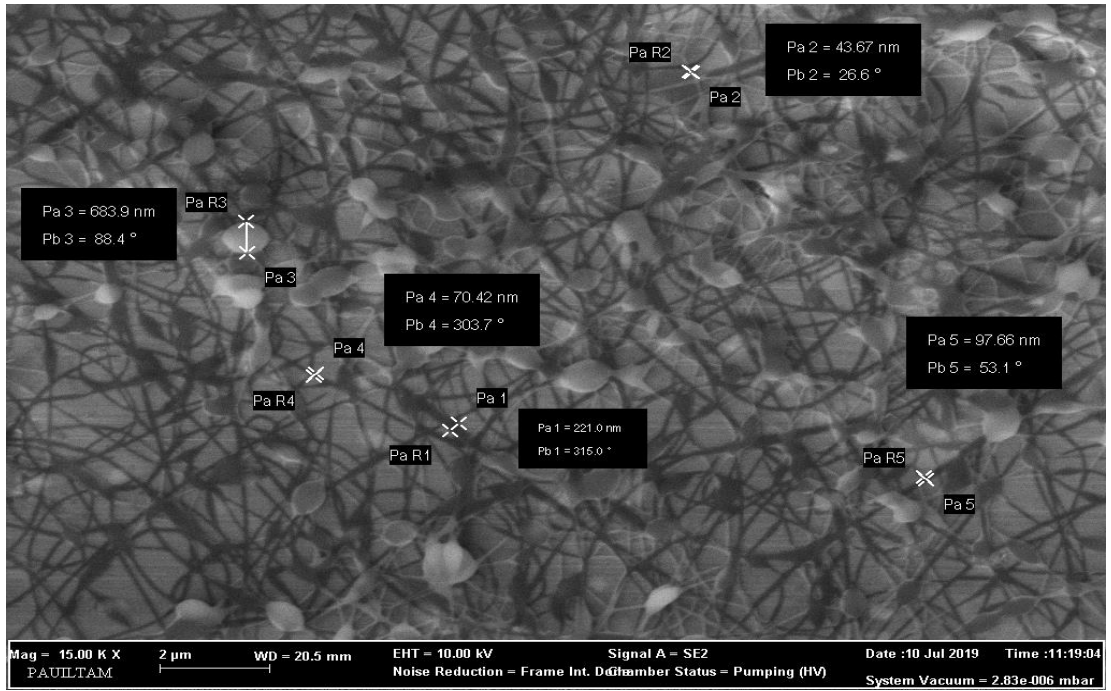


(24 kV) (x15000, 5.00 kV) (A8)

Şekil 5.7: Voltajın etkisi (%8 PVA, 10 cm, 0,1 ml/saat)

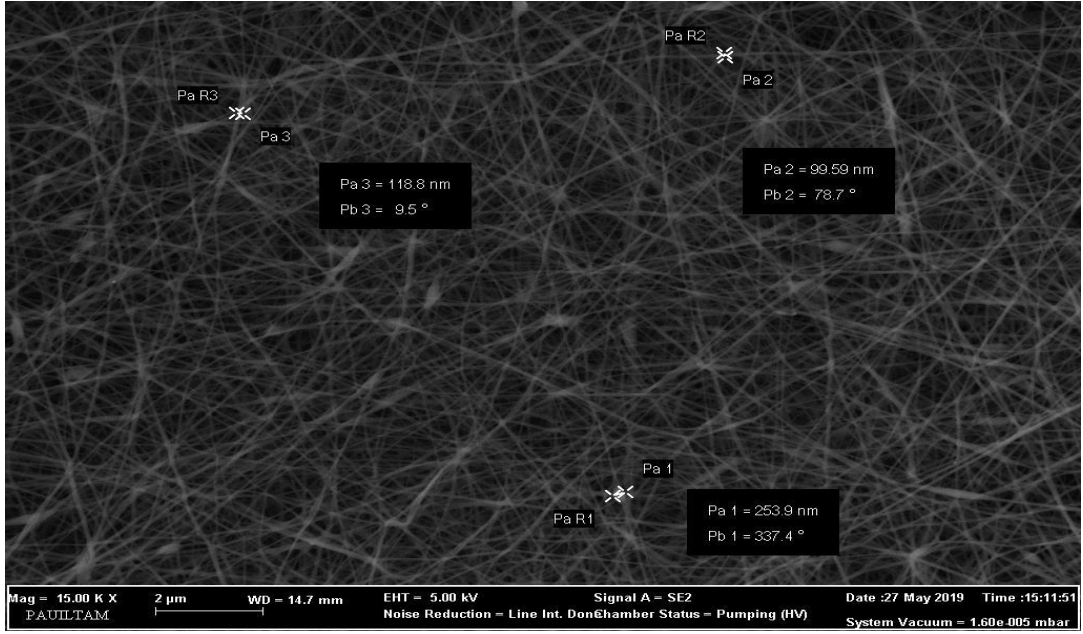


(23 kV) (x15000, 5.00 kV) (A5)

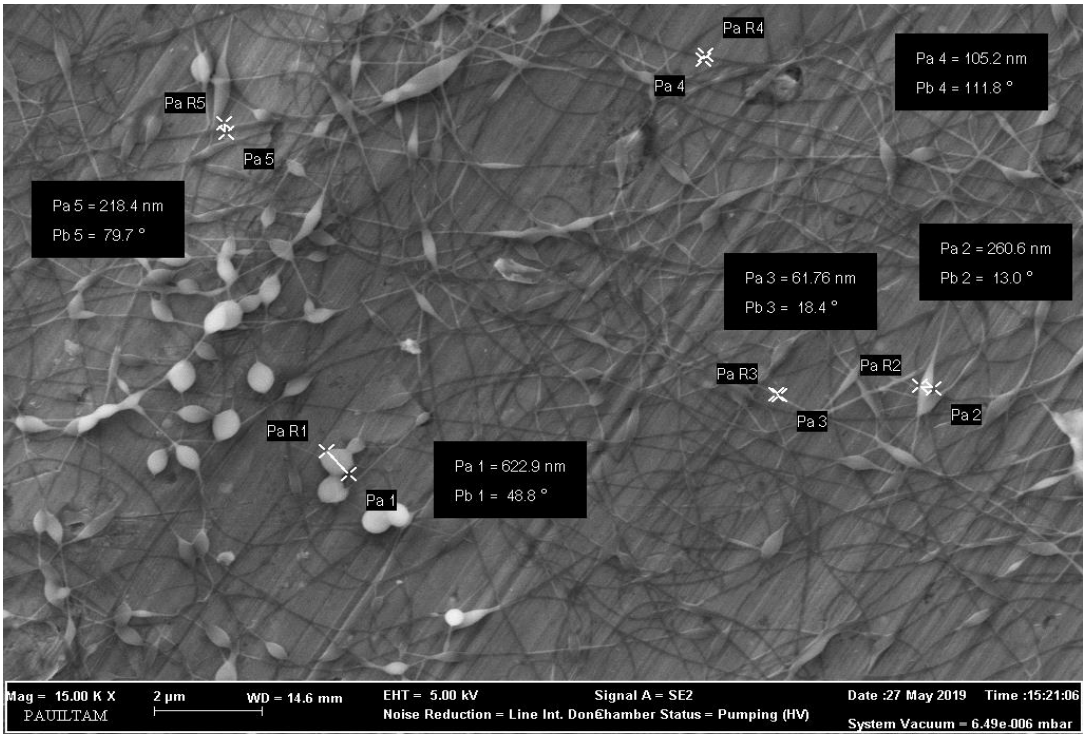


(20 kV) (x15000, 10.00 kV) (A11)

Şekil 5.7 (devam): Voltajın etkisi (%8 PVA, 10 cm, 0,1 ml/saat)

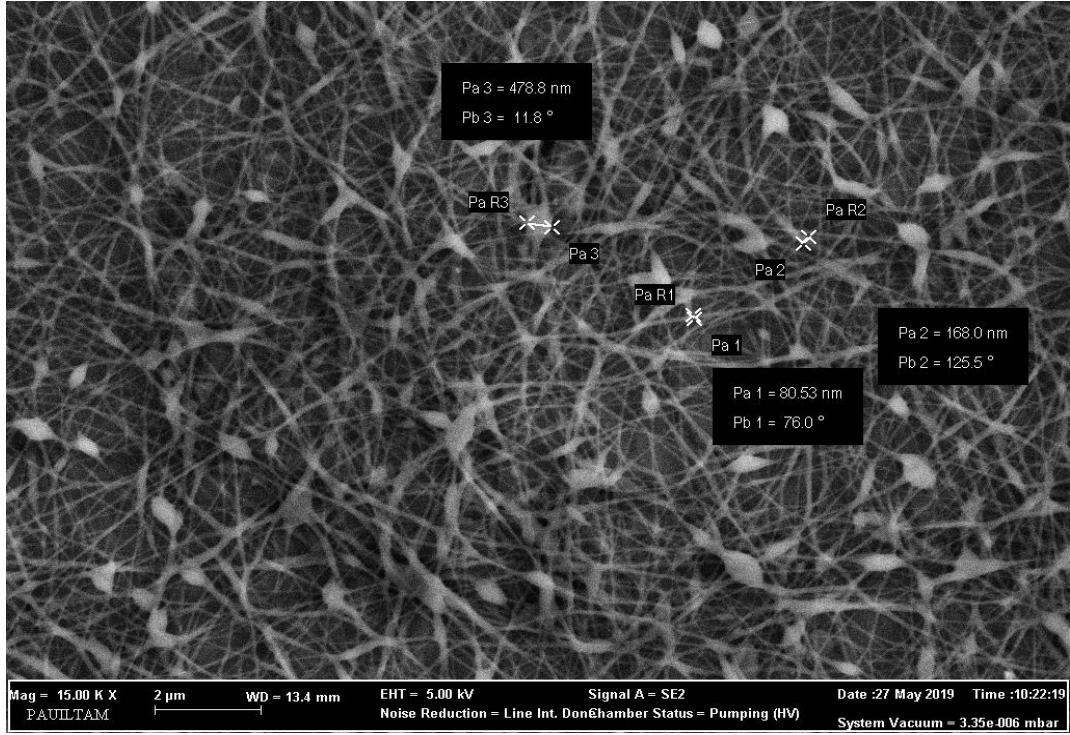


(25 kV) (x15000, 5.00 kV) (A4)

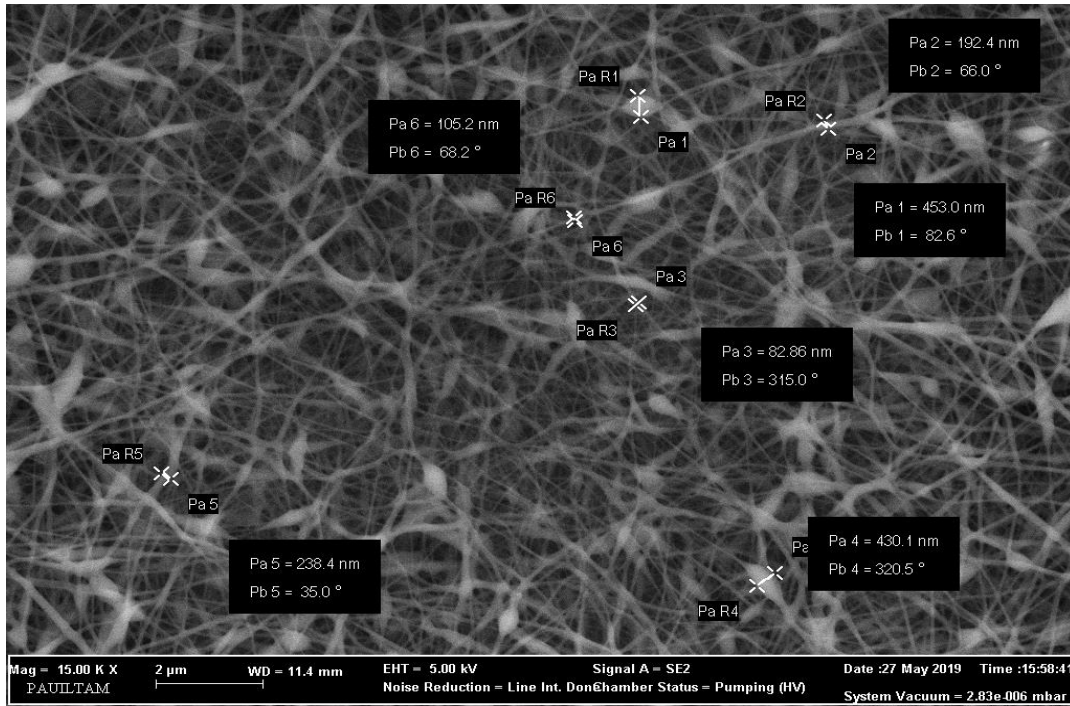


(20 kV) (x15000, 5.00 kV) (A14)

Şekil 5.8: Voltajın etkisi (%8 PVA, 15 cm, 0,1 ml/saat)



(0,2ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (A6)

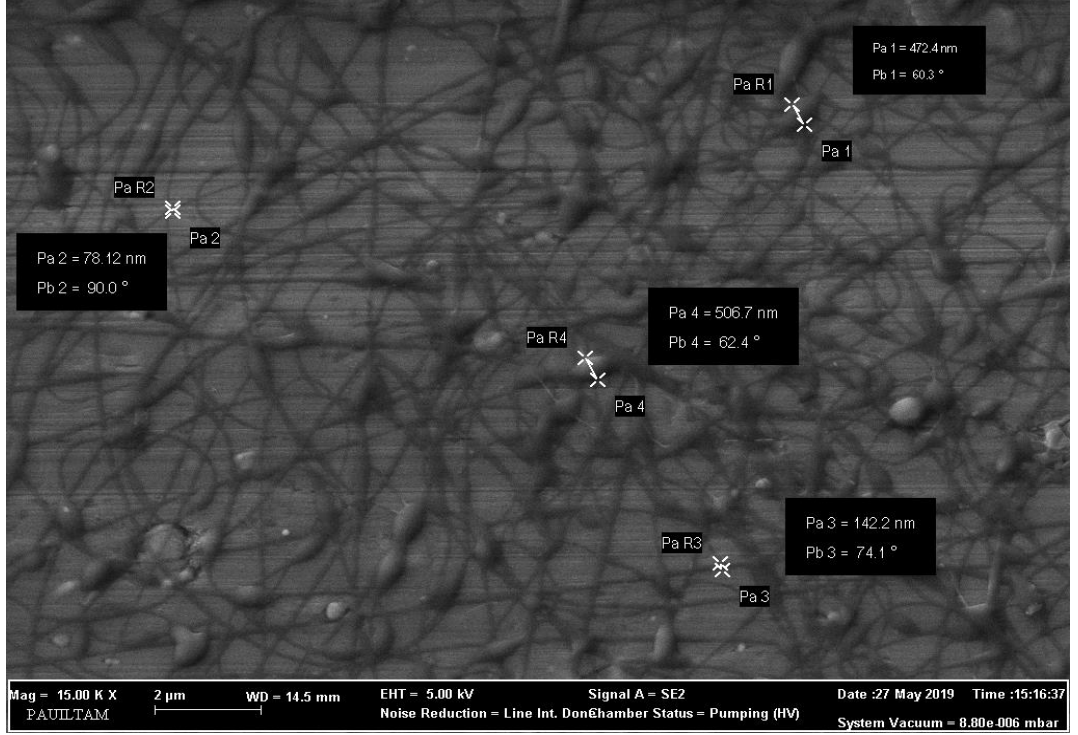


(0,1 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (A7)

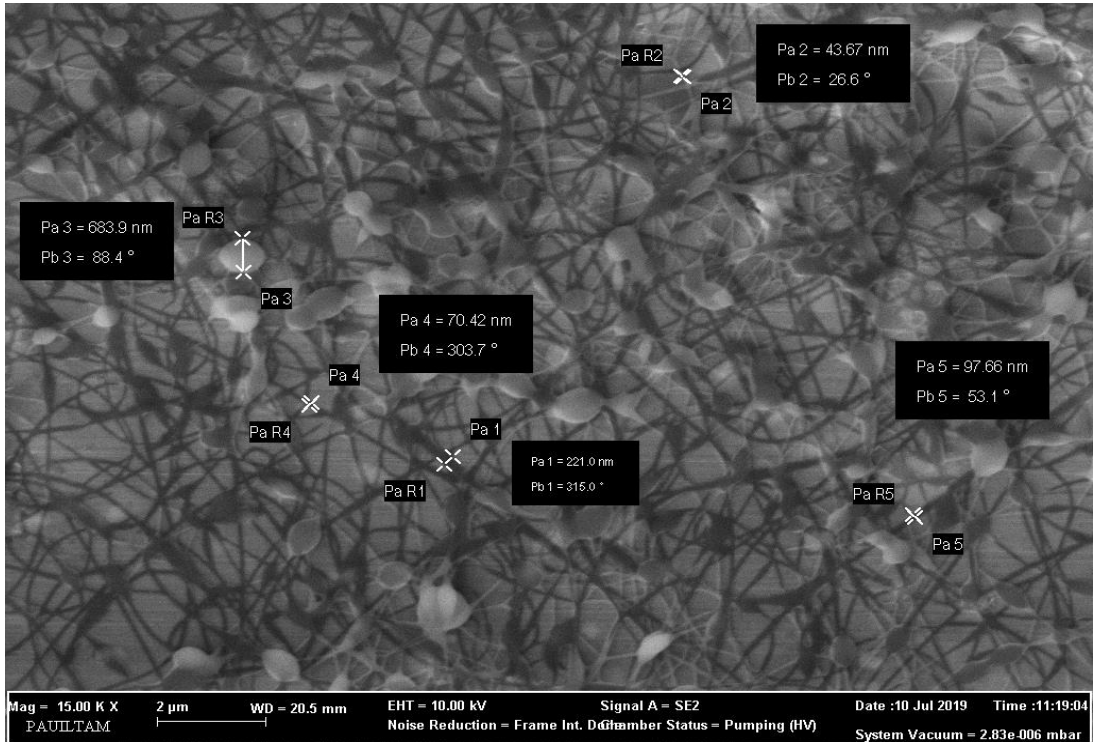
Şekil 5.9: Akış hızının etkisi (%8 PVA, 10cm, 25 kV)

Şekil 5.9'da sırasıyla A6 ve A7 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Farklı çözelti akış hızı ile çekilen nanoliflerin yapıları görülmektedir. Akış hızının çok ayırt edici bir etkisinin olmadığı, daha hızlı jet oluşumunu sağladığı için daha kısa sürede, aynı oranda lif üretimine olanak sağladığı anlaşılmaktadır. Şekil incelendiğinde akış hızları farklı iki şekilde de benzer boncuklu yapılar görülmektedir. Tablo 5.1'deki nanolif çapları incelendiğinde de nanolif çapı üzerinde de belirleyici bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Şekil 5.10'da sırasıyla A13 ve A11 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Akış hızının artmasının morfolojik yapıyı değiştirmedığı, nispeten daha seyrek ve daha kalın liflerin elde edildiği görülmektedir.

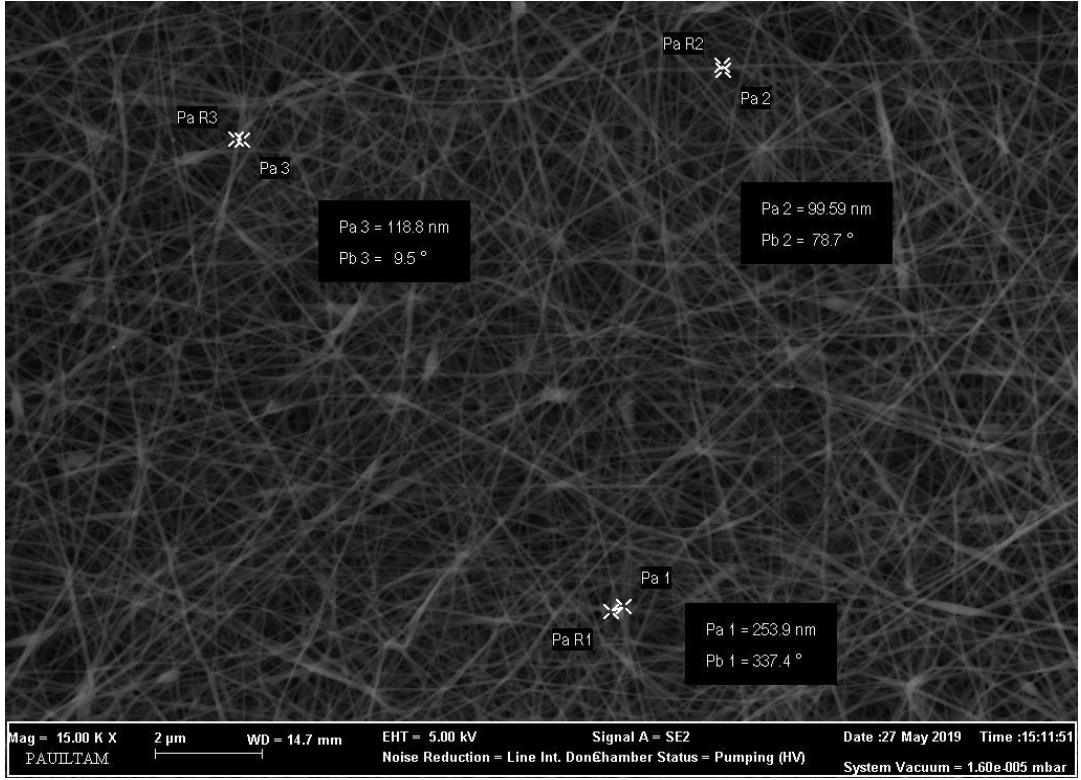


(0,2 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (A13)

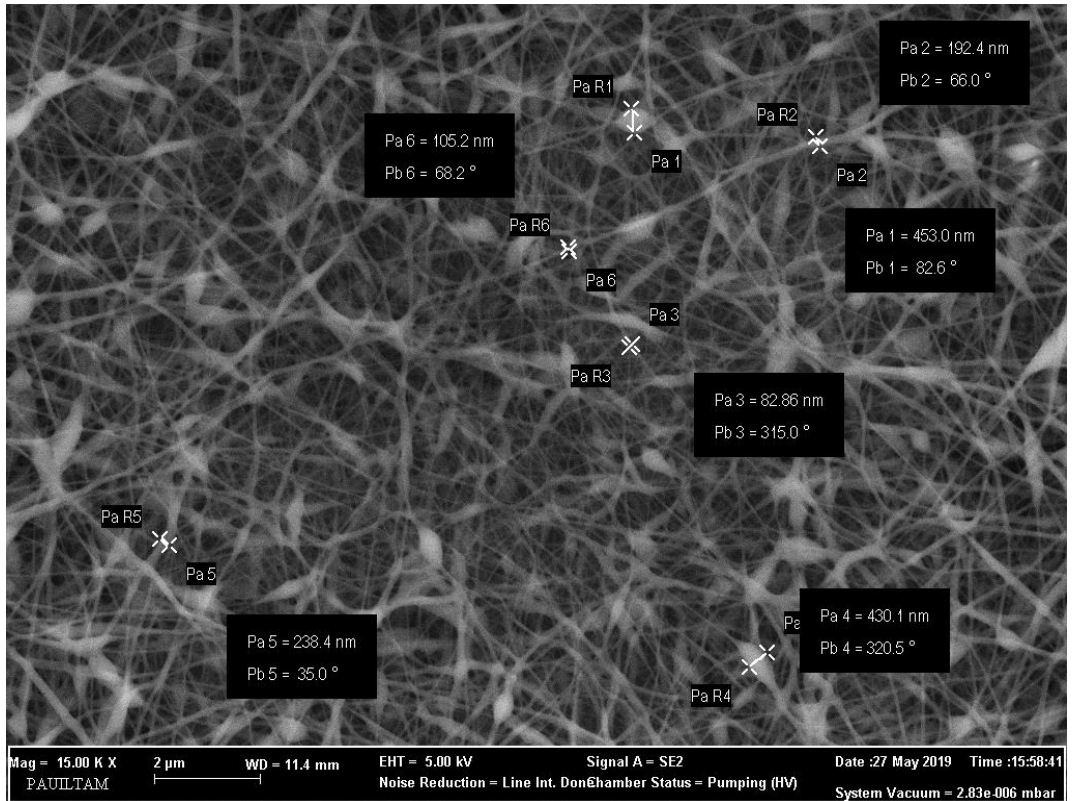


(0,1 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (A11)

Şekil 5.10: Akış hızının etkisi (%8 PVA, 20 kV, 10 cm) (x15000, 10.00 kV)



(15 cm) (x15000, 5.00 kV) (A4)



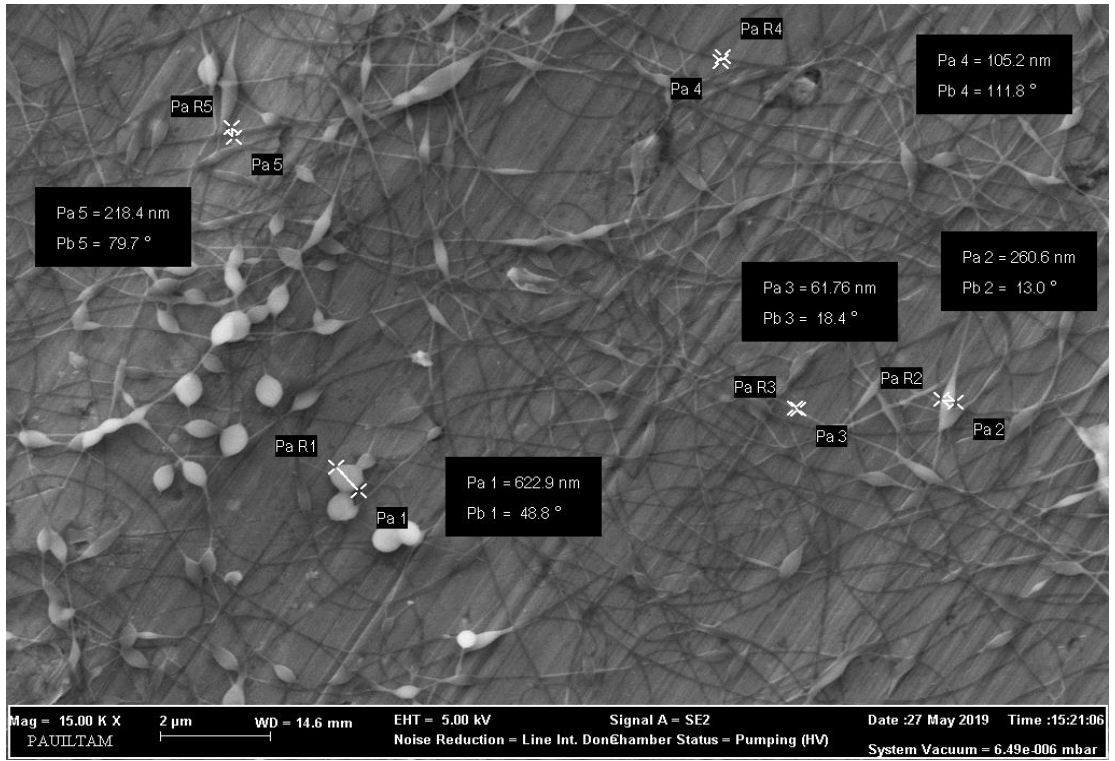
(10 cm) (x15000, 5.00 kV) (A7)

Şekil 5.11: Mesafenin etkisi (%8 PVA, 0,1 ml/s, 25 kV)

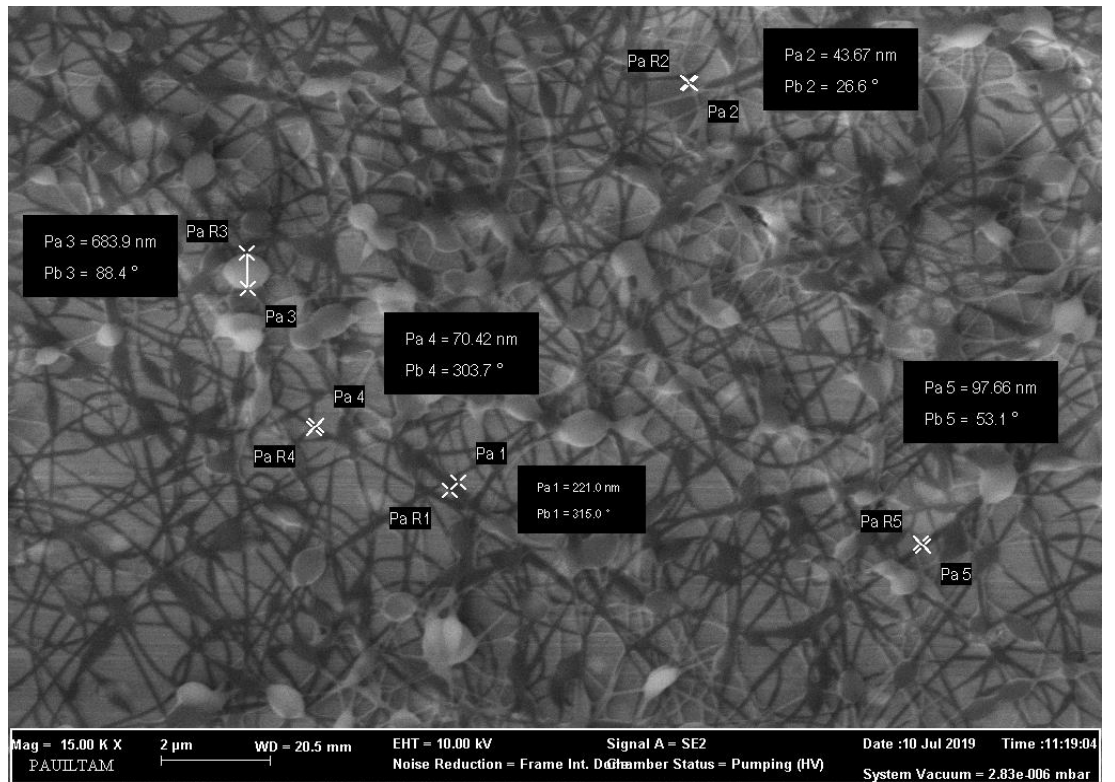
Şekil 5.11’de sırasıyla A4 ve A7 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır.

Mesafe arttıkça jetin kat ettiği uzaklık arttığı için, çözücünün buharlaşması için daha fazla süreye sahip olmaktadır. Bunun sonucunda nanolif düzgünsüzlüğü ve nanolif çap dağılım aralığı düşük olan, ideal nanoliflerin çekildiği mesafe 15 cm olarak görülmektedir.

Şekil 5.12’de sırasıyla A14 ve A11 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Mesafe 10 cm’ye azaltıldığında boncuklanma meydana geldi.



(15 cm) (x15000, 5.00 kV) (A14)



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (A11)

Şekil 5.12: Mesafenin etkisi (%8 PVA, 20kV, 0,1 ml/saat)

5.4.2 %10'luk PVA Nanolifler

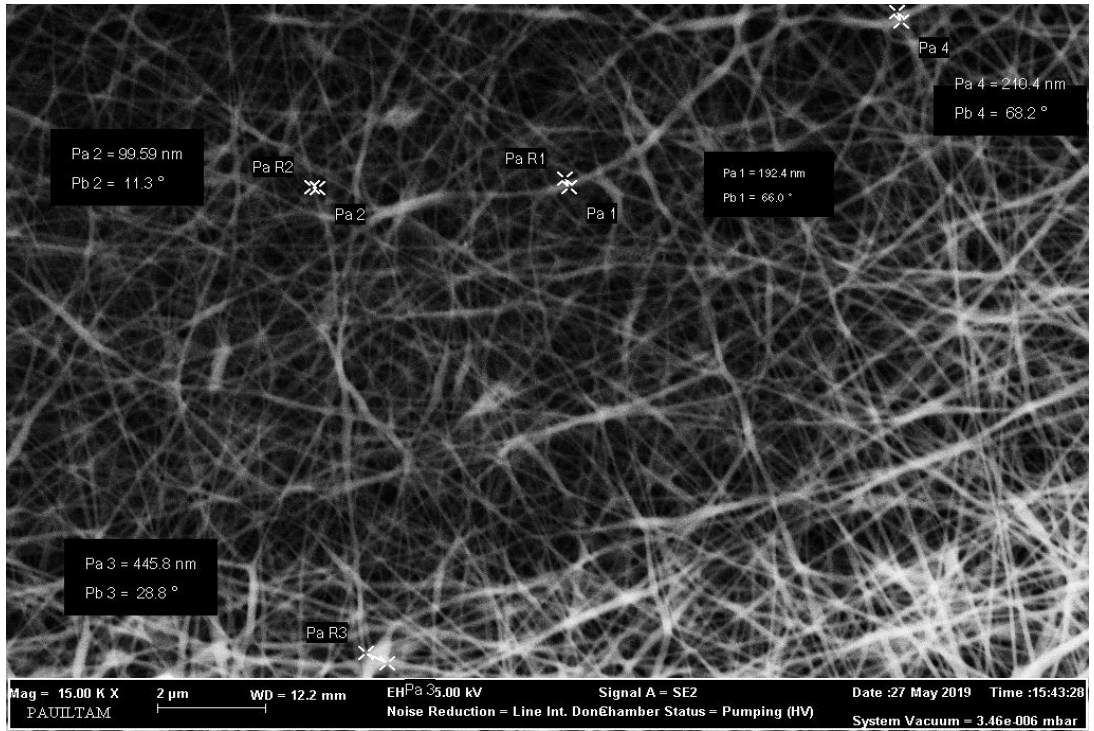
Tablo 5.8'de %10'luk PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerden SEM görüntüsü alınan numuneler verilmiştir. Bu görüntüler incelenerek işlem parametrelerinin nanolif yapıları üzerine etkisi incelendi.

Tablo 5.8: %10 PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

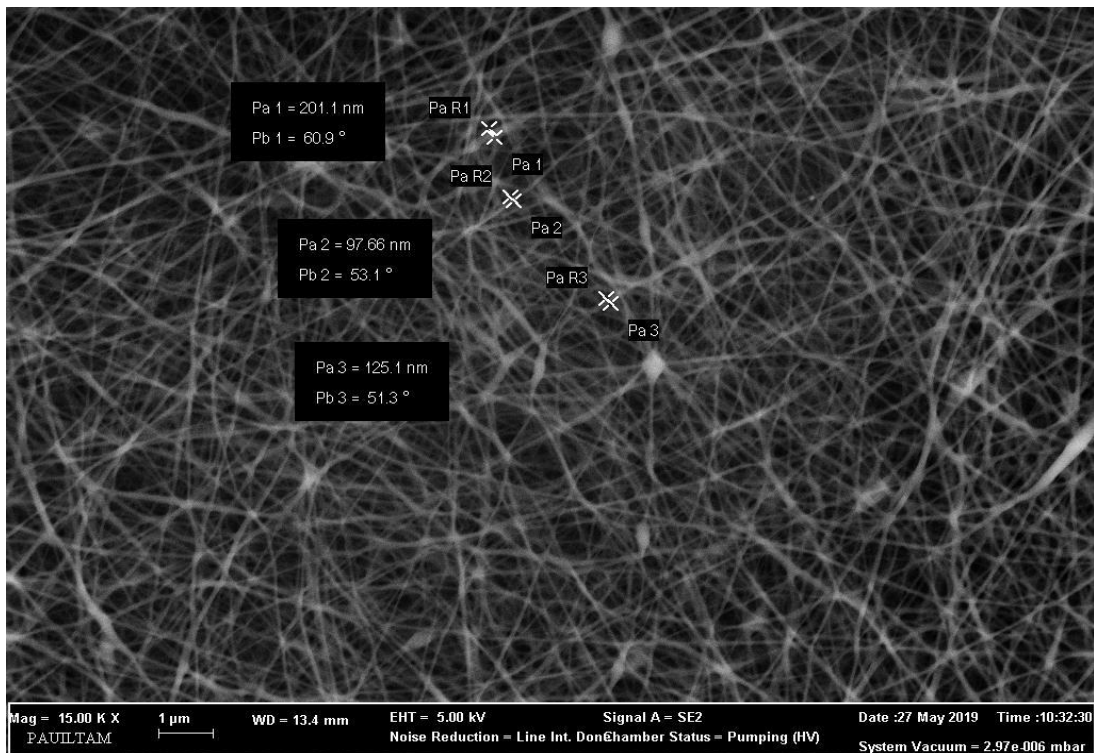
Numune kodu	Uygulanan voltaj (kv)	mesafe (cm)	akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
B1	15	10	0,1	155,4	0,591
B2	20	10	0,1	162,4	0,702
B3	18	10	0,1	149,5	0,593
B4	16	10	0,1	139,4	0,522
B5	23	10	0,1	142,4	0,539
B7	25	10	0,1	135,8	0,536
B9	30	15	0,1	147,9	0,589
B10	30	10	0,2	201,4	0,929
B11	30	15	0,2	208,9	0,986

Tablo 5.8 incelendiğinde, ortalama çapları 135 nm ile 210 nm aralığında nanolifler elde edildi. Ağırlıkça %10 PVA çözeltilerinde; 15-30 kV aralığında 7,5, 10 ve 15 cm mesafelerde, 0,1 ve 0,2 ml/saat akış hızında çalışılmıştır. Genel olarak akış hızı arttıkça nanolif çapı arttı. Uygulanan voltaj belli bir eşik değeri aştıktan sonra voltaj arttıkça, çap azaldı.

Şekil 5.13'de sırasıyla B1, B4, B3, B2, B5 ve B7 numunelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Ortalama nanolif çapının 135-162 nanometre olduğu belirlendi.

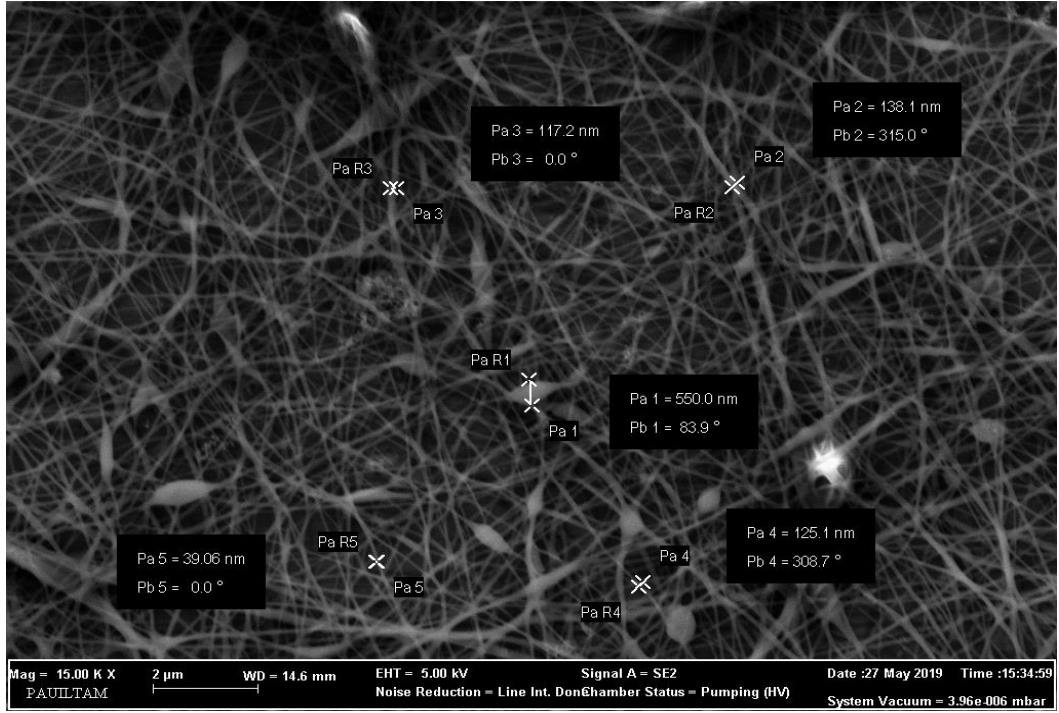


(15 kV) (x15000, 5.00 kV) (B1)

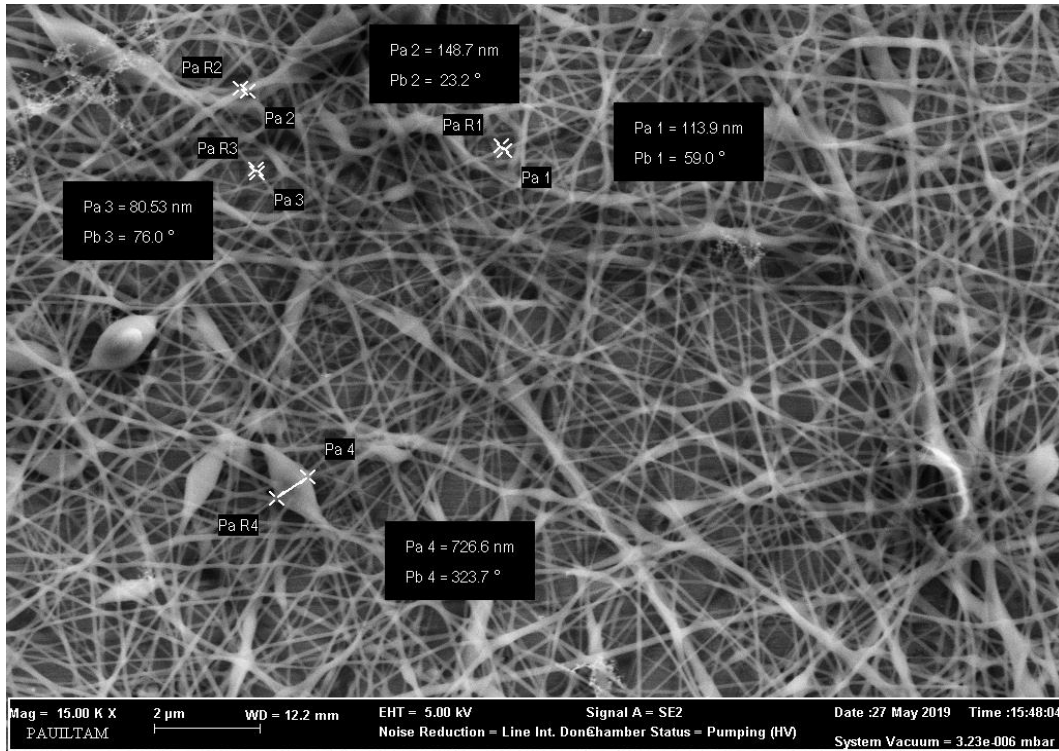


(16 kV) (x15000, 5.00 kV) (B4)

Şekil 5.13: Voltajın etkisi (%10 PVA, 0,1 ml/saat, 10 cm)

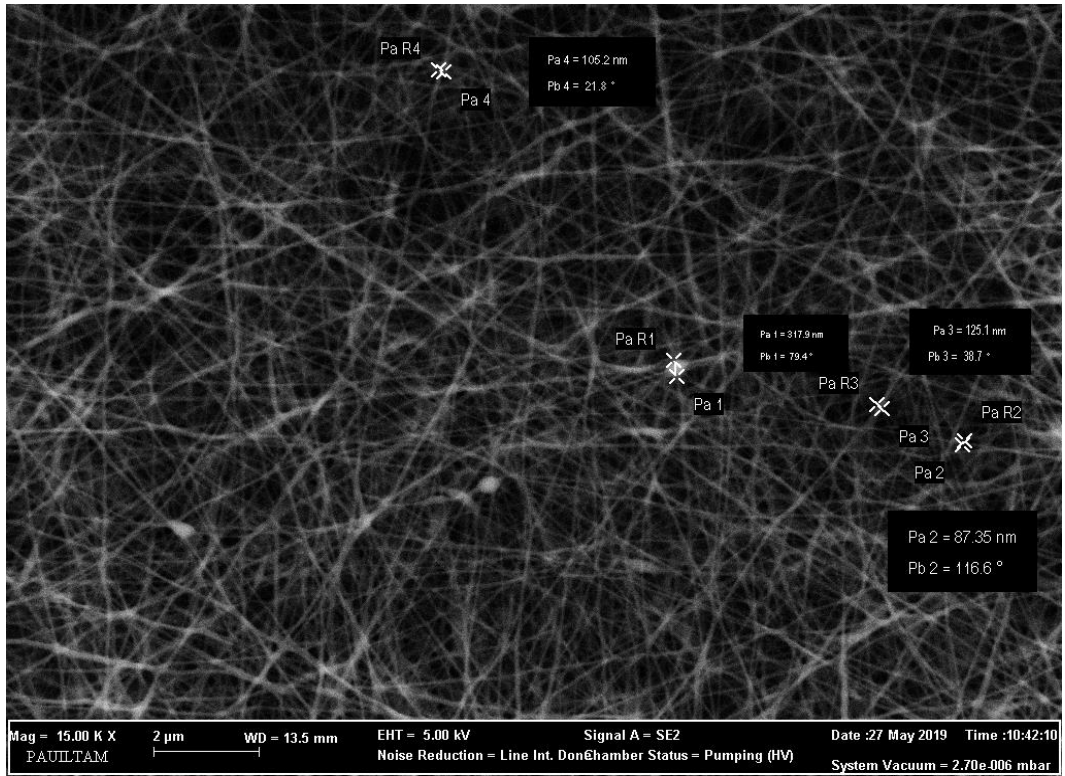


(18 kV) (x15000, 5.00 kV) (B3)

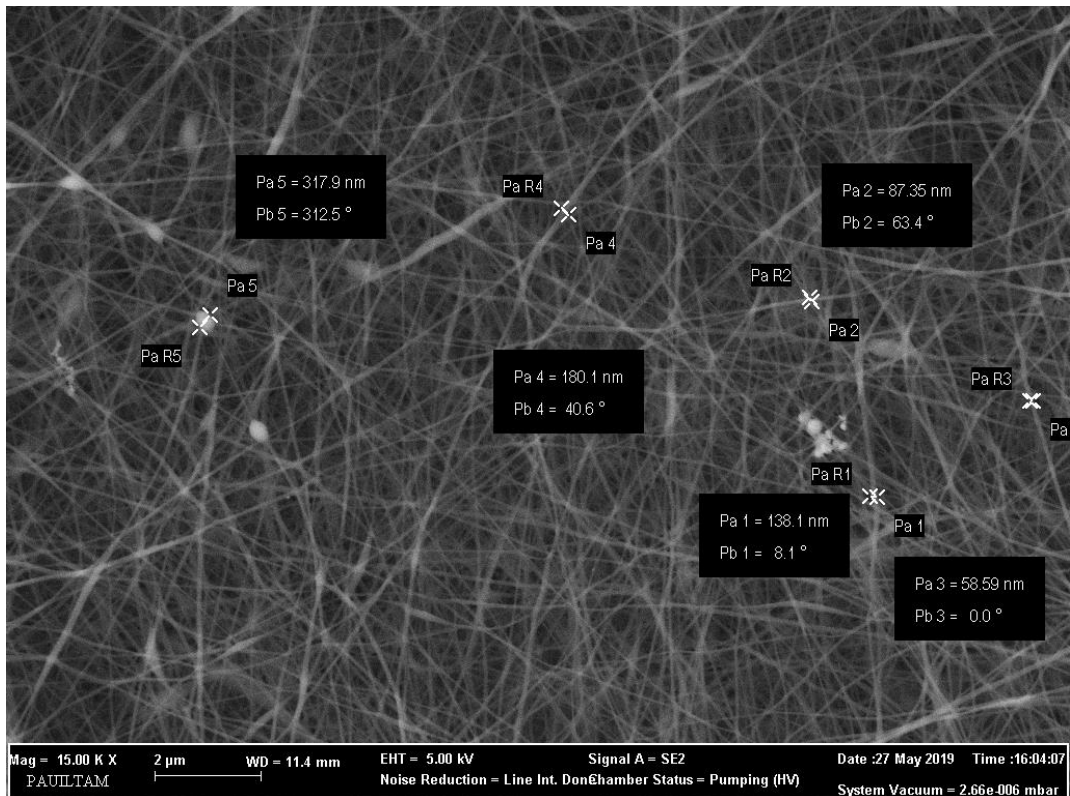


20 kV (x15000, 5.00 kV) (B2)

Şekil 5.13 (devam): Voltajın etkisi (%10 PVA, 0,1 ml/saat, 10 cm)

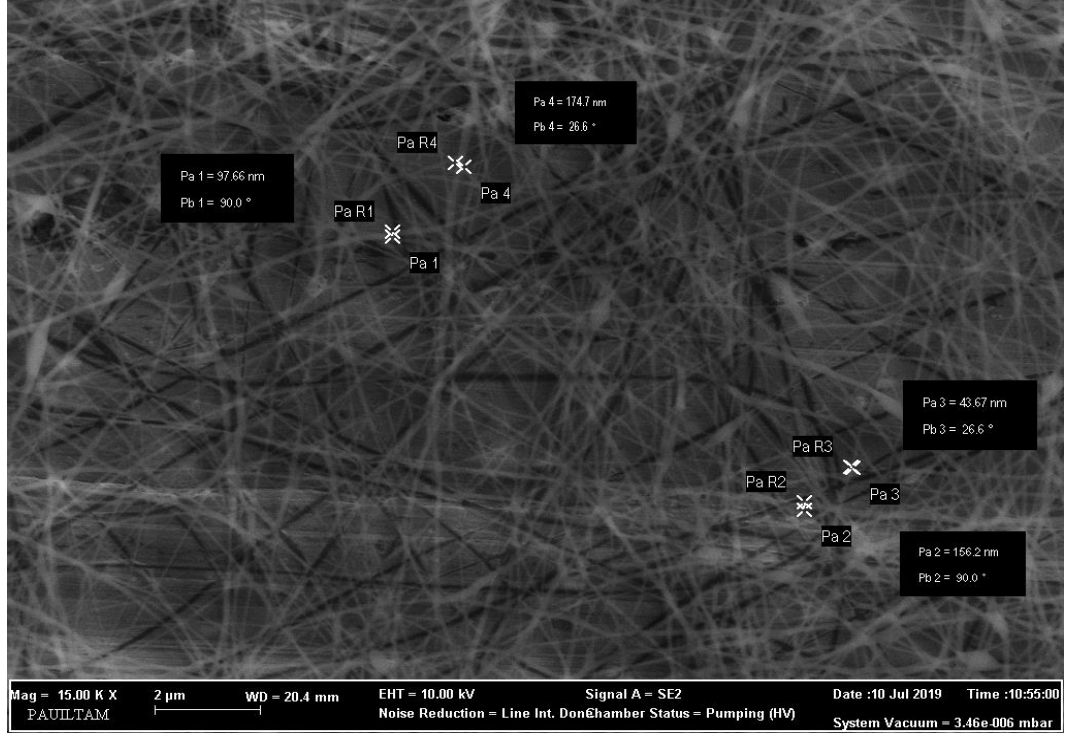


(23 kV) (x15000, 5.00 kV) (B5)

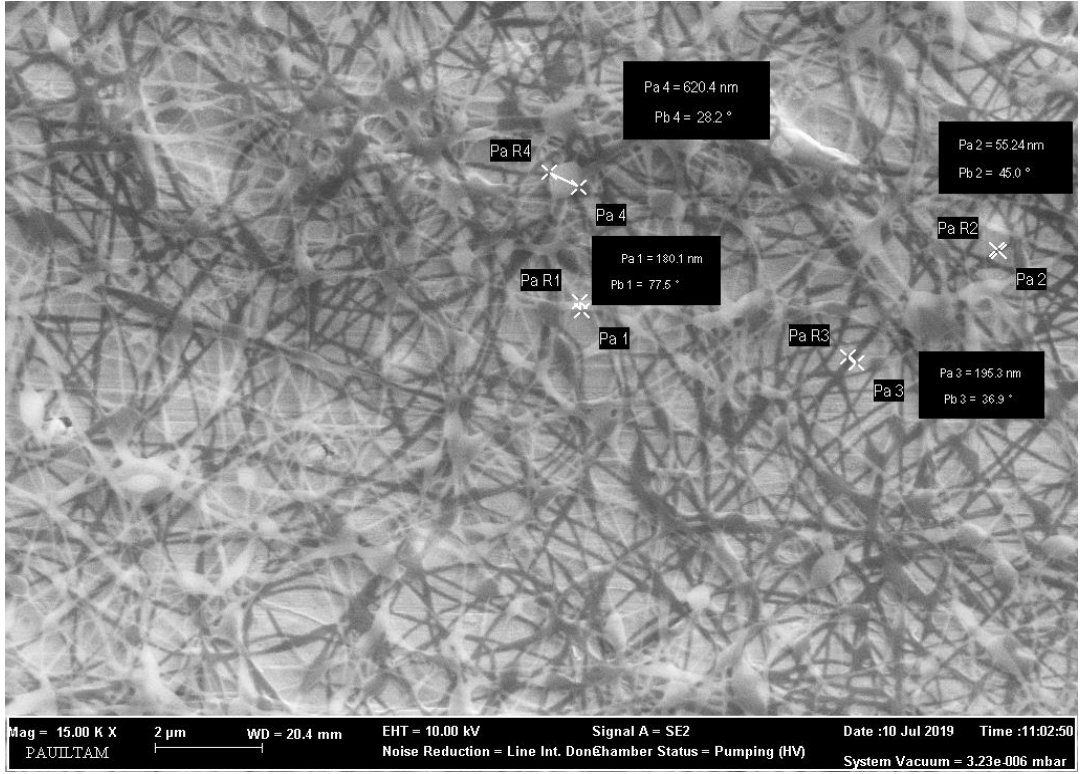


(25 kV) (x15000, 5.00 kV) (B7)

Şekil 5.13 (devam): Voltajın etkisi (%10 PVA 0,1 ml/saat, 10 cm)



(0,1 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (B9)

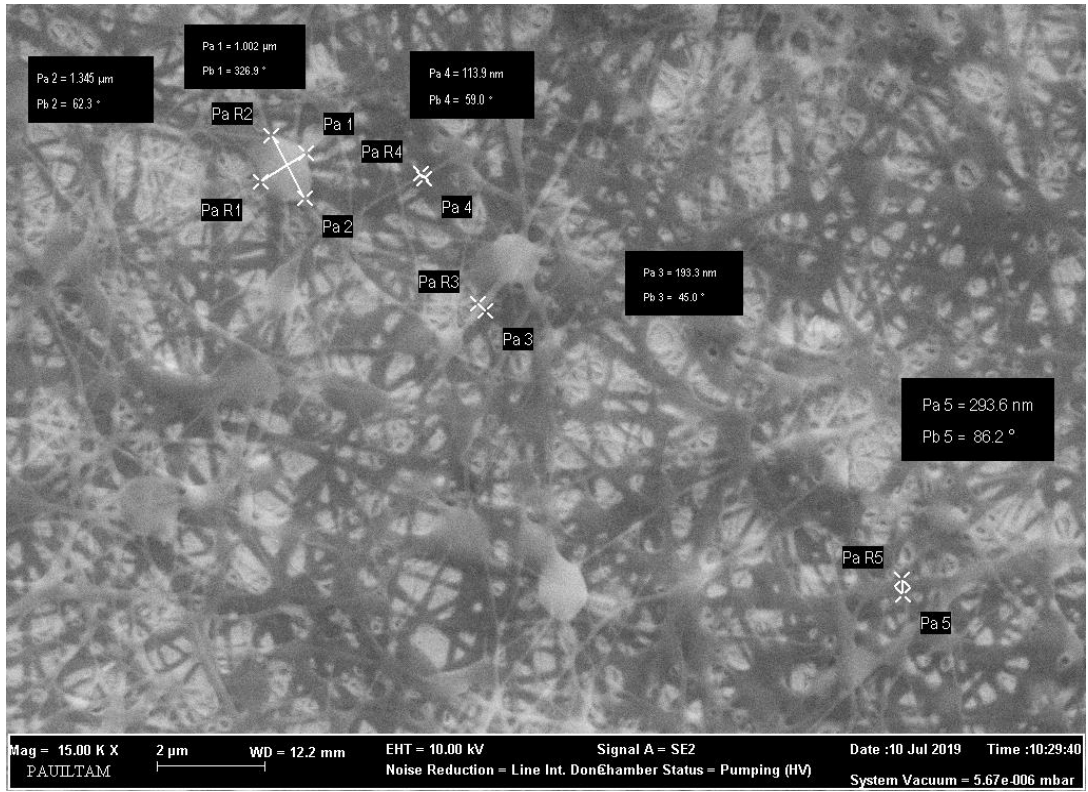


(0,2 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (B11)

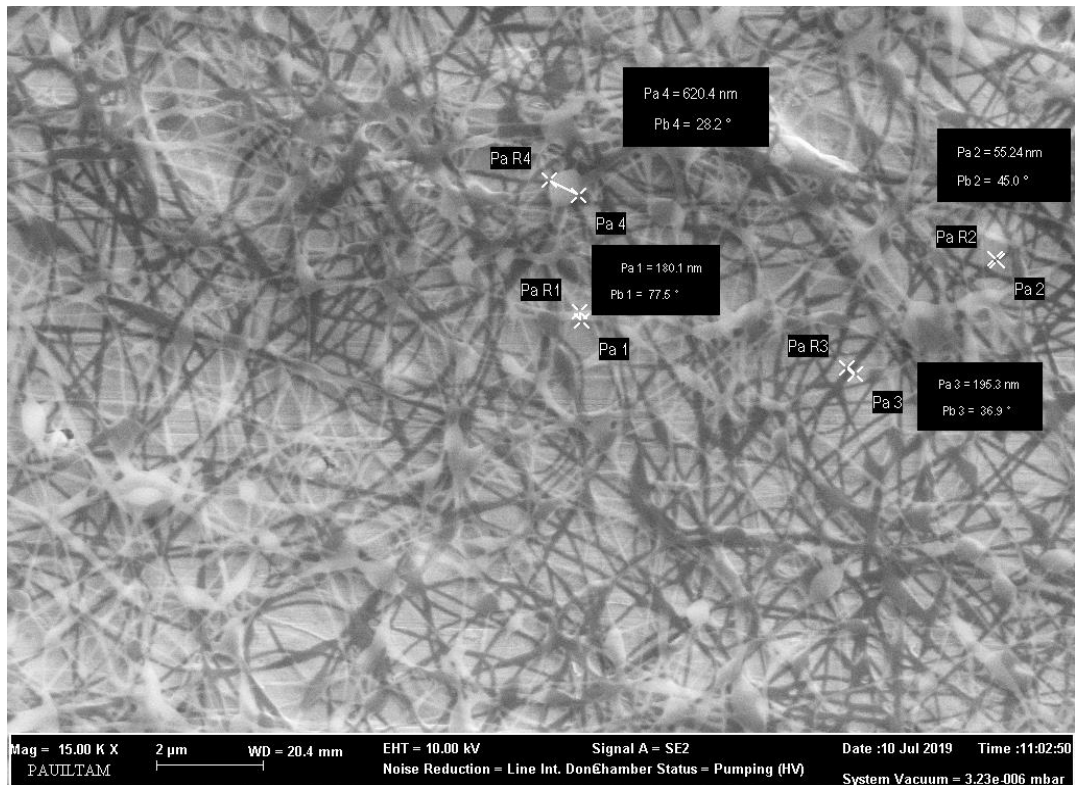
Şekil 5.14: Akış hızının etkisi (%10 PVA, 30 kV, 15 cm)

Şekil 5.14'te sırasıyla B9 ve B11 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Akış hızının artmasının lif morfolojisine olumsuz etkisi gözlemlendi, boncuk oluşumu arttı.

Şekil 5.15'te sırasıyla B10 ve B11 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler analiz edildiğinde mesafe arttıkça lif morfolojisi belirgin bir şekilde etkilenmedi. Lif morfolojisi ve çap dağılımının çok değişmediği görülmektedir.



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (B10)



(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (B11)

Şekil 5.15: Mesafenin etkisi (%10 PVA, 30 kV, 0,2 ml/saat)

5.4.3 %12'lik PVA Nanolifler

Tablo 5.9'da %12'lik PVA/Saf su çözeltisinden farklı işlem parametreleri ile üretilen numunelerden SEM görüntüsü alınanların bilgileri verildi. Tablo incelendiğinde, SEM görüntüsü alınan numunelere uygulanan voltaj 21 ile 24 kV değerindedir. Üretim esnasında 20 kV ve üzeri voltajda nanolif çekilmeye başlandı. %12 PVA konsantrasyonunda elde edilen nanoliflerin çapları, 140 nm ile 275 nm aralığındadır.

Tablo 5.9: %12'lik PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

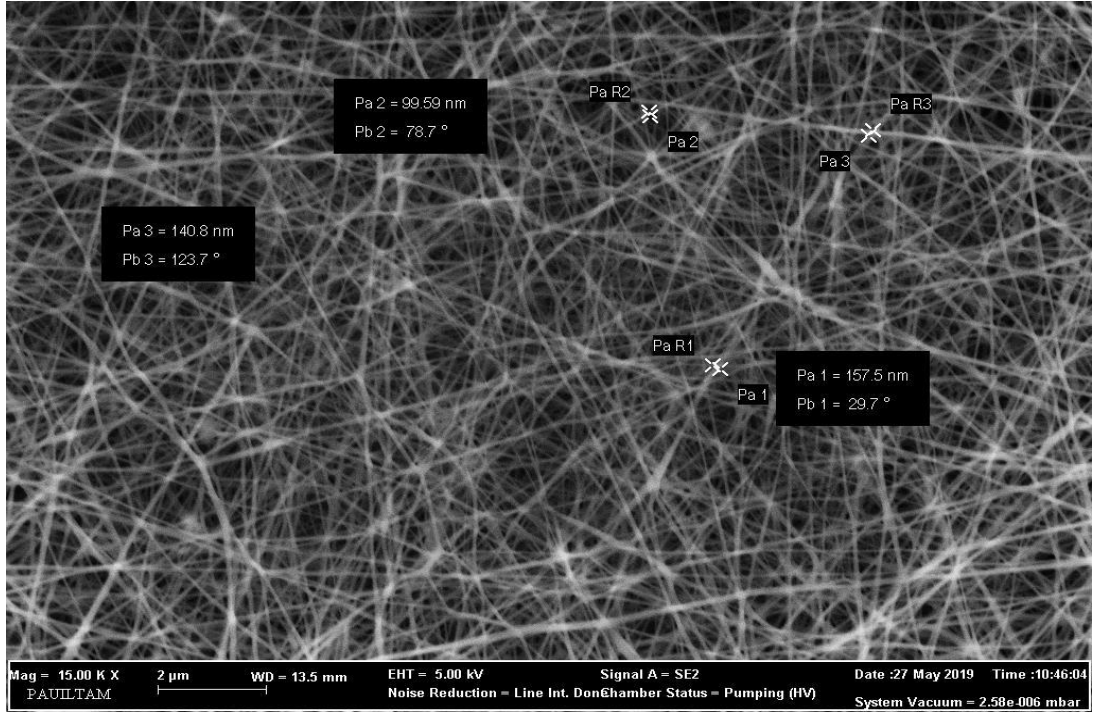
Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
C2	21	10	0,2	150,5	0,648
C3	21	15	0,2	275,8	0,1538
C4	24	15	0,1	140,5	0,453
C5	24	10	0,1	154,5	0,580

Şekil 5.16'da sırasıyla C2 ve C5 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 10 cm mesafede; uygulanan voltaj artırılıp, akış hızı azaltıldığında; lif yapısının ve ortalama nanolif çapının değişmediği görüldü.

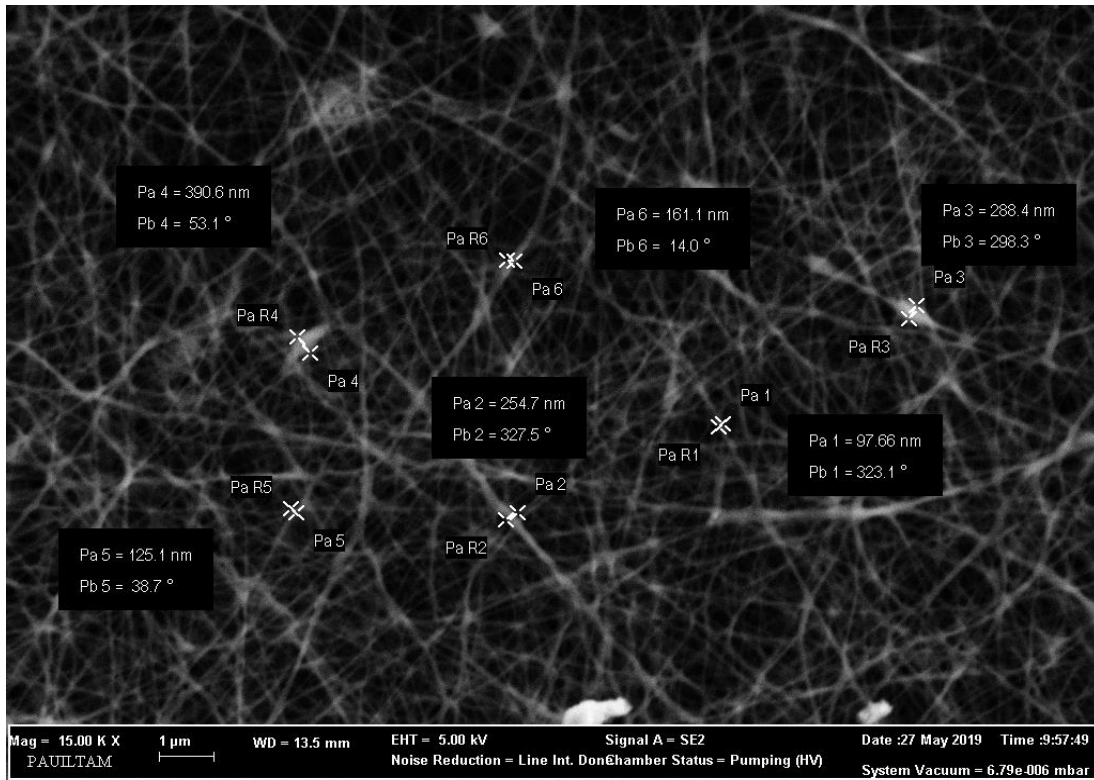
Şekil 5.17'de sırasıyla C3 ve C4 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 15 cm mesafede; uygulanan voltaj 21 kV'tan 24 kV'a çıkarıldığı, akış hızı 0,2 ml/saatten 0,1 ml/saat'e düşürüldüğünde; lif morfolojisinin daha düzenli bir yapıya dönüştüğü, daha ince nanoliflerin elde edildiği görülmektedir. (Şekil 5.17)

Şekil 5.18'de sırasıyla C5 ve C4 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 24 kV'de ve 0,1 ml/saat akış hızında çekilen numunelerde; mesafe arttıkça daha düzenli ve ince nanolifler üretilmiştir.

Şekil 5.19'da sırasıyla C2 ve C3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Mesafenin etkisi analiz edildiğinde, 10 cm mesafede, daha ince, boncuksuz ve çap dağılımı düzgün nanolifler çekilirken, 15 cm mesafede, daha seyrek ve kalın nanolifler çekildi.

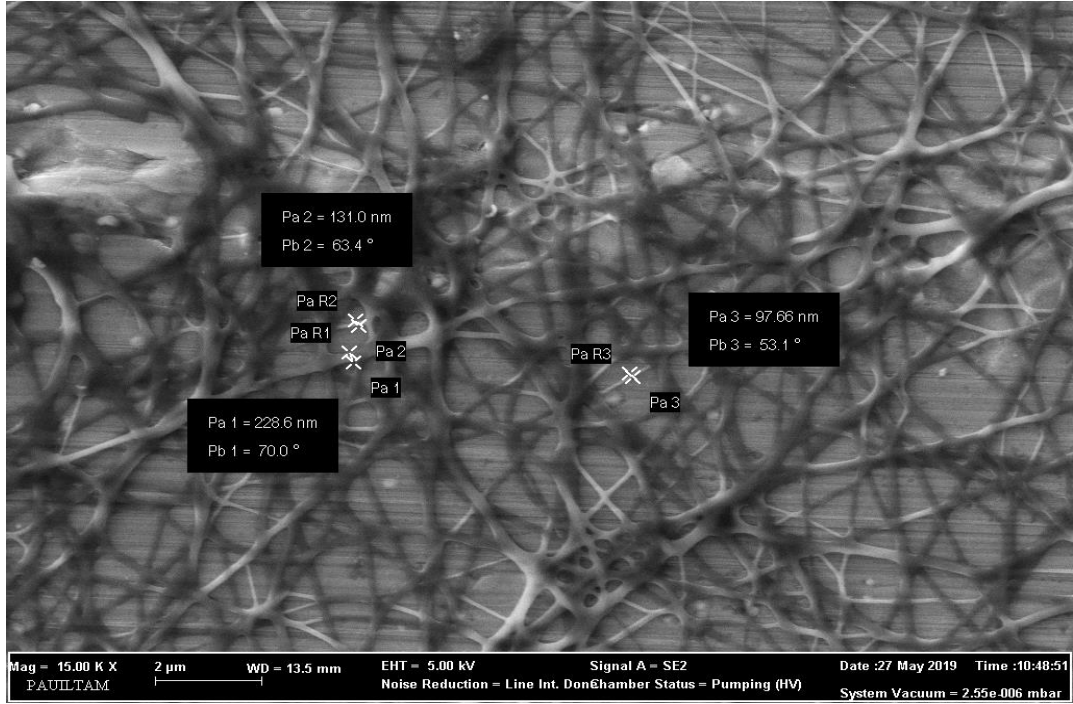


(21 kV, 0,2 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (C2)

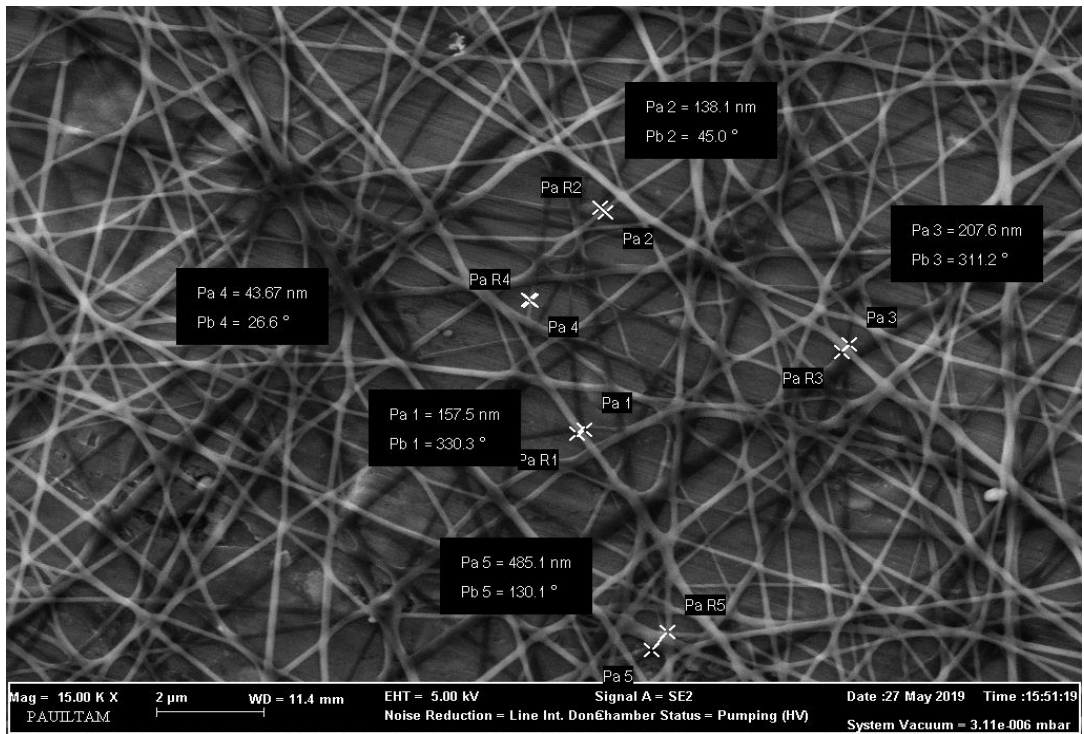


(24 kV 0,1 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (C5)

Şekil 5.16: Uygulanan voltajın etkisi (%12 PVA, 10 cm)

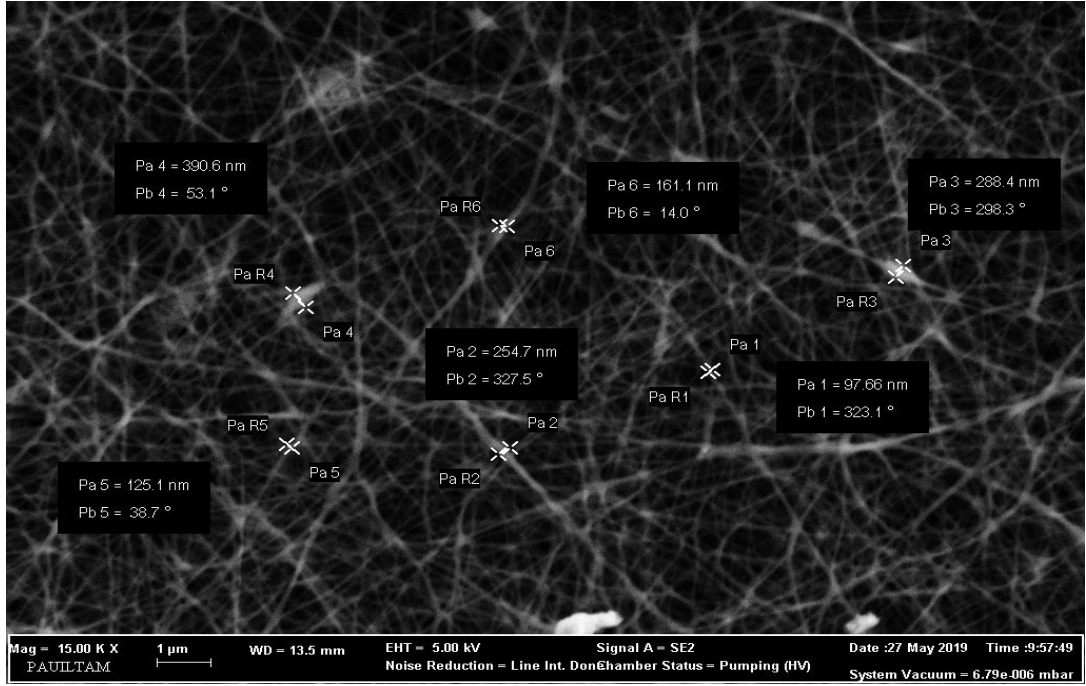


(21 kV, 0,2 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (C3)

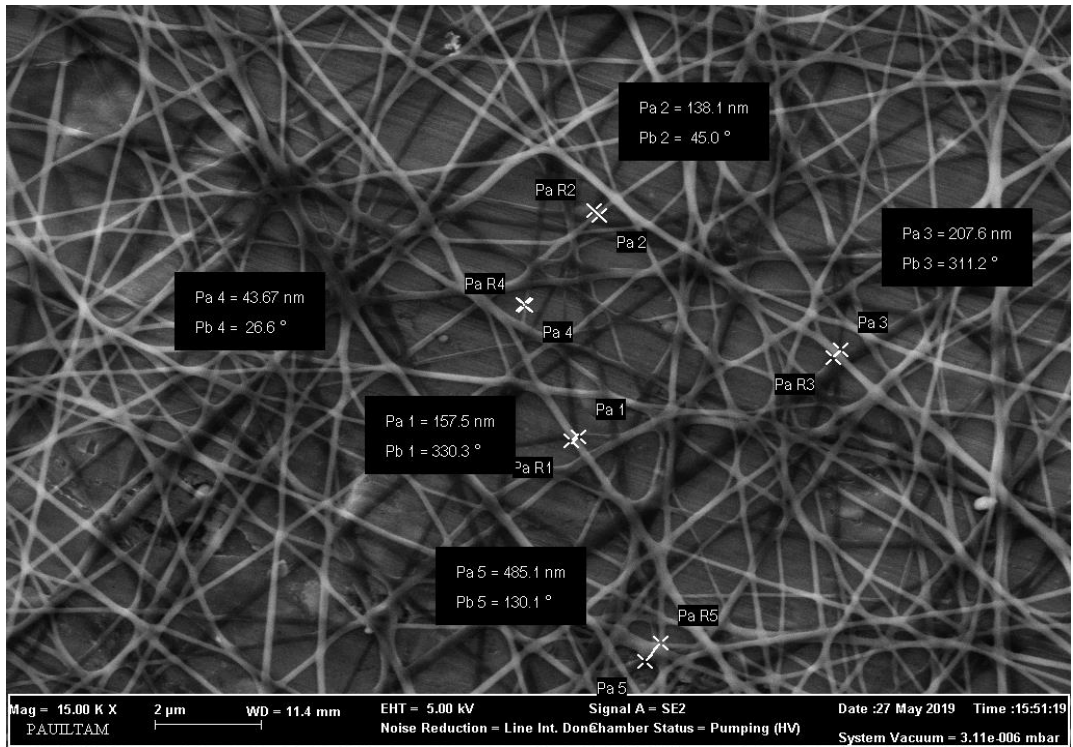


(24 kV, 0,1 ml/saat) (x15000, 5.00 kV) (C4)

Şekil 5.17: Uygulanan voltajın etkisi (%12 PVA, 15 cm)

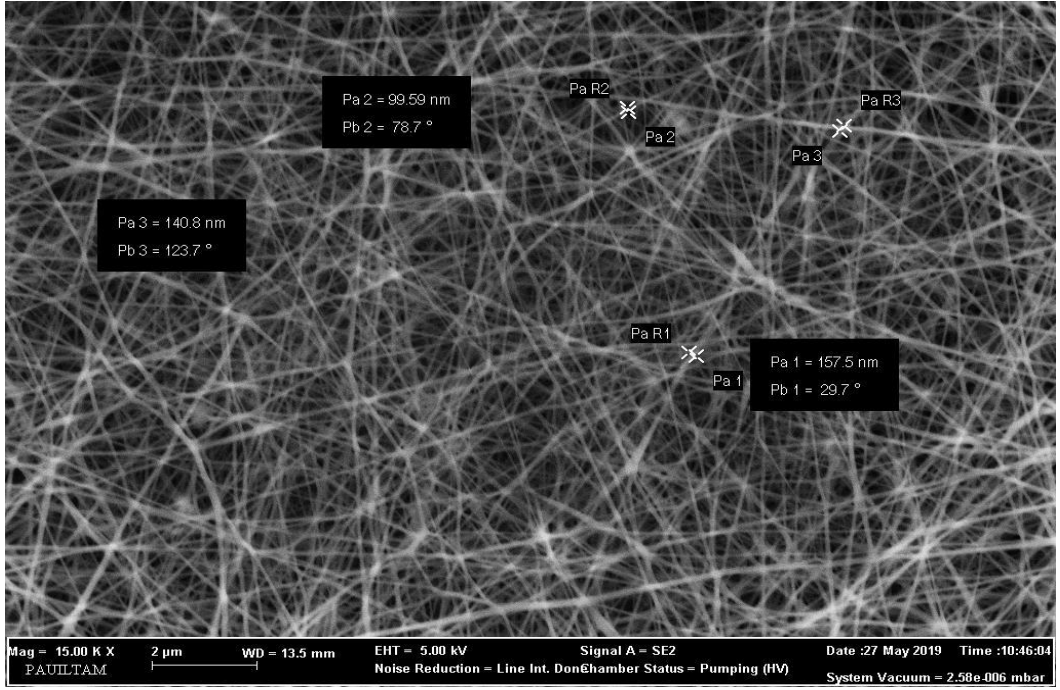


(10 cm) (x15000, 5.00 kV) (C5)

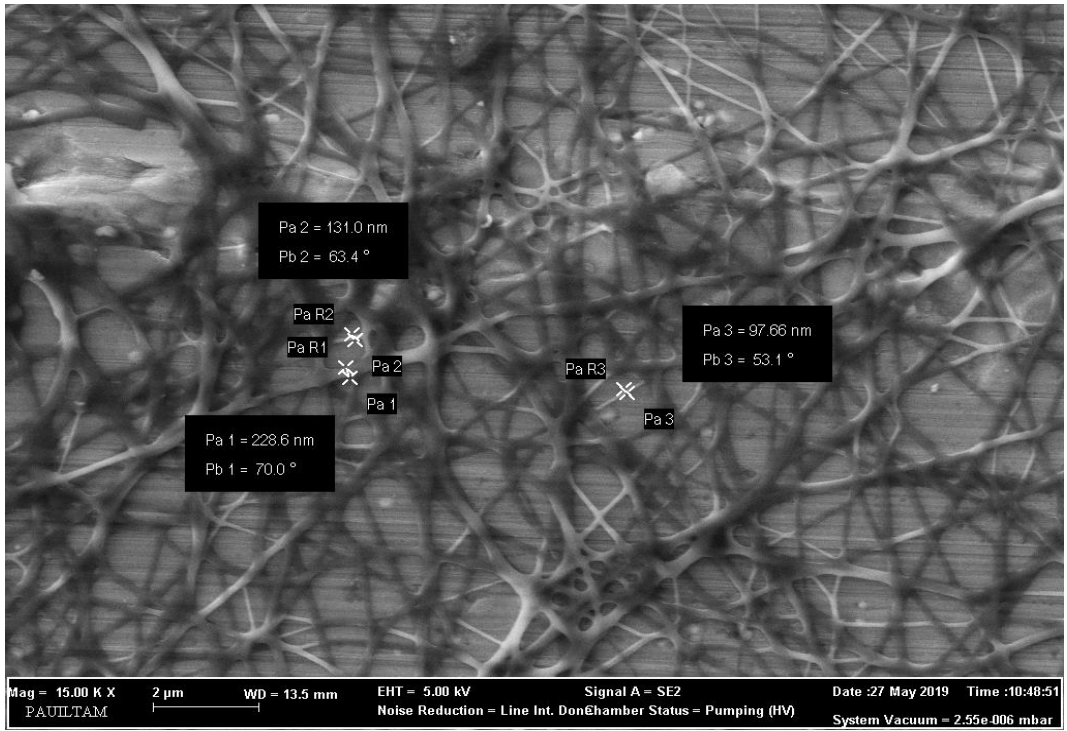


(15 cm) (x15000, 5.00 kV) (C4)

Şekil 5.18: Mesafenin etkisi (%12 PVA 0,1 ml/saat, 24 kV)



(10 cm) (x15000, 5.00 kV) (C2)



(15 cm) (x15000, 5.00 kV) (C3)

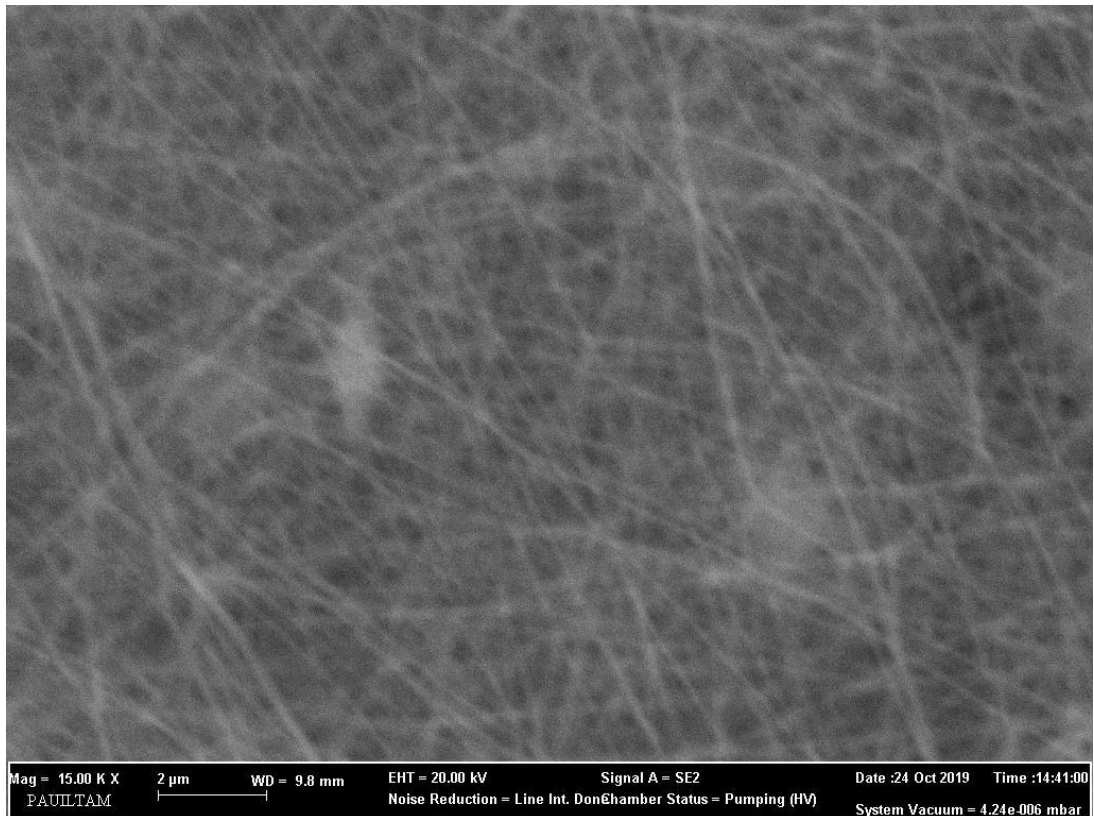
Şekil 5.19: Mesafenin etkisi (%12 PVA, 0,2 ml/saat, 21 kV)

5.4.1 %14'lük PVA Nanolifler

%14'lük PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerden SEM görüntüsü alınan numunelerin işlem parametreleri ve ortalama çap bilgileri Tablo 5.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi ortalama nanolif çapı; uygulanan voltajdan etkilenmezken, mesafe arttıkça azaldı.

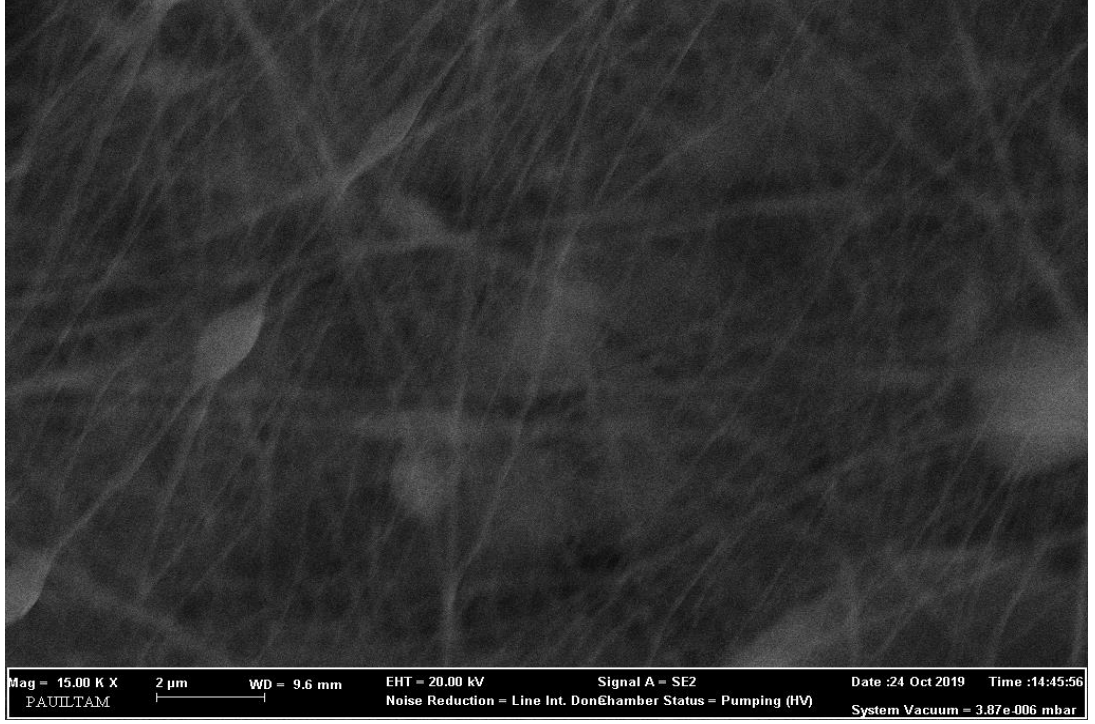
Tablo 5.10: %14'lük PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri ve lif çapları

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
D1	24	10	0,1	202	0,857
D2	30	10	0,1	205,1	0,988
D3	30	15	0,1	177,9	0,820

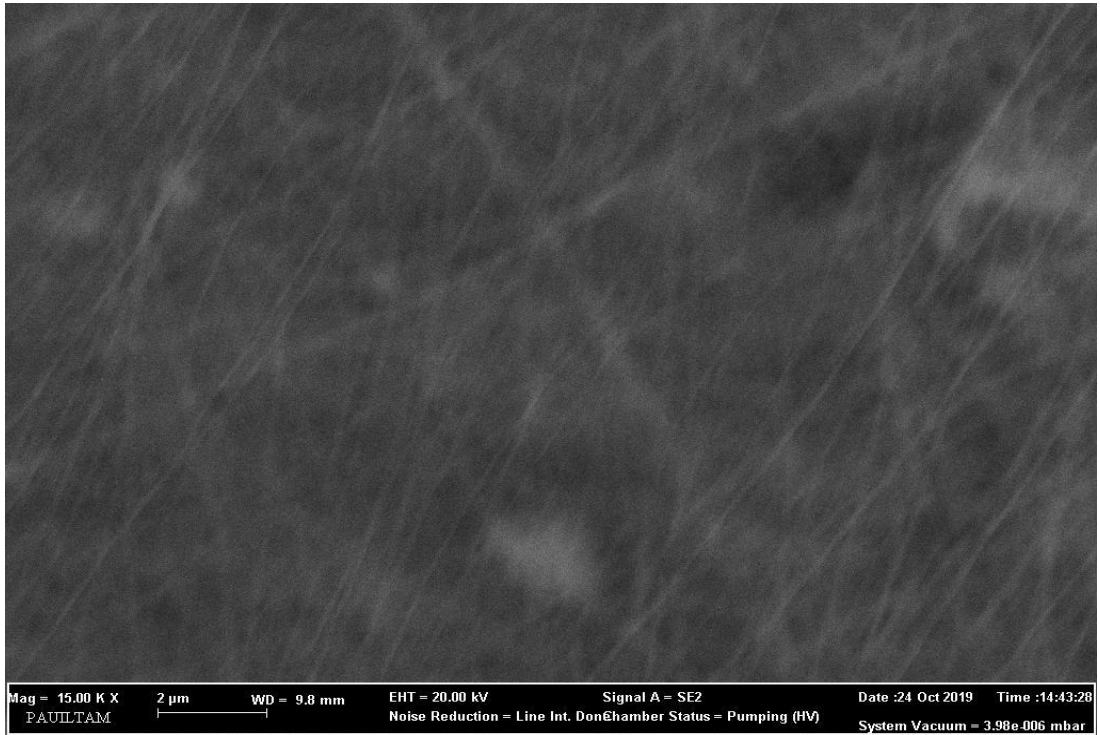


(24 kV, 10 cm) (x15000, 20.00 kV) (D1)

Şekil 5.20: Voltaj ve mesafenin etkisi (%14 PVA, 0,1 ml/saat)



(30 kV, 10 cm) (x15000, 20.00 kV) (D2)



(30 kV, 15 cm) (x15000, 20.00 kV) (D3)

Şekil 5.20 (devam): Voltaj ve mesafenin etkisi (% 14 PVA, 0,1 ml/saat)

Şekil 5.20'deki görüntülerde, voltaj (24 kV'tan 30 kV'a) arttıkça boncuklu yapının da arttığı, mesafenin (10cm'den 15cm'ye) artmasının ise boncuklanmayı azalttığı görülmektedir.

5.4.2 %16'lık PVA Nanolifler

%16'lık PVA çözeltisinden çekilerek hazırlanan numunelerin 4 (dört) tanesinin SEM görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, nanolif oluşumunun gerçekleştiği, boncuksuz yapıda, farklı çaplarda nanoliflerin elde edildiği görülmektedir. Daha düşük konsantrasyonlu PVA çözeltileri dikkate alındığında, %16'lık çözeltiden nanolif çekiminin daha yüksek voltaj değerlerinde gerçekleştiği söylenebilir (27-32 kV). Mesafe 10 ve 15 cm olarak, akış hızı ise saatte 0,1 ml ve 0,2 ml olarak belirlenmiştir. Aynı akış hızında mesafenin etkisi incelendiğinde; bariz bir farklılık olmamakla birlikte benzer çaplarda nanolifler elde edilmiştir. Aynı mesafede farklı akış hızlarında da aynı durum söz konusudur. (Tablo 5.11)

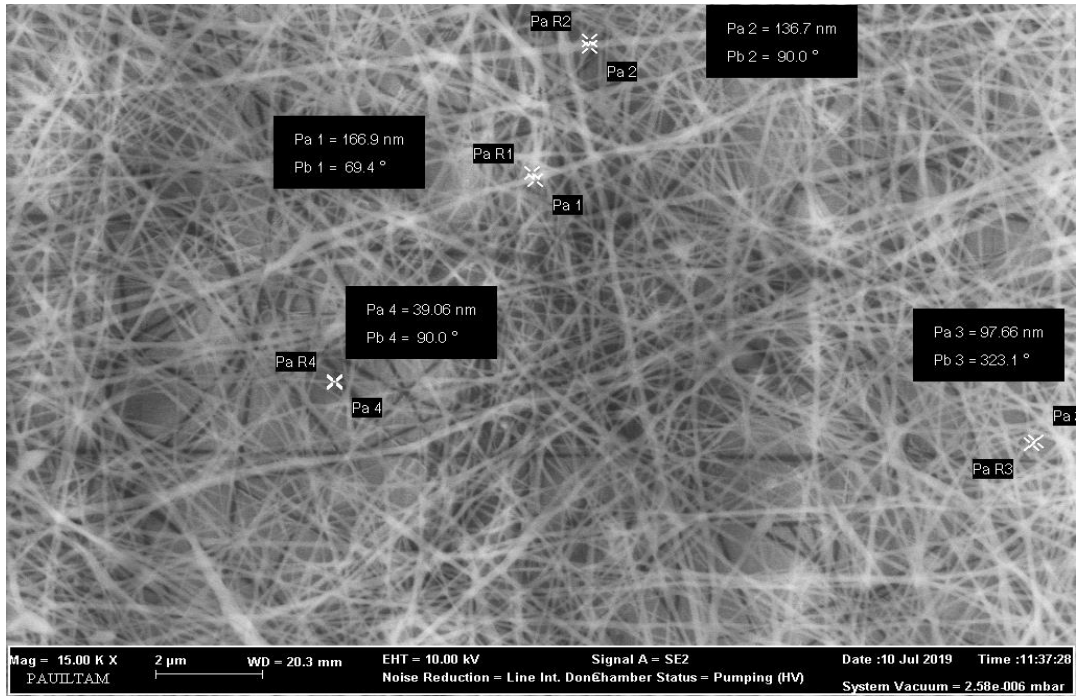
Tablo 5.11: %16'lık PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri ve lif çapları

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
E1	27	10	0,1	145,9	0,538
E2	27	10	0,2	150,8	0,554
E3	27	15	0,2	147,7	0,552
E5	27	15	0,1	154,6	0,643

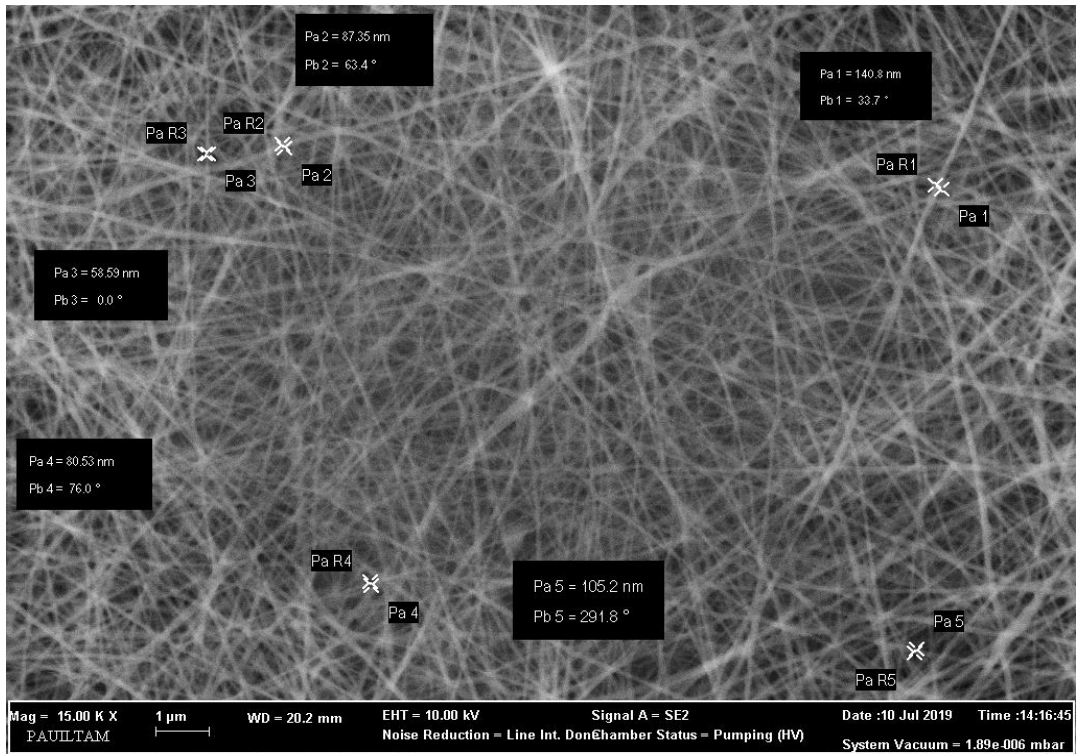
Şekil 5.21'de sırasıyla E5 ve E1, Şekil 5.22'de sırasıyla E3 ve E2 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin belirli bir voltaj değerinin üstünde, %16'lık PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerin morfolojisini çok fazla etkilemediği gözlemlendi. Bu değerlerde boncuksuz yapıda nanolifler elde edildi.

Literatür incelendiğinde, akış hızının etkisi değişken olmakla beraber, çözücünün buharlaşması daha kolay olacağından düşük akış hızı genelde tercih edilmektedir (Şirin ve diğ. 2013).

Şekil 5.23’de sırasıyla E1 ve E2, Şekil 5.24’de sırasıyla E5 ve E3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır Akış hızının lif morfoloji üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir. Çözelti akış hızının nanolif yapısı üzerindeki etkisi; mesafenin değişmesinden etkilendi. (Şekil 5.23 ve Şekil 5.24)

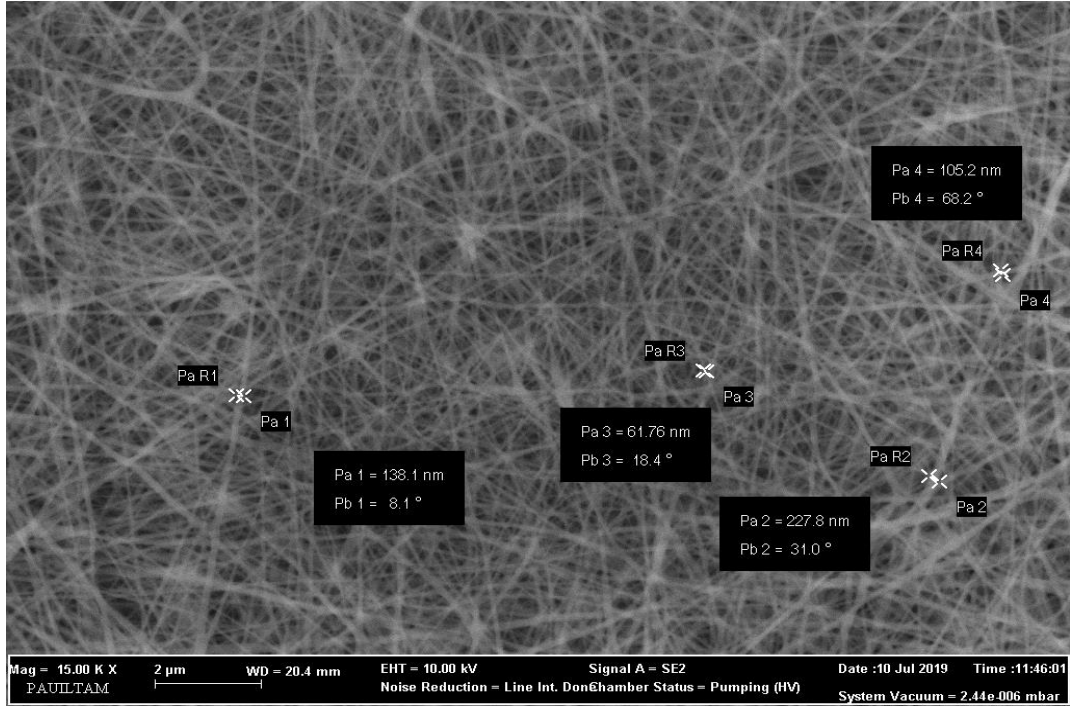


(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (E5)

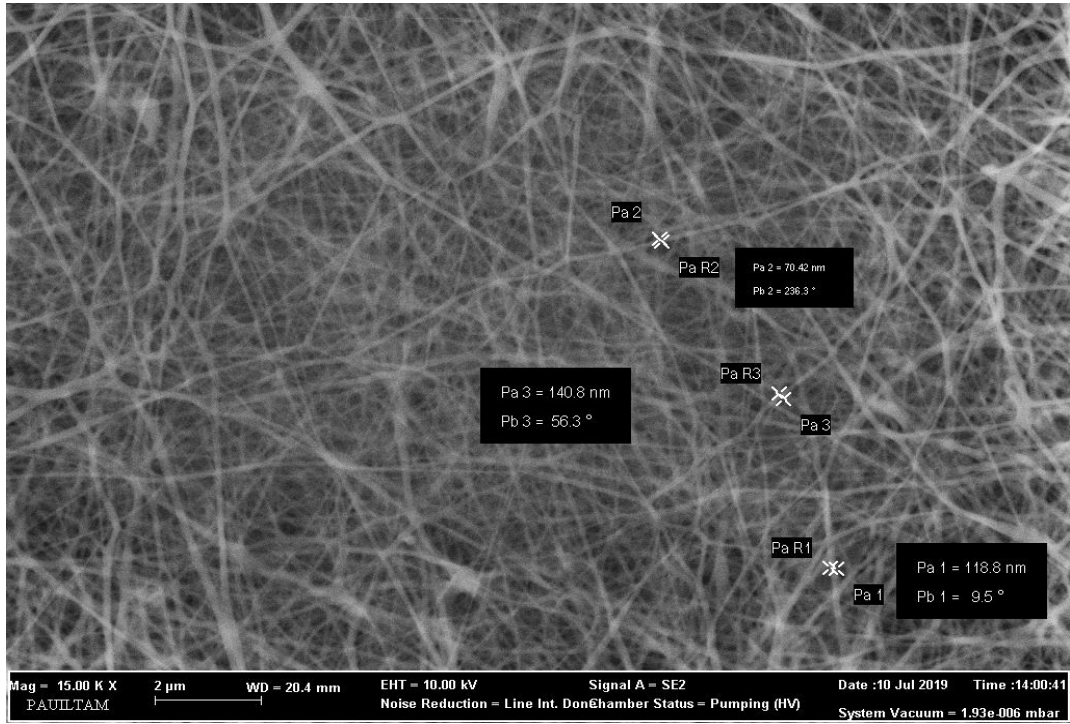


(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (E1)

Şekil 5.21: Mesafenin etkisi (%16 PVA, 27 kV, 0,1 ml/saat)

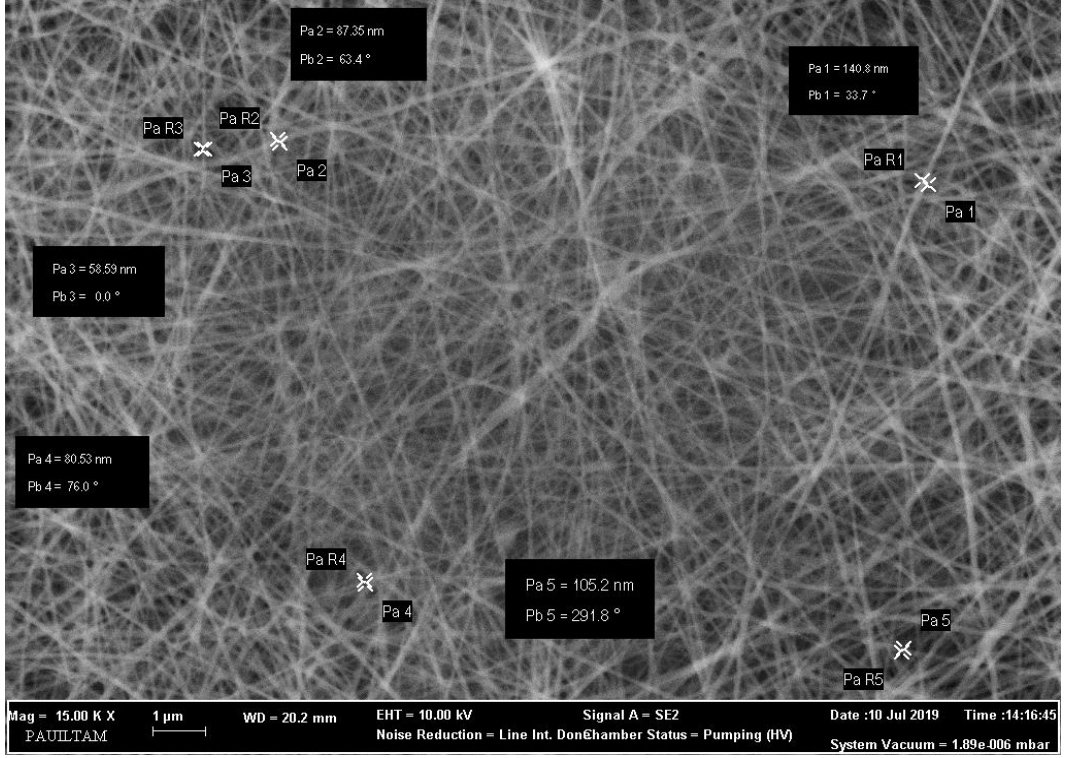


(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (E3)

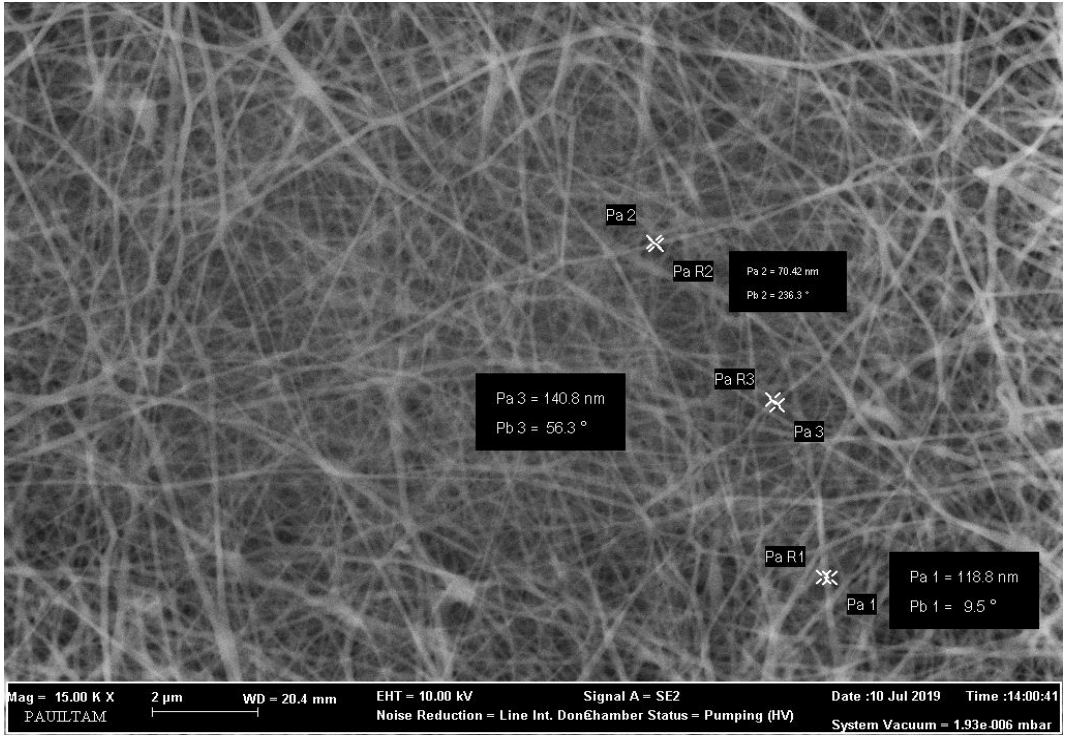


(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (E2)

Şekil 5.22: Mesafenin etkisi (% 16 PVA, 27 kV, 0,2 ml/saat)

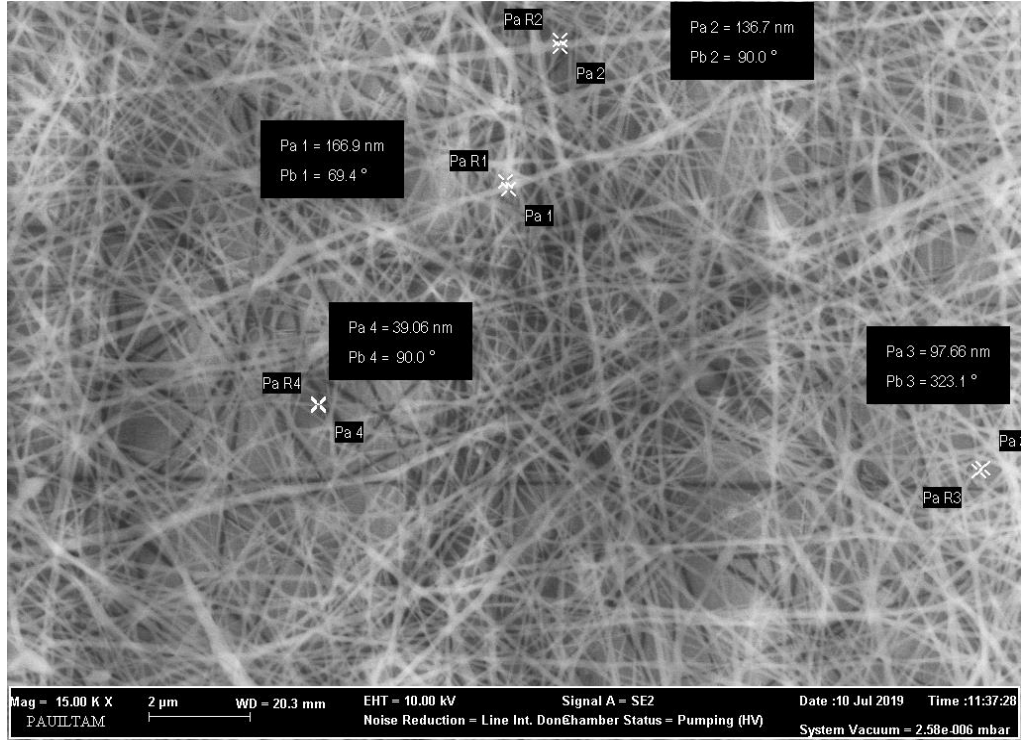


(0,1 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (E1)

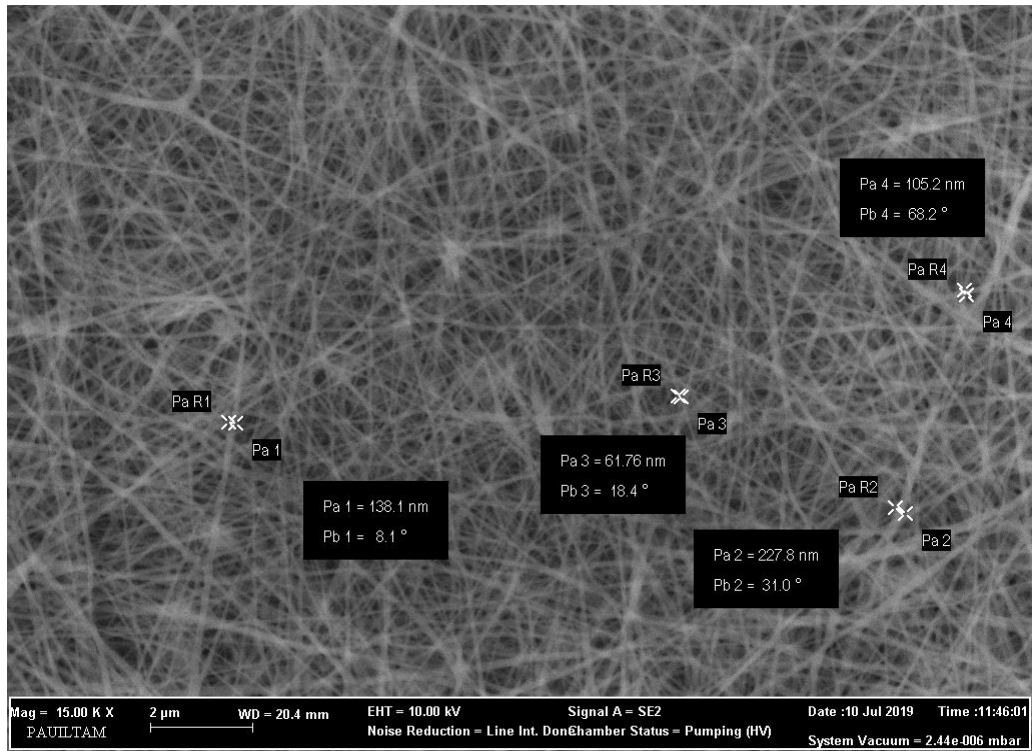


(0,2 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (E2)

Şekil 5.23: Akış hızının etkisi (%16 PVA, 27 kV, 10 cm)



(0,1 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (E5)



(0,2 ml/saat) (x15000, 10.00 kV) (E3)

Şekil 5.24: Akış hızının etkisi (%16 PVA, 27 kV, 15 cm)

5.4.3 %18'lik PVA Nanolifler

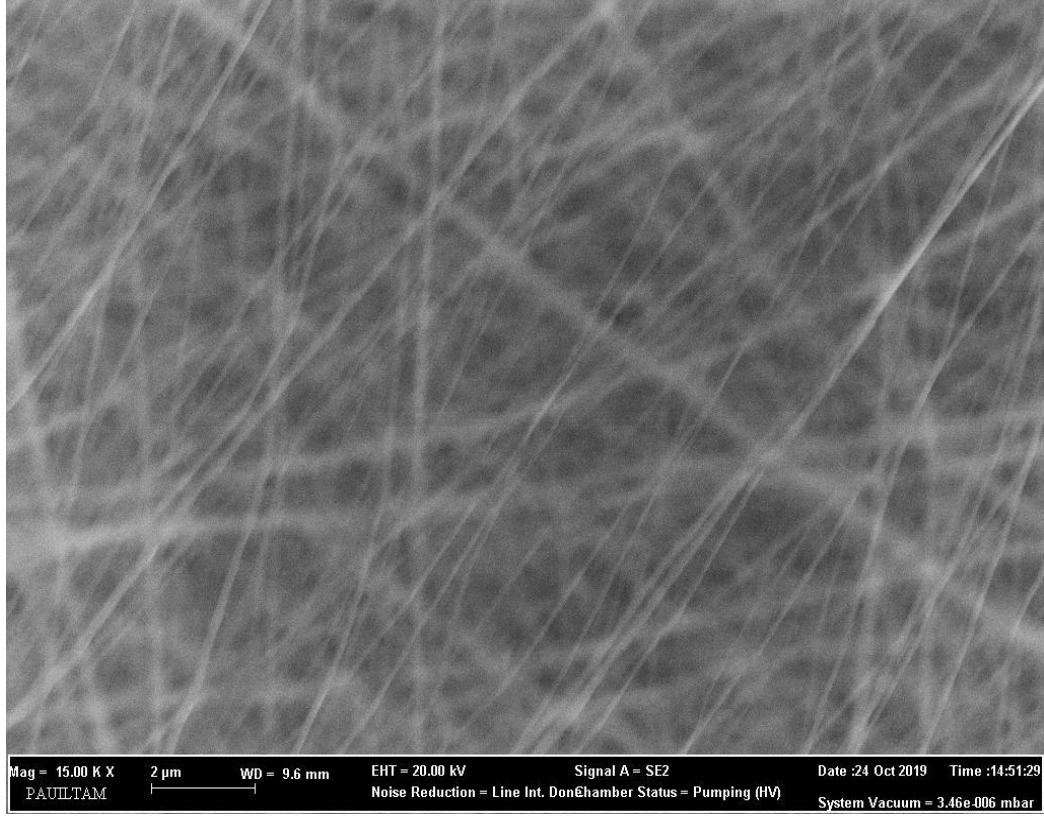
%18'lik PVA çözeltisinden elektroegirme ile çekilen ve SEM görüntüsü alınan nanoliflerin işlem parametreleri ve nanolif çapı ortalamaları Tablo 5.12'de verilmiştir. Nanoliflerin çapları üzerinde; uygulanan voltajın etkisinin değişken olduğu, mesafe arttıkça nanolif çaplarının azaldığı tespit edilmiştir. PVA konsantrasyonu arttıkça nanolif çapının da arttığı gözlenmiştir. %18 PVA konsantrasyonunda elde edilen nanoliflerin çapları, 193 nm ile 256 nm aralığındadır

Tablo 5.12: %18'lik PVA çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri ve lif çapları

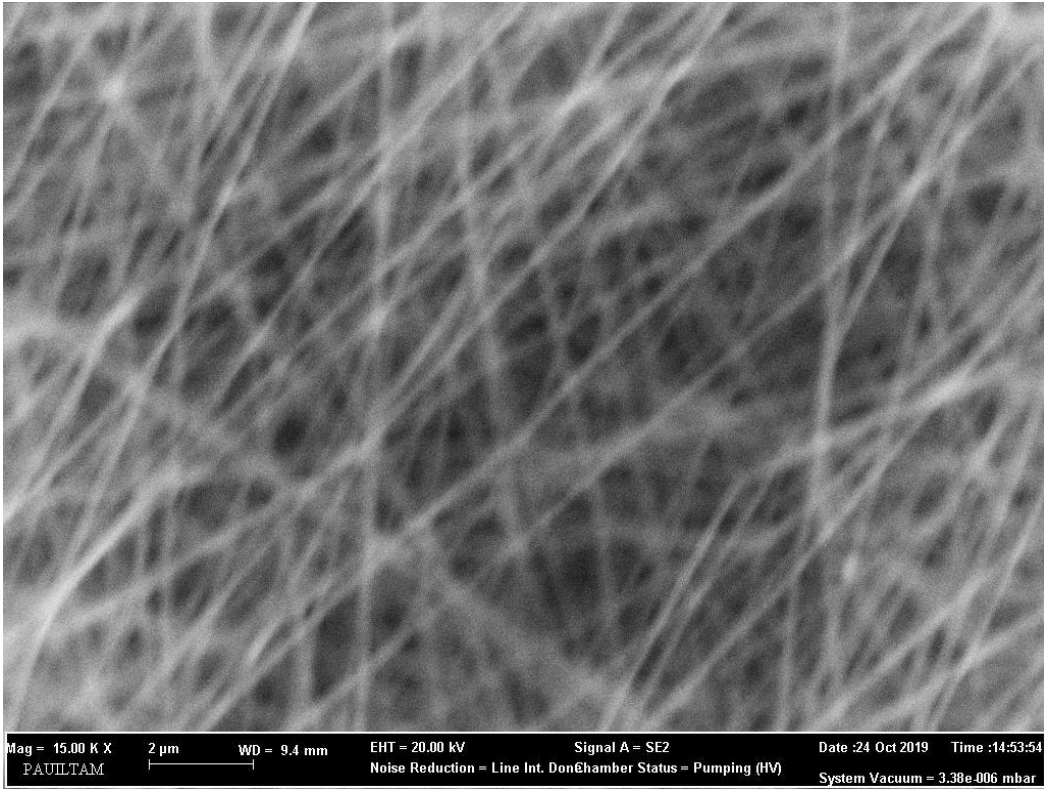
Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma
F1	24	10	0,1	213,2	0,1034
F2	30	10	0,1	227,9	0,928
F3	30	15	0,1	193,6	0,830
F5	26	10	0,1	256	0,1161

Şekil 5.25'te sırasıyla F1 ve F5 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 10 cm mesafede voltaj artırılarak elde edilen görüntülerde nanolif yapılarının benzer olduğu görülmektedir.

Şekil 5.26'da sırasıyla F2 ve F3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Mesafenin etkisi ile nanolif yapısının değişmediği gözlemlendi. Mesafe 15 cm olduğunda ortalama nanolif çapının azaldığı belirlendi.

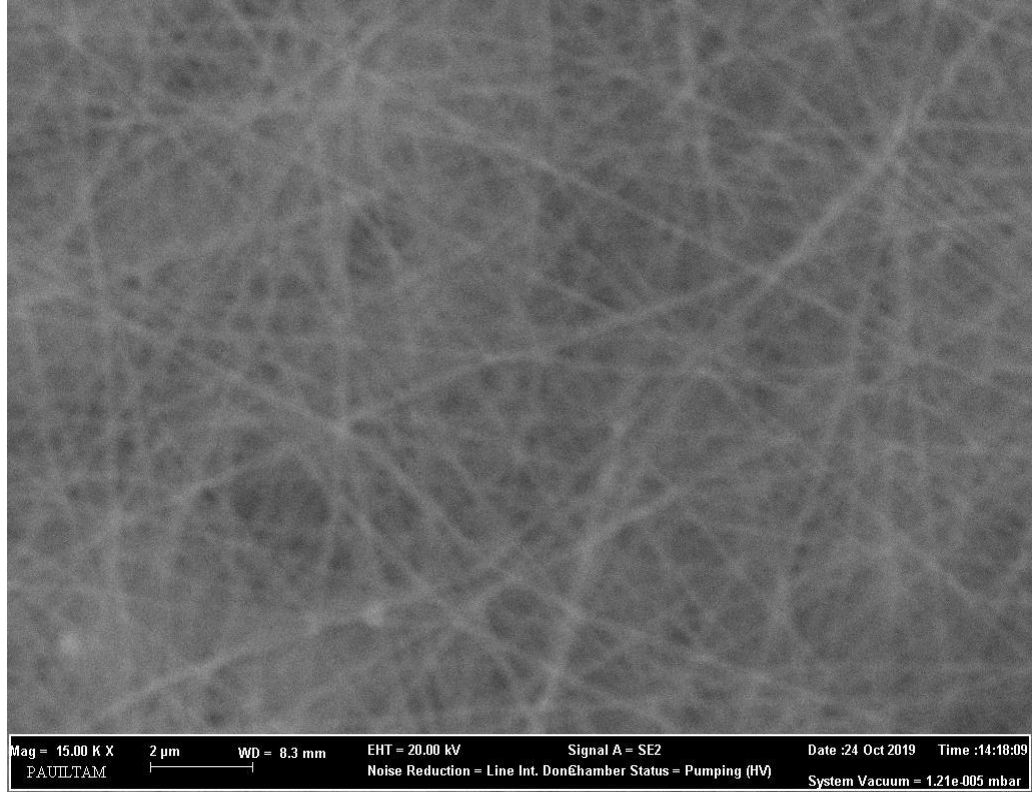


(24 kV) (x15000, 20.00 kV) (F1)

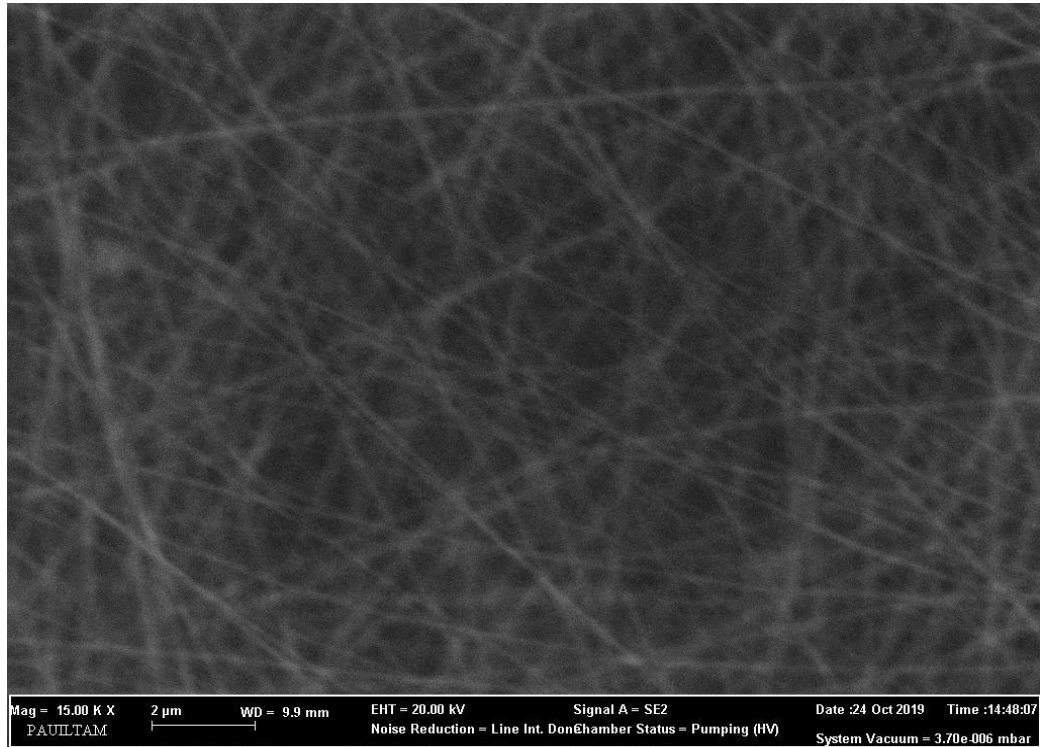


(26 kV) (x15000, 20.00 kV) (F5)

Şekil 5.25: Voltajın etkisi (%18 PVA, 10 cm)



(10 cm) (x15000, 20.00 kV) (F2)



(15 cm) (x15000, 20.00 kV) (F3)

Şekil 5.26: Mesafenin etkisi (%18 PVA, 30 kV)

5.5 Nanokilli Numunelerin SEM Görüntüleri

Nanokilli çözeltilerden genel olarak nanokilsiz çözeltilere göre daha yüksek voltajda sürekli nanolif eldesi sağlanmıştır.

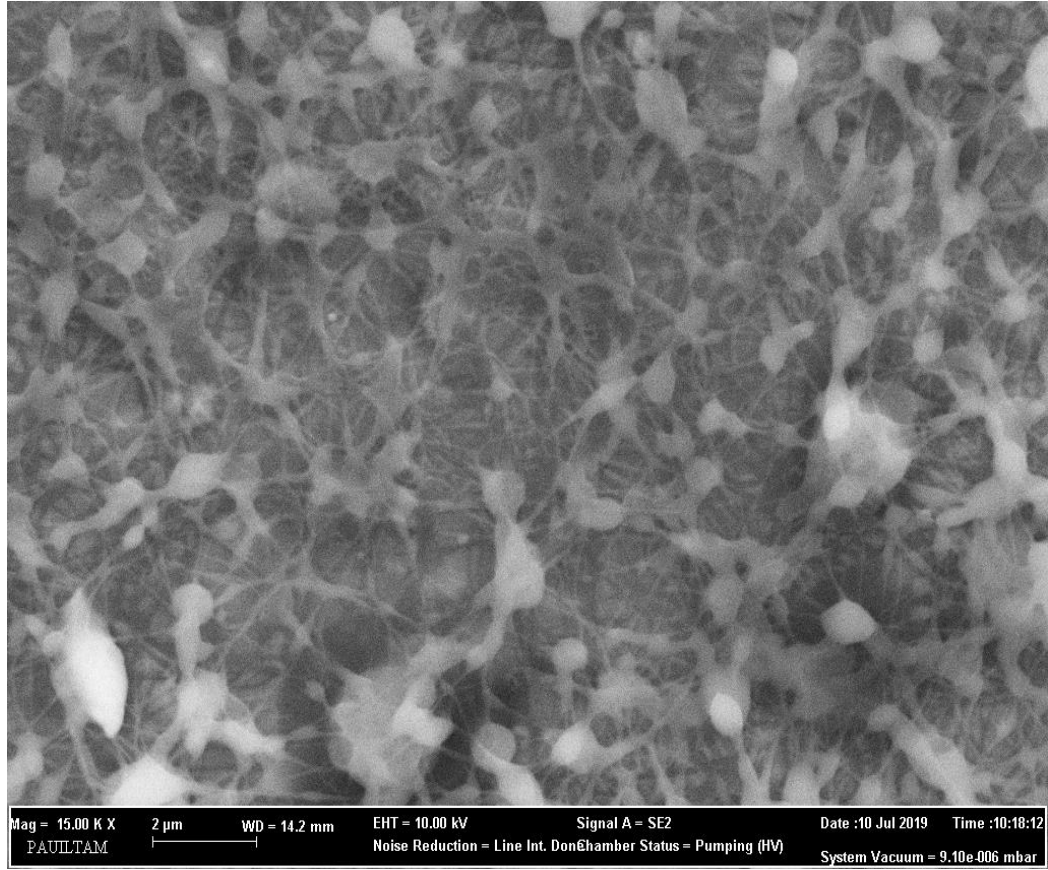
5.5.1 %8-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

Kütlece %8 PVA, %1 montmorillonit nanokilinden oluşan çözeltiden çekilen nanoliflerden, SEM görüntüsü alınan numunelerin özellikleri Tablo 5.13'de verilmiştir.

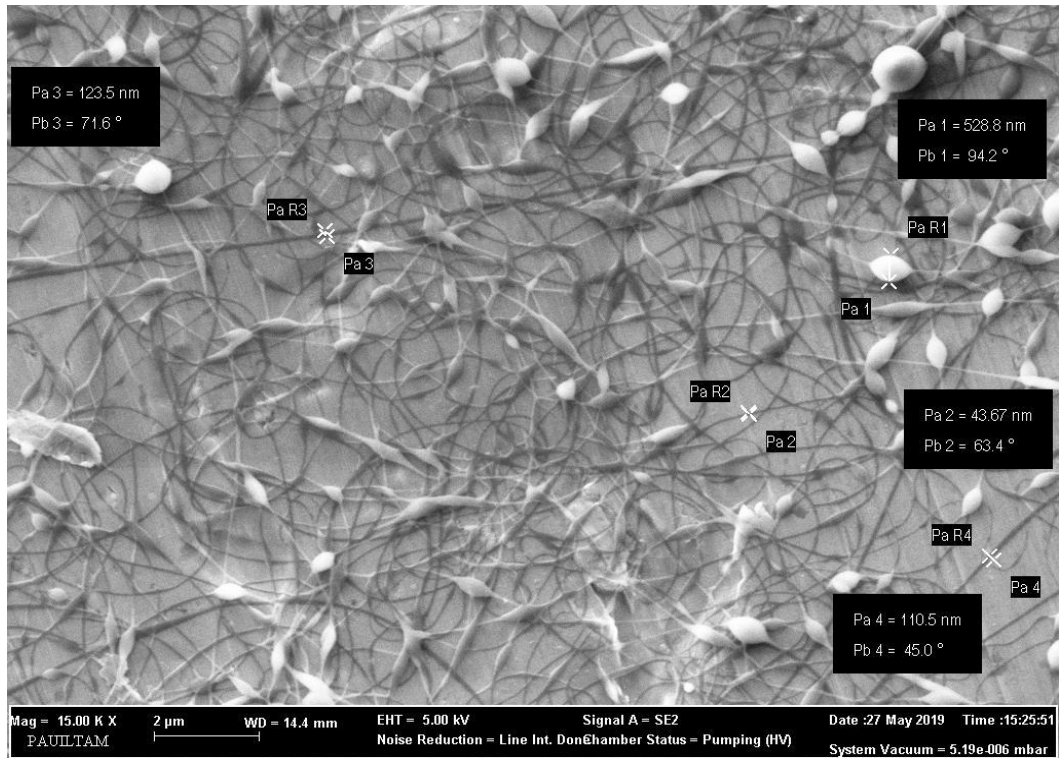
Tablo 5.13: %8-%1'lik PVA-MMT çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
G2	25	10	0,1	210,4	0,1141	Mekanik
G7	32	10	0,1	260	0,1401	Mekanik

Şekil 5.27'de sırasıyla G2 ve G7 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanokil katkılı nanolif çözeltisinden; 10 cm mesafede, 0,1 ml/saat akış hızında 25 ve 32 kV gerilim altında çekilen numunelerin SEM görüntülerine göre; ideal lif yapısı oluşmamış, boncuksu bir yapı elde edilmiştir. Buna göre nanokil tabakaları homojen bir şekilde polimer içinde dağılmamıştır. Yüksek voltajda (32kV) daha düzgün lifsi bir yapı elde edilmiştir.



(25 kV) (x15000, 10.00 kV) (G2)



(32 kV) (x15000, 10.00 kV) (G7)

Şekil 5.27: Mesafenin etkisi (%8-%1 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat)

5.5.2 %10-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

%10 PVA- %1 MMT nanokili ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin morfolojisi incelendiğinde istenen formun oluşmadığı, lifsi yapıdan daha çok ağsı yapıların görüldüğü, yakın mesafede, çözücü, tam olarak buharlaşmadan lif çekimi gerçekleştiği, yer yer liflerin oluştuğu görülmektedir.

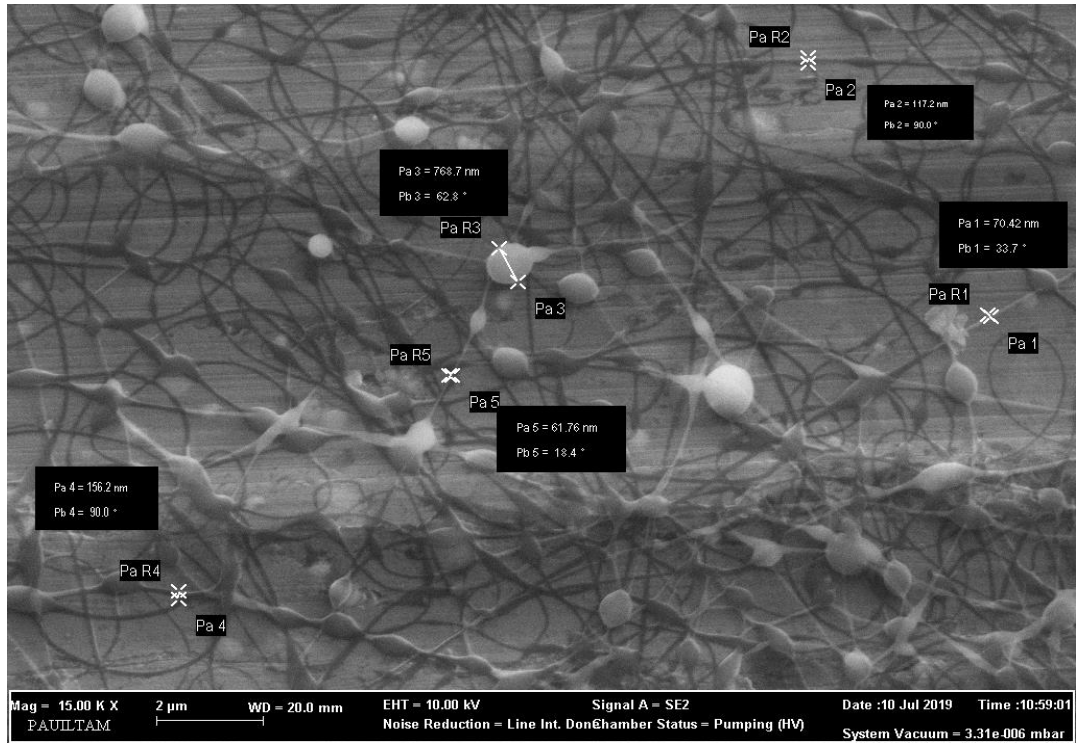
Tablo 5.14: %10-%1'lik PVA-MMT çözeltilerinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
H2	30	15	0,1	*	*	Mekanik
H1	30	7,5	0,1	244,8	0,1391	Mekanik

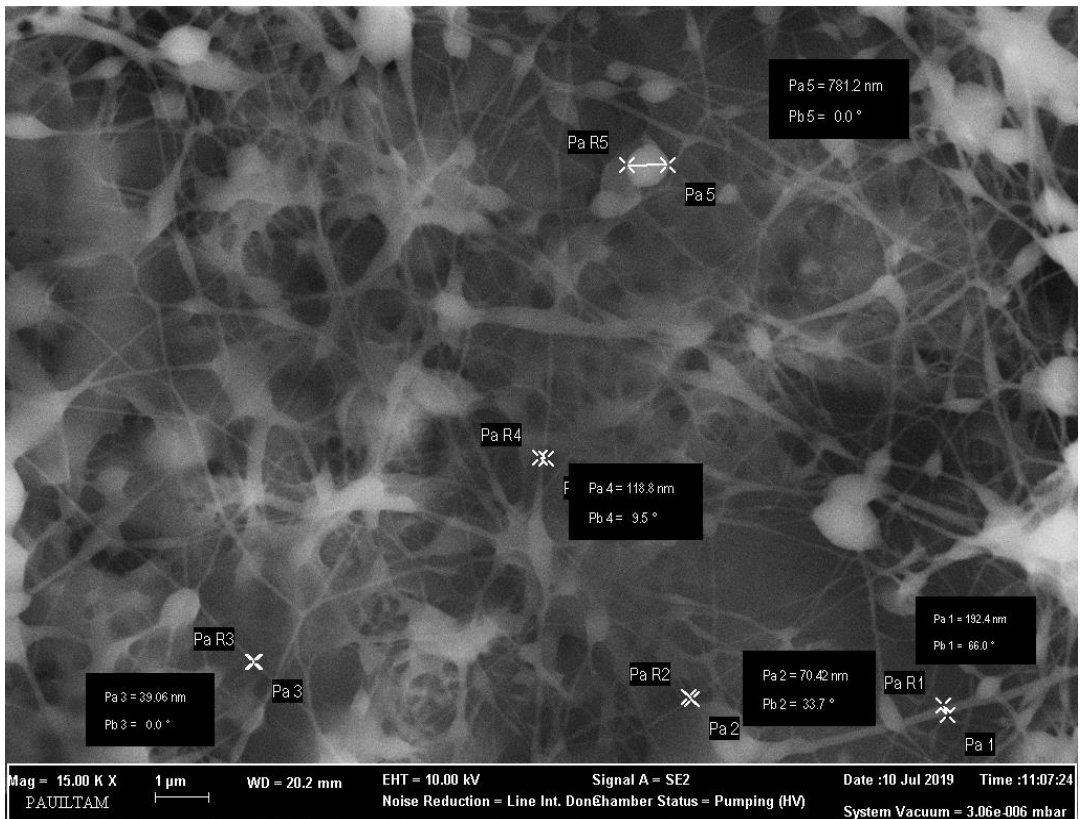
*: İlgili numunenin SEM görüntüsünden Image J programında ortalama çap değeri hesaplanamadı

Sürekli nanolif eldesi 30 kV voltajda gerçekleşmiştir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklık değiştirilerek elde edilen numunelerin SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Her iki durumda da boncuksuz lif yapısı gözlenmemiştir.

Şekil 5.28'de sırasıyla H2 ve H1 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Mesafe arttıkça lif morfolojisinin ağsı yapıdan, boncuklu lif yapısına büründüğü görülmüştür.



(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (H2)



(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (H1)

Şekil 5.28: Mesafenin etkisi (%10-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)

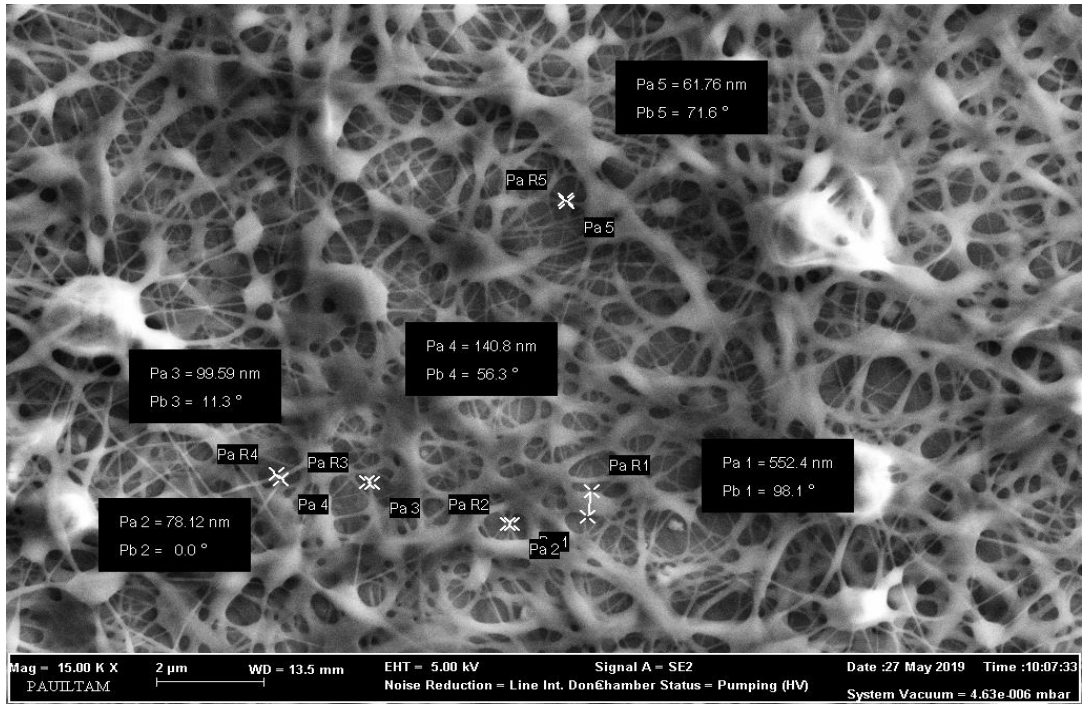
5.5.3 %10-%2'lik PVA-MMT Nanolifler

%10 PVA konsantrasyonlu çözeltiye ilave edilerek hazırlanan nanokilli çözeltide nanokil miktarının artırılmasının, çekilen nanoliflerin morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. (Tablo 5.15) Elde edilen nanoliflerin ortalama çap aralığı 197 ile 221 nanometredir.

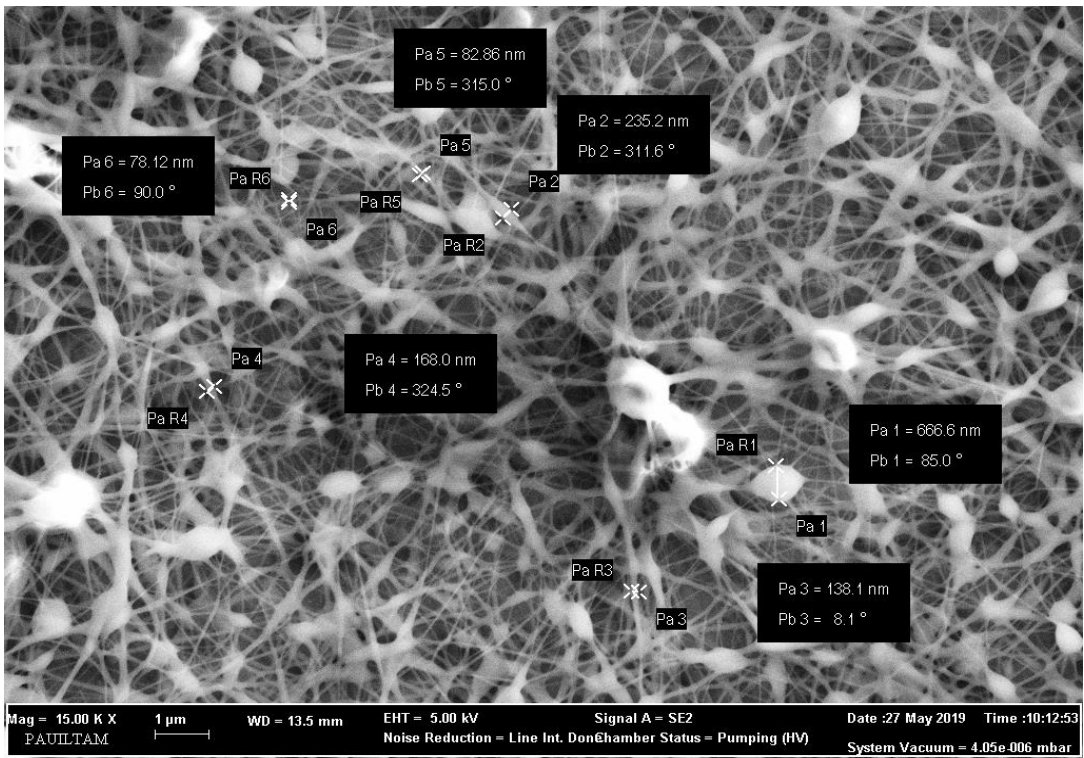
Tablo 5.15: %10-%2'lik çözeltiden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
I1	25	10	0,1	221,7	0,1114	Mekanik
I3	32	10	0,1	196,7	0,994	Mekanik

Şekil 5.29'da sırasıyla I1 ve I3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanoliflerin görüntüleri incelendiğinde, kil tabakalarının polimer zincirleri içinde homojen dağılmadıkları, boncuklu bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Bu durum polimer zincirlerinin, artan kil tabakalarının içine nüfuz edip homojen dağılmadığının sonucu olarak değerlendirilmiştir. Uygulanan voltajın artması ile nispeten daha az boncuklu bir morfoloji elde edilmiştir. (Şekil 5.29)



(25 kV) (x15000, 10.00 kV) (I1)



(32 kV) (x15000, 10.00 kV) (I3)

Şekil 5.29: Voltajın etkisi (%10-%2 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat)

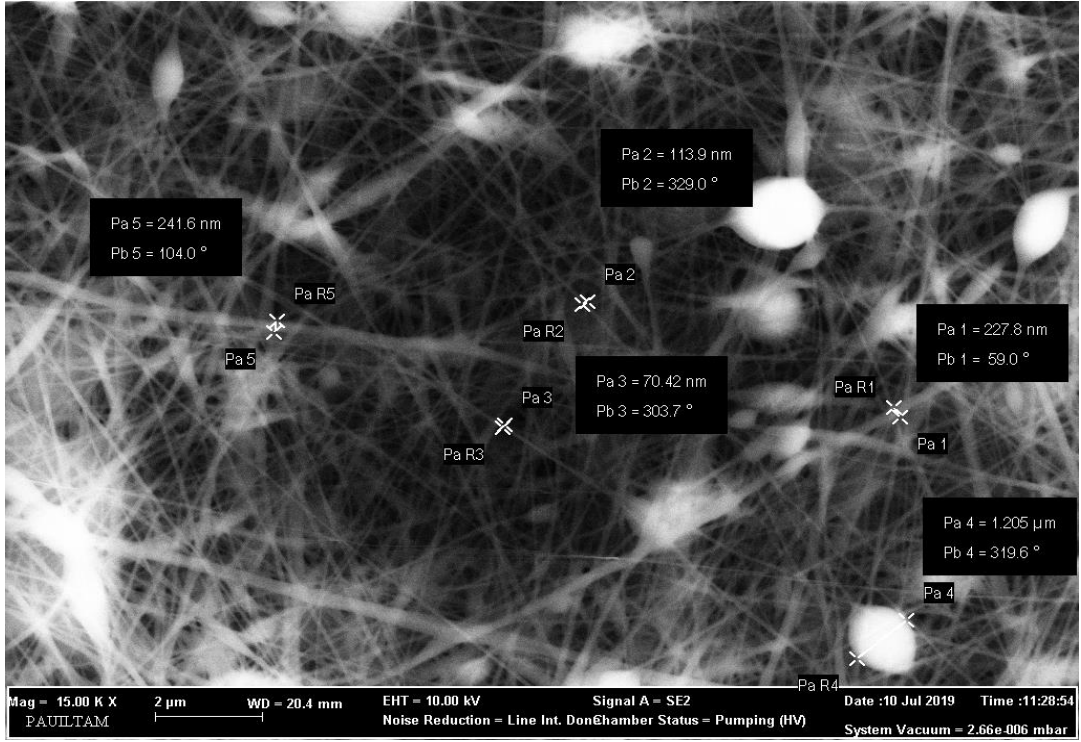
5.5.4 %12-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

Tablo 5.16: %12-%1'lik PVA-MMT çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

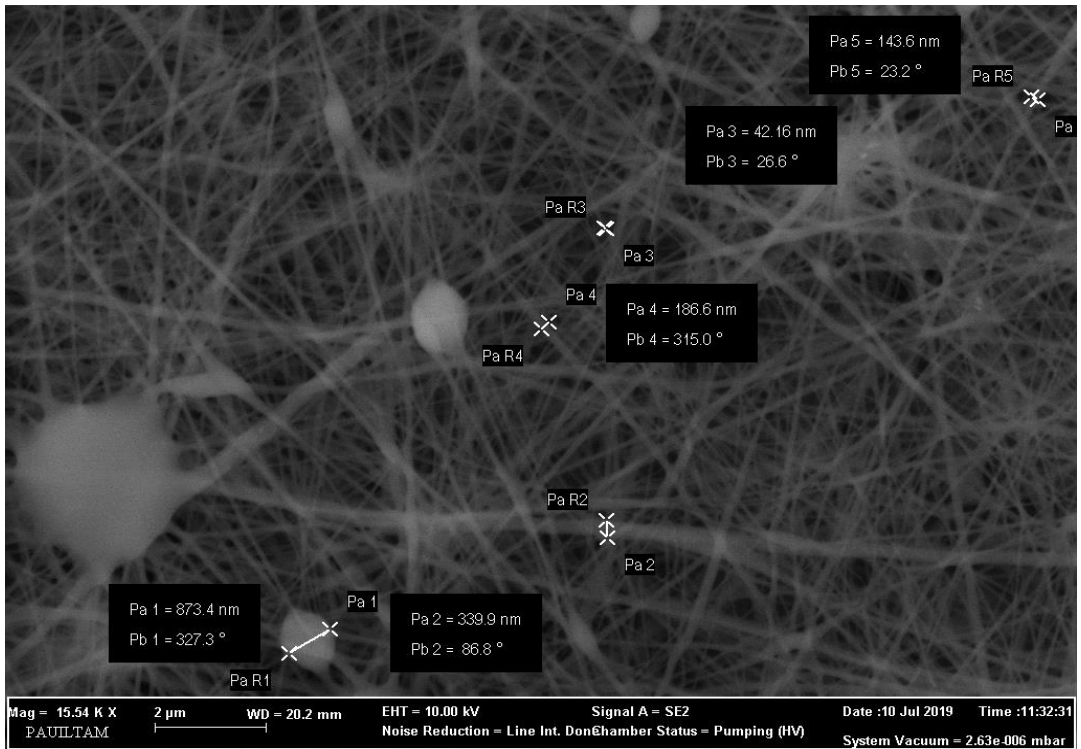
Numune kodu	Uygulanan voltaj (kv)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
K4	30	7,5	0,1	194,9	0,974	Mekanik
K5	30	10	0,1	155,9	0,635	Mekanik

Tablo 5.16'da, %12 PVA- %1 MMT çözeltisinden çekilerek SEM görüntüsü alınan nanoliflerin ortalama çap değerleri verilmiştir. Mesafe arttıkça daha ince nanolifler elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.30'da sırasıyla K4 ve K5 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanolif yapısı oluşmuş, ancak boncuk oluşumu da gözlenmiştir. 25 kV'lik voltajın altında sürekli lif çekilememiştir. 30 kV voltajda mesafe arttıkça boncuk oluşumu azalmış, ancak tamamen yok olmamıştır.



(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (K4)



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (K5)

Şekil 5.30: Mesafenin etkisi (%12-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)

5.5.5 %14-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

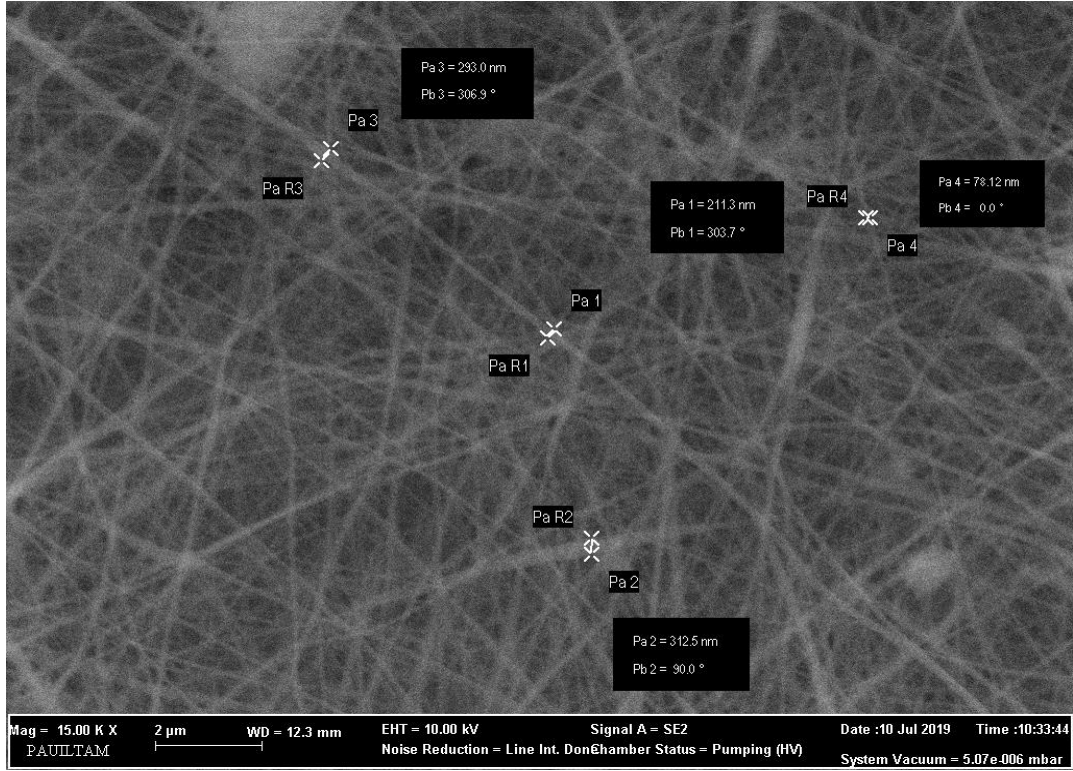
Elektroegirme cihazı ile sürekli nanolif çekimi için gerçekleştirilen çekimler sonucunda, kullandığımız PVA için optimum konsantrasyon aralığı %14-18 olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığındaki nanokilli çözeltiler ultrasonik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz, daha üniform lifsi yapılar görülmektedir.

Tablo 5.17: % 14-% 1'lik PVA-MMT çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

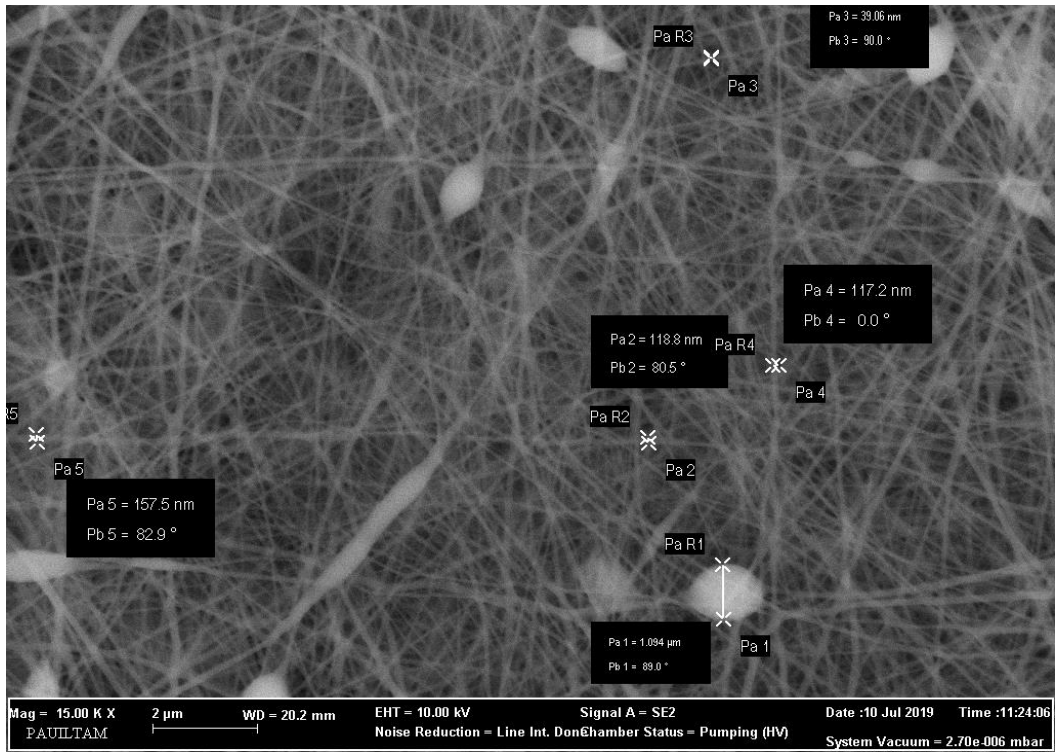
Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
L5	30	10	0,1	169,9	0,707	Sonikasyon
L3	30	7,5	0,1	152,1	0,572	Sonikasyon

% 14 PVA-%1 MMT nanokil çözeltisinden çekilen nanoliflerden SEM görüntüsü alınan numunelere ait parametreler Tablo 5.17'de belirtilmiştir.

Şekil 5.31'de sırasıyla L5 ve L3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanokilli numunelerde, çözeltinin polimer konsantrasyonu ve işlem parametrelerinden mesafe arttıkça daha az boncuklu, daha üniform bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen nanoliflerin çapları 7,5 cm mesafede ortalama 152 nanometre ve 10 cm mesafede ortalama 169,9 nanometre olup oldukça düşüktür.



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (L5)



(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (L3)

Şekil 5.31: Mesafenin etkisi (%14-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)

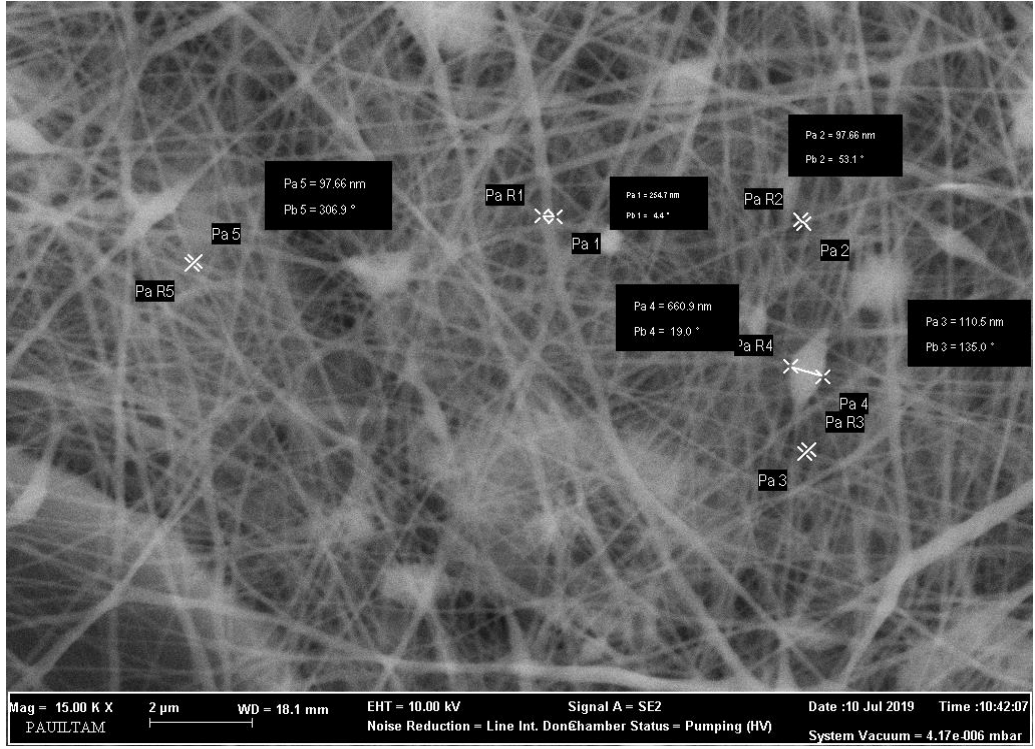
5.5.6 %14-%2 'lik PVA-MMT Nanolifler

% 14 PVA, %2 MMT ile hazırlanan çözeltiden çekilen nanoliflerden SEM görüntüsü alınanlar numunelerin verileri Tablo 5.18'de verilmiştir. Çözeltideki nanokil miktarının artması, lif morfolojisini olumsuz etkilemiştir.

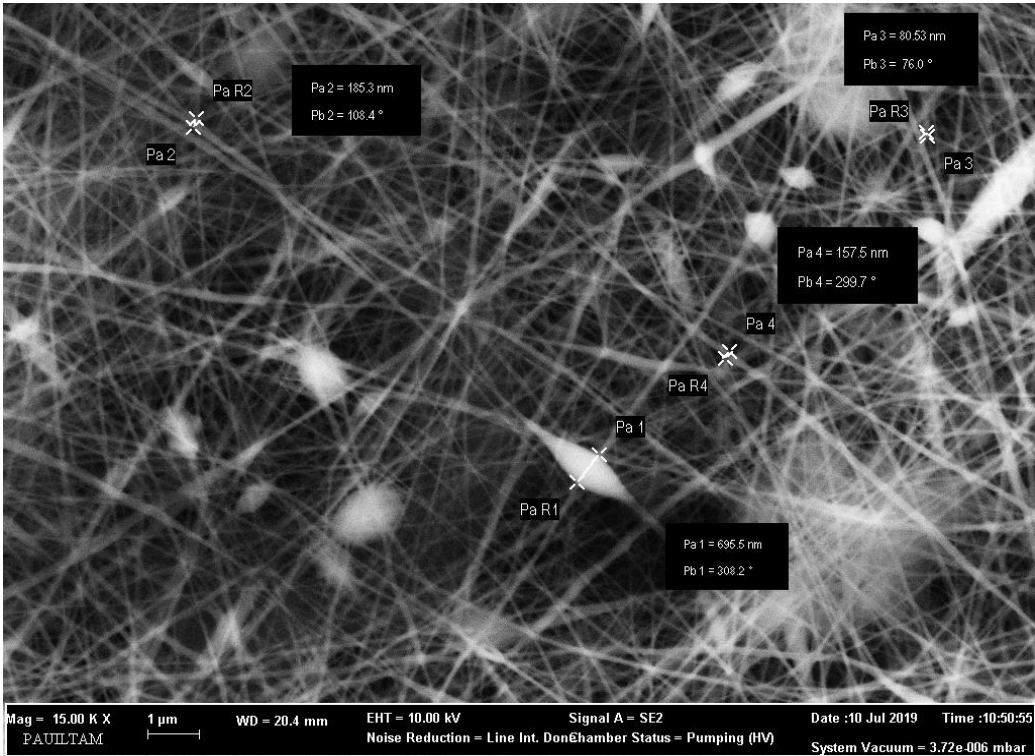
Tablo 5.18: % 14-%2'lik PVA-MMT çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
M1	30	10	0,1	230,2	0,1133	Sonikasyon
M2	30	7,5	0,1	173,9	0,728	Sonikasyon

Şekil 5.32'de sırasıyla M1 ve M2 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Aynı konsantrasyonda daha az nanokilli nanoliflere göre (%14-%1) daha düzensiz, boncuklu bir yapı görülmektedir. Mesafe arttıkça elde edilen nanolif çapıda artmıştır. 30 kV gerilim altında, 7,5 cm mesafede ortalama 173,9 nanometre ve 10 cm mesafede ortalama 230 nanometre çaplarında nanolifler elde edilmiştir.



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (M1)



(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (M2)

Şekil 5.32: Mesafenin etkisi (%14-%2 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)

5.5.7 %16-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

%16 PVA ve %1 MMT nanokil ile hazırlanan çözeltilerden çeşitli parametrelerde nanolif çekilmiştir. Elde edilen numunelerden 4 (dört) tanesi SEM ile görüntülenmiş ve uygulanan voltaj ile mesafenin etkisi analiz edilmiştir. (Tablo 5.19)

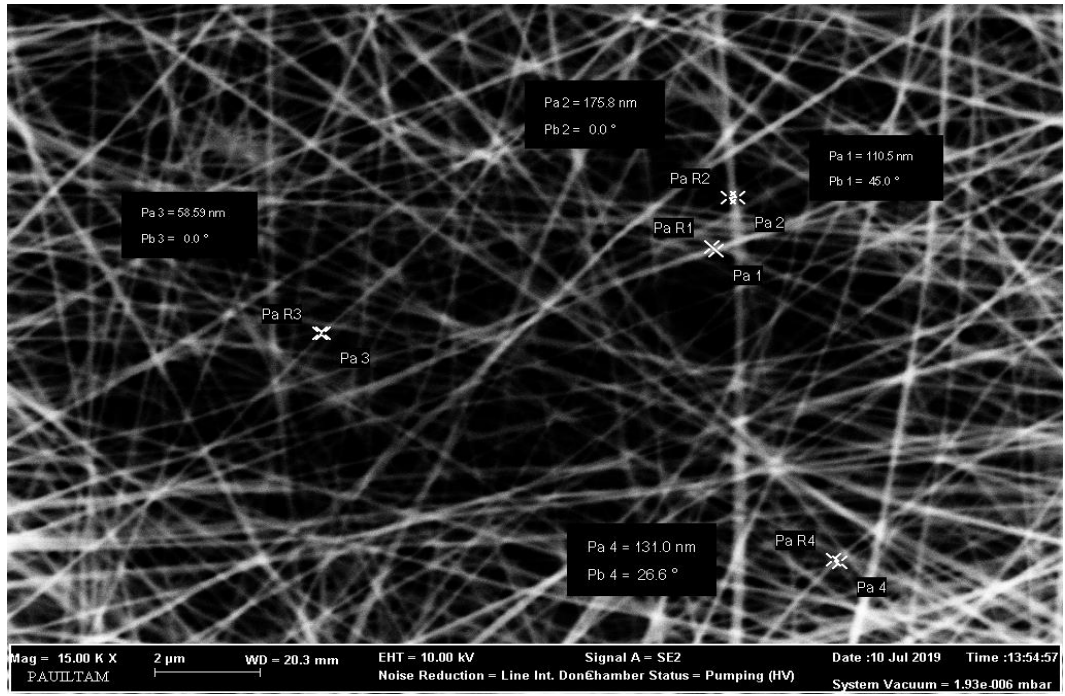
Tablo 5.19: %16-%1'lik PVA-MMT çözeltisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
N1	30	7,5	0,1	166,5	0,671	Sonikasyon
N2	22	7,5	0,1	169,9	0,697	Sonikasyon
N3	30	15	0,1	144,7	0,544	Sonikasyon
N4	30	10	0,1	159,9	0,598	Sonikasyon

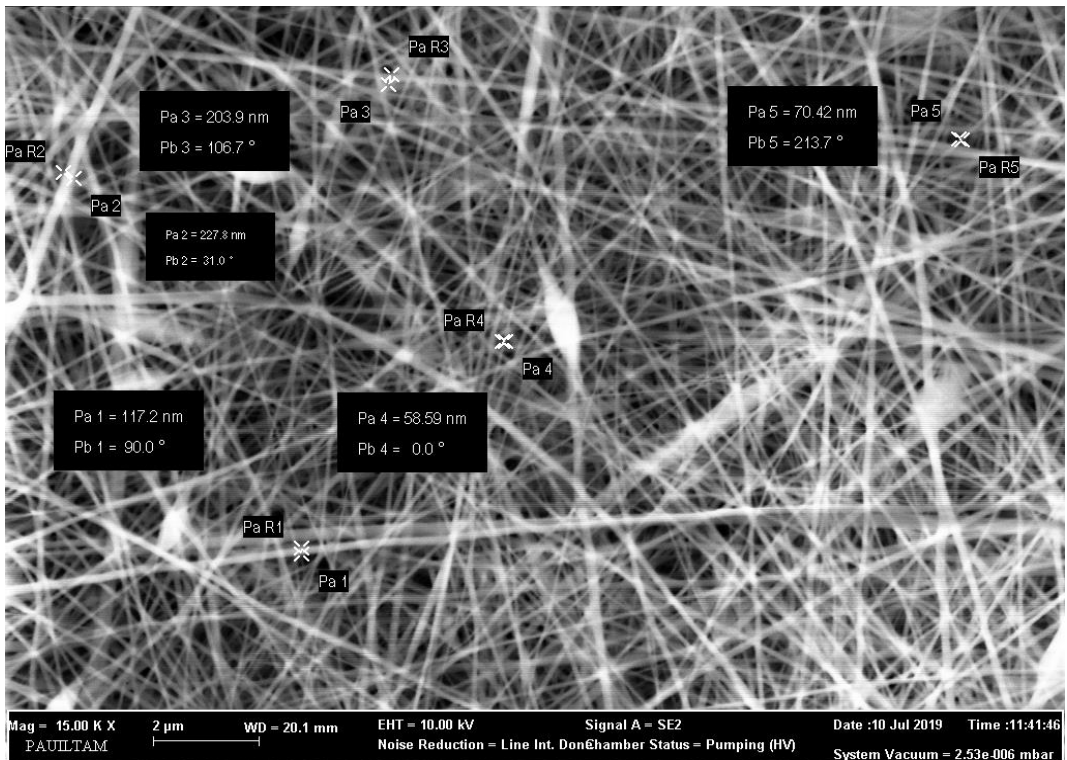
Görüntüler incelendiğinde; 4 şekilden sadece birinde boncuklu yapıya rastlanmıştır. 44 ile 228 nanometre aralığında nanolif çapları ölçülmüştür. Ortalama nanolif çaplarının ise 145 ile 170 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Mesafe 7,5 cm'den 15 cm'ye gelince daha düzgün bir yapı görülmektedir. Voltajın etkisi incelendiğinde; özellikle daha uzun mesafede uygulanan voltaj arttıkça daha düzgün nanolifler elde edilmektedir. Ancak mesafe 7,5 cm iken; daha yüksek voltajda boncuk oluşumu görülmektedir. Bu durumun nedeni; kısa mesafede yüksek voltajın etkisi ile daha hızlı hareket eden jetin, çözücüsünün tamamen buharlaşmadan toplayıcı plakaya ulaşması olarak değerlendirildi.

%16'lık nanokilsiz ve nanokilli PVA nanolifler kıyaslandığında ise; nanokil ilavesi ile nanolif çapının az da olsa arttığı görülmektedir. Şekil 5.33'de sırasıyla N2 ve N1 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Voltaj arttıkça ortalama nanolif çapı ve lif morfolojisi değişmemiştir

Şekil 5.34'te sırasıyla N1, N4 ve N3 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Mesafe arttıkça daha düzgün, nanolif yapısı elde edilmiştir. 7,5 cm mesafede boncuk oluşumu gözlenirken, 15 cm mesafede boncuksuz ideal nanolif yapısı görülmektedir.

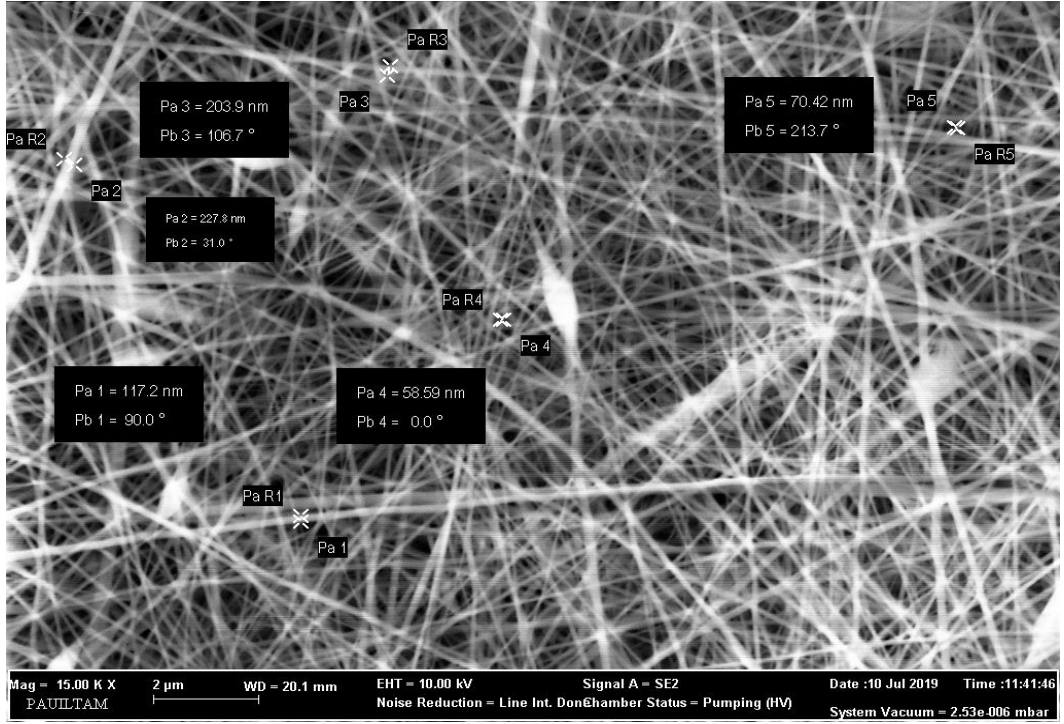


(22 kV) (x15000, 10.00 kV) (N2)

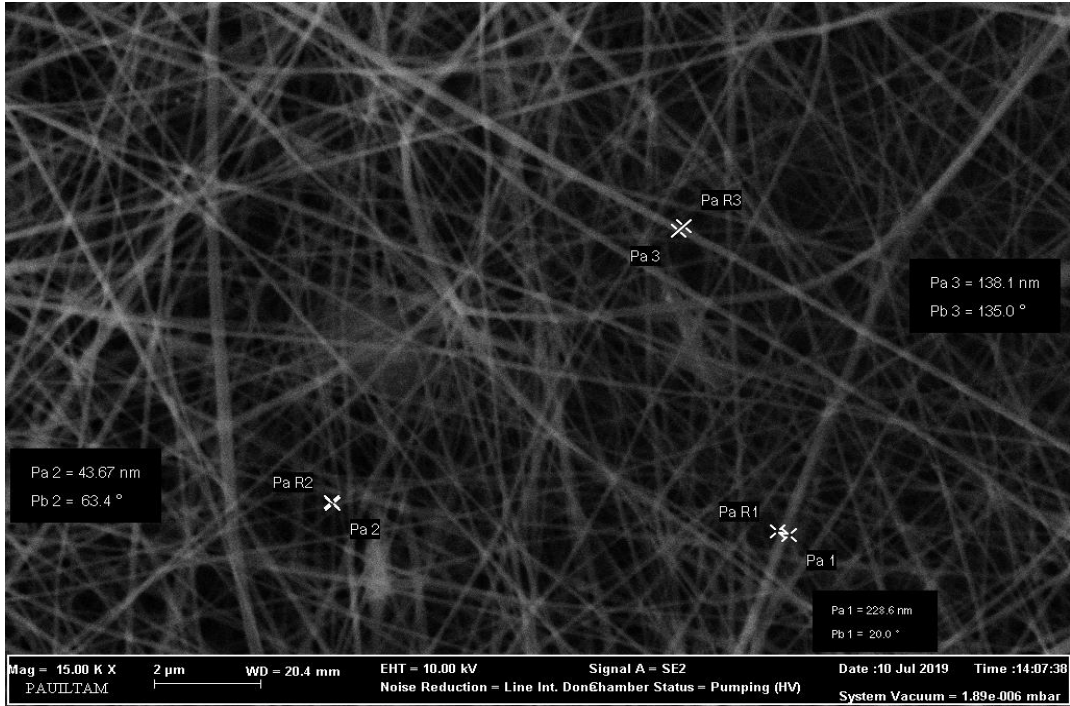


(30 kV) (x15000, 10.00 kV) (N1)

Şekil 5.33: Voltajın etkisi (%16-%1 PVA-MMT, 7,5 cm, 0,1 ml/saat)

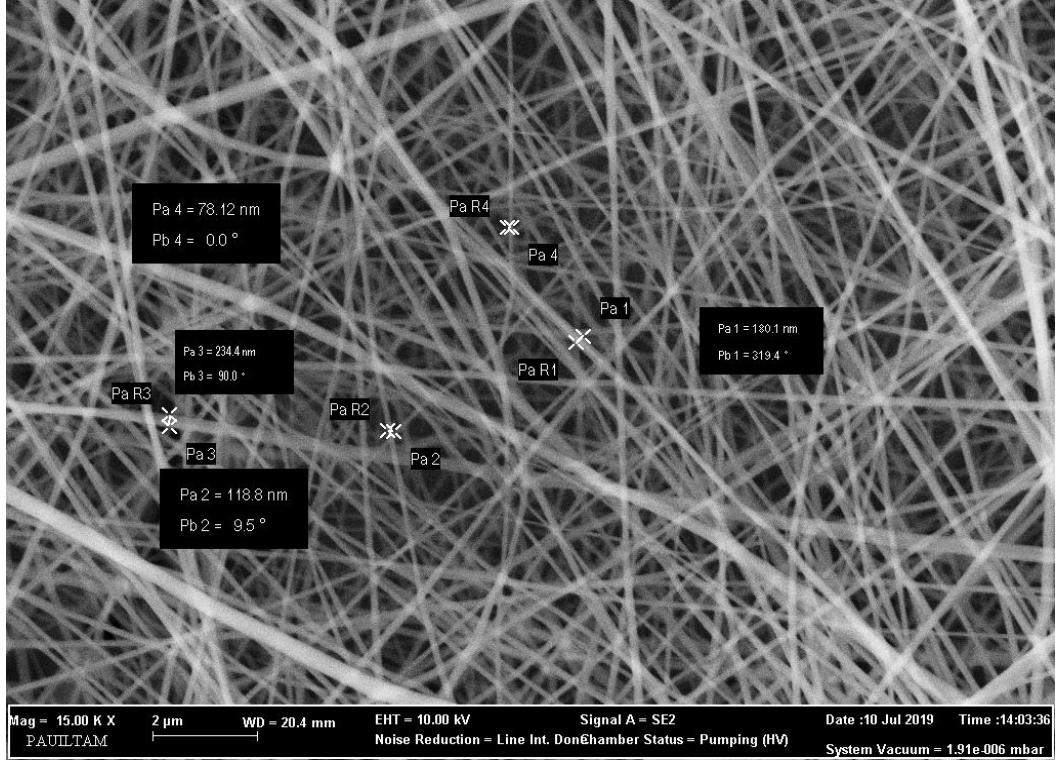


(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (N1)



(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (N4)

Şekil 5.34: Mesafenin etkisi (%16-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)



(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (N3)

Şekil 5.34 (devam): Mesafenin etkisi (%16-%1 PVA-MMT, 30 kV, 0,1 ml/saat)

5.5.8 %18-%1 'lik PVA-MMT Nanolifler

%18 PVA, %1 MMT nanokil ile, ultrasonik karıştırıcı ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanokil katkılı PVA nanolif numunelerinden 5'inin SEM görüntülerine bakılmıştır. Genel olarak boncuksuz yapıda nanokil katkılı nanolif elde edildiği görülmektedir. Lif morfolojisinin mesafe arttıkça daha düzgün olduğu görülmektedir. 7,5, 10 ve 15 cm mesafelerde elde edilen görüntülere göre ideal mesafenin 15 cm olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerde uygulanan voltaj ve mesafe değiştirilerek en ideal nanolif morfolojisi belirlenmeye çalışılmıştır. 31 kV voltaj, 15 cm mesafe ve 0,1 ml/saat akış hızı ile elde edilen nanokil katkılı nanoliflerin daha ideal morfolojiye sahip oldukları belirlendi.

Tablo 5.20'de %18 PVA-%1 MMT nanokil çözeltilerinden çekilen nanoliflerin verileri görülmektedir. Mesafe arttıkça ortalama nanolif çapının azaldığı görülmektedir.

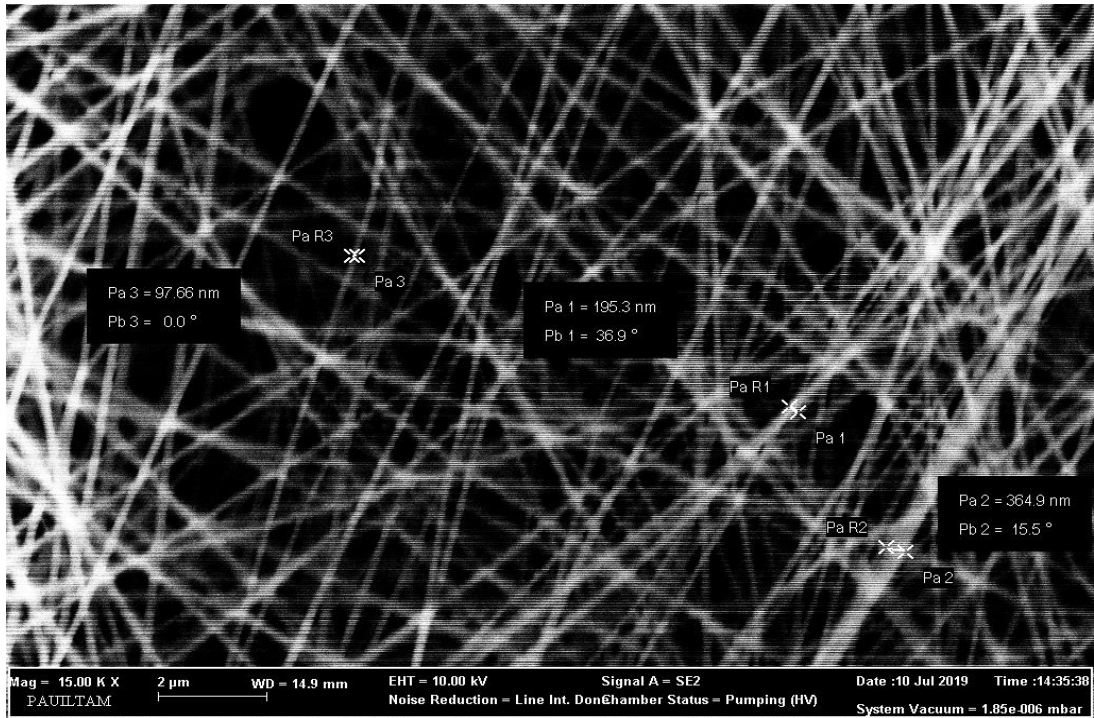
Tablo 5.20: % 18-% 1'lik PVA-MMT çözeltilisinden çekilen nanoliflerin işlem parametreleri

Numune kodu	Uygulanan voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart Sapma	Karıştırma yöntemi
O1	31	15	0,1	163,8	0,408	Sonikasyon
O2	31	10	0,1	191,4	0,813	Sonikasyon
O3	21	7,5	0,1	215,2	0,980	Sonikasyon
O4	25	10	0,1	202,3	0,861	Sonikasyon
O5	25	7,5	0,1	217,2	0,1066	Sonikasyon

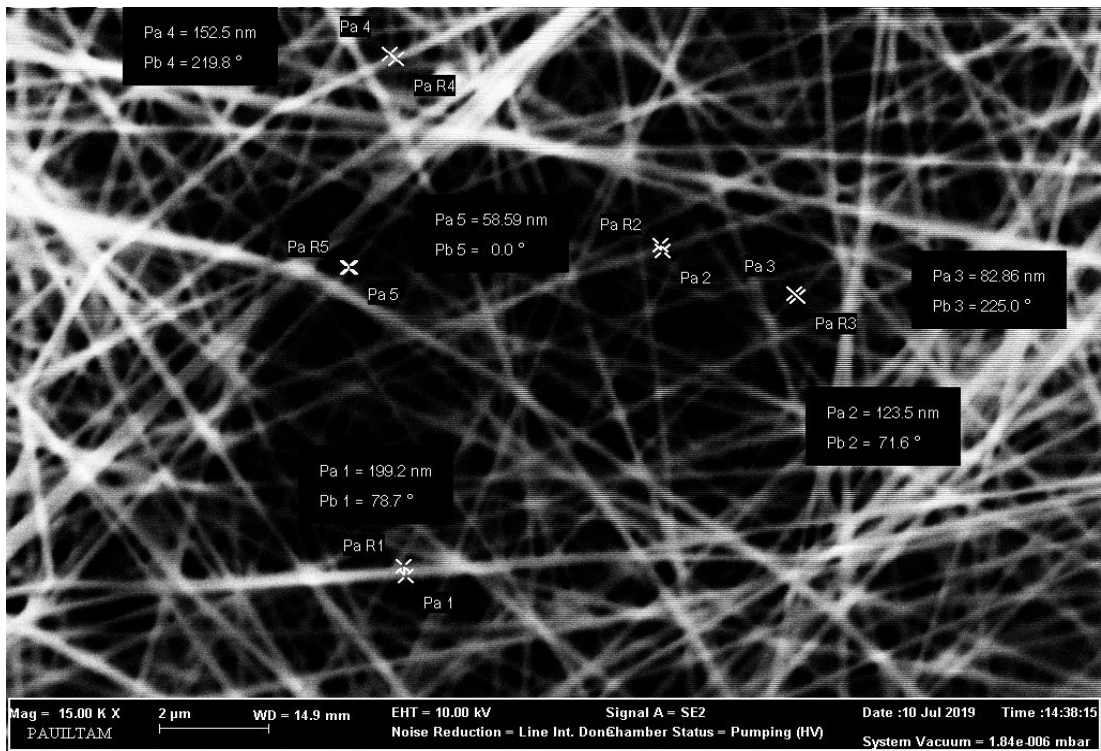
Şekil 5.35'te sırasıyla O3 ve O5 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Uygulanan voltajın morfolojik yapı üzerindeki etkisine baktığımızda; voltaj 21 kV'den 25 kV'ye artırıldığında, nanoliflerin çaplarının voltajdan etkilenmediği görülmektedir.

Şekil 5.36'da sırasıyla O4 ve O2 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. AGörüntüler incelendiğinde uygulanan voltaj 25 kV'tan, 31 kV'a geldiğinde nanoliflerin çaplarının tekrar kalınlaştığı, çap aralığının genişlediği görülmektedir Şekiller incelendiğinde ideal voltaj değerinin 25 kV olduğu görülmektedir.

Şekil 5.37'de sırasıyla O5 ve O4 numunelerinin, Şekil 5.38'de O1 ve O2 numunelerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Farklı mesafelerde çekilen nanoliflerin görüntüsü incelendiğinde; mesafe arttıkça ince, üniform nanoliflerin elde edildiği, ideal mesafenin 15 cm olduğu, bu mesafede daha düzenli nanolif elde edildiği görülmektedir.

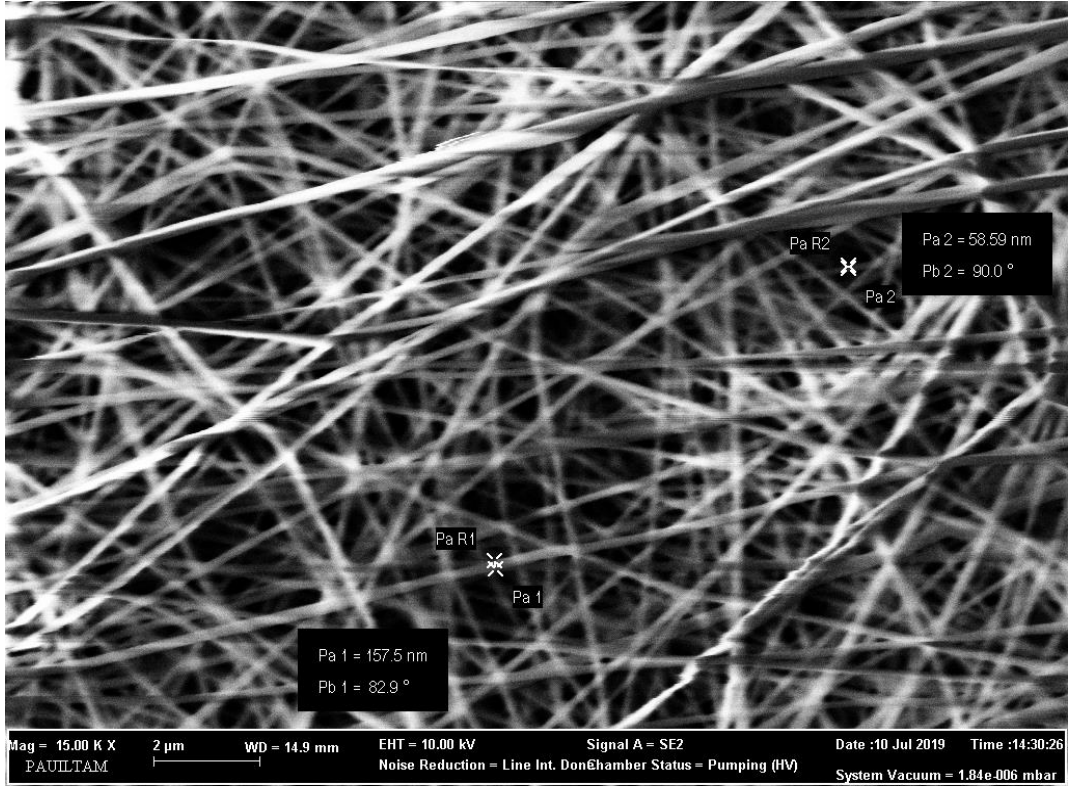


(21 kV) (x15000, 10.00 kV) (O3)

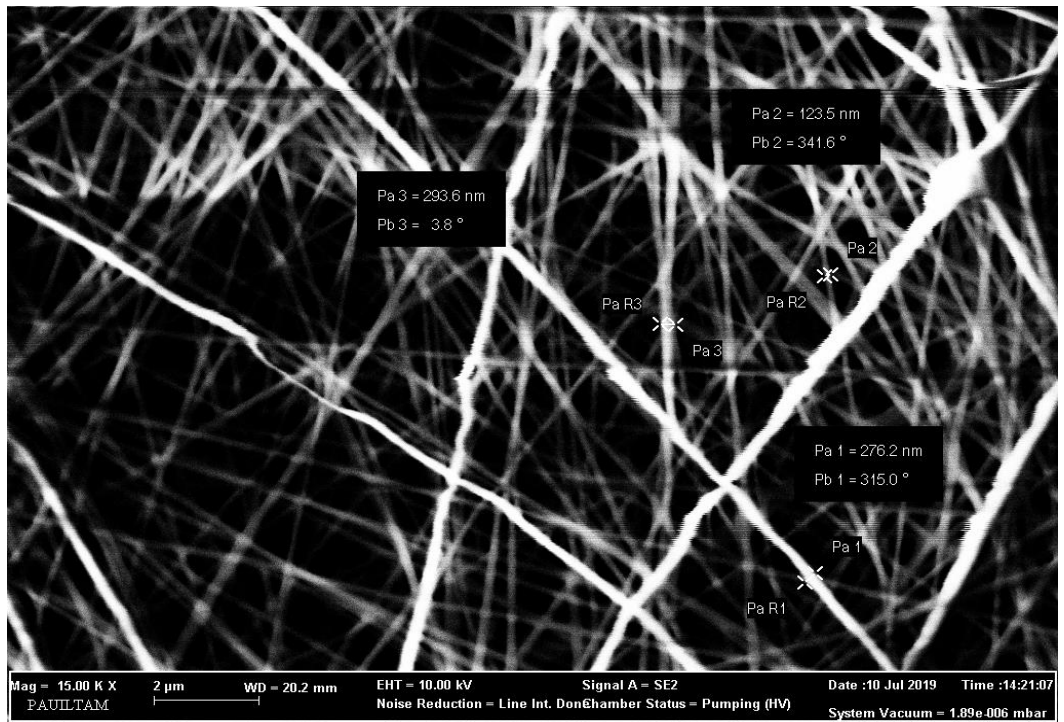


(25 kV) (x15000, 10.00 kV) (O5)

Şekil 5.35: Voltajın etkisi (%18-%1 PVA-MMT, 7,5 cm, 0,1 ml/saat)

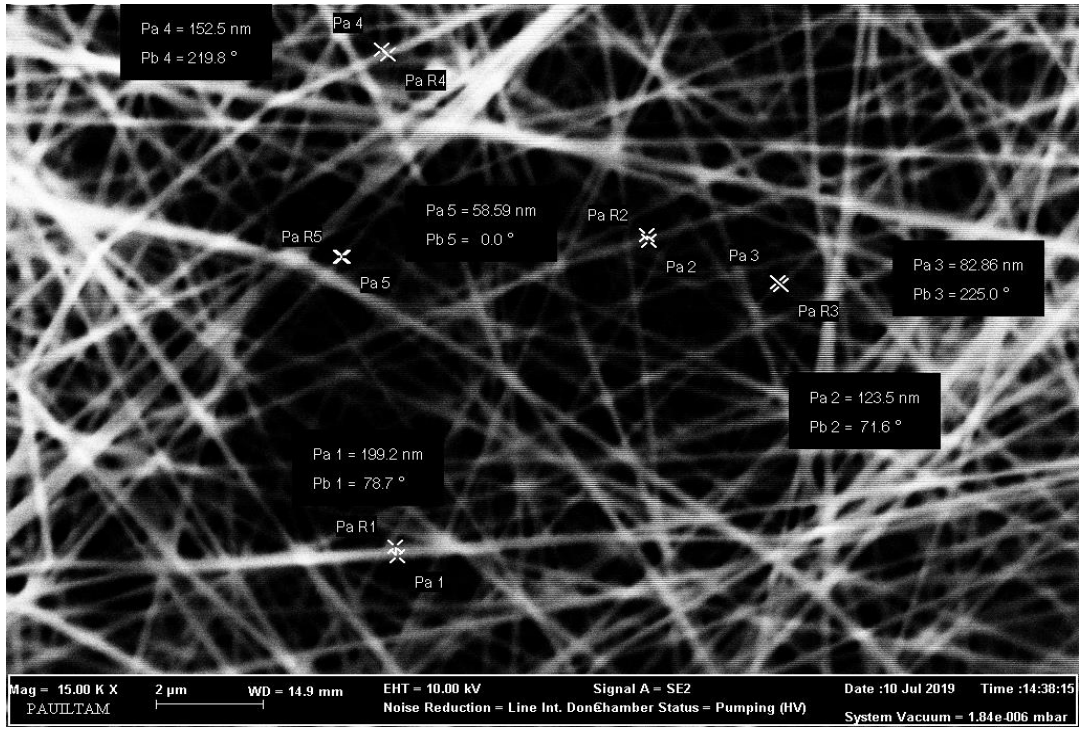


(25 kV) (x15000, 10.00 kV) (O4)

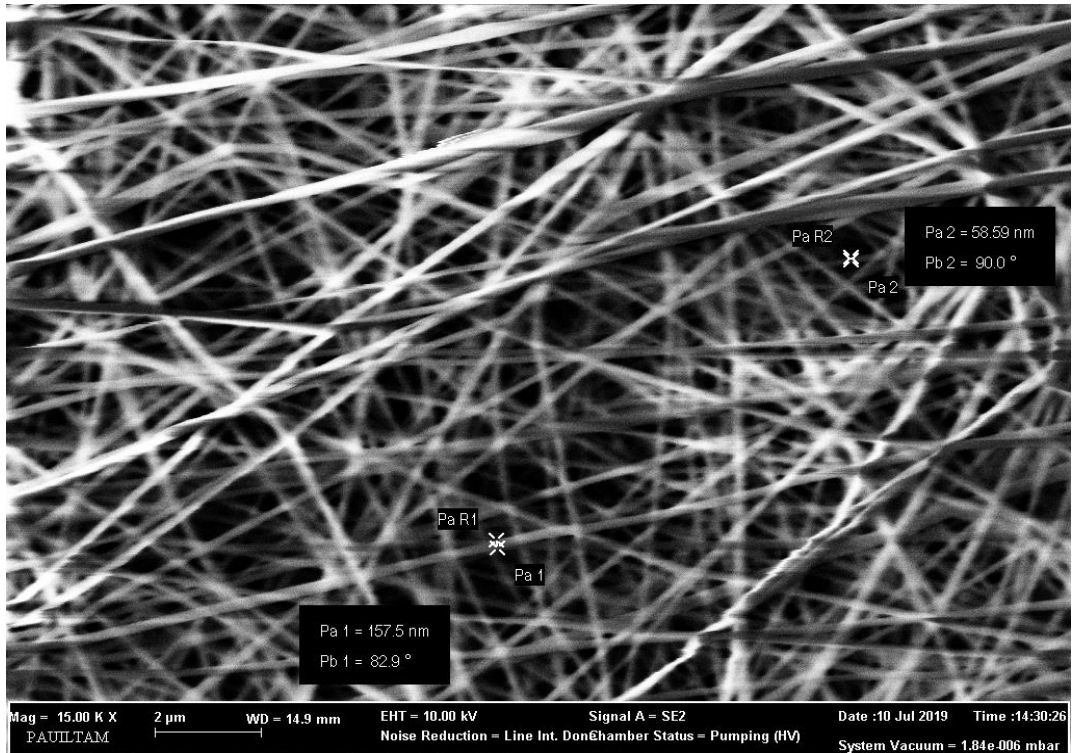


(31 kV) (x15000, 10.00 kV) (O2)

Şekil 5.36: Voltajın etkisi (%18-%1 PVA-MMT, 10 cm, 0,1 ml/saat)

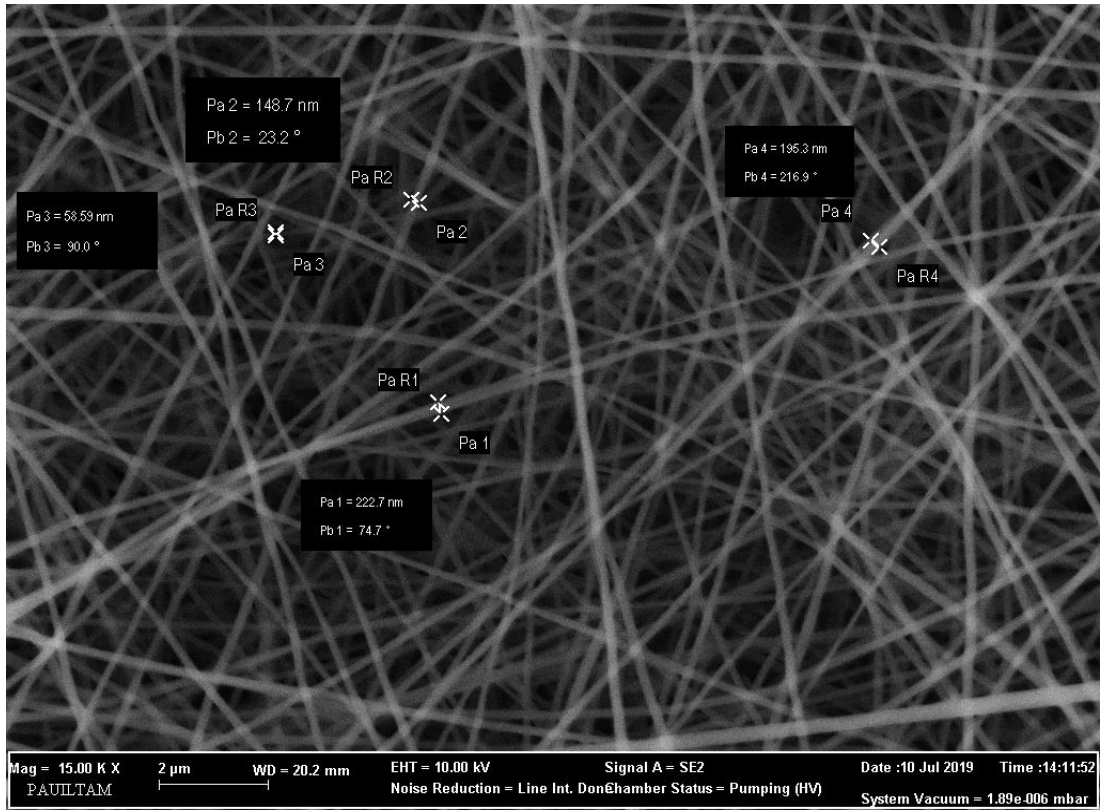


(7,5 cm) (x15000, 10.00 kV) (O5)

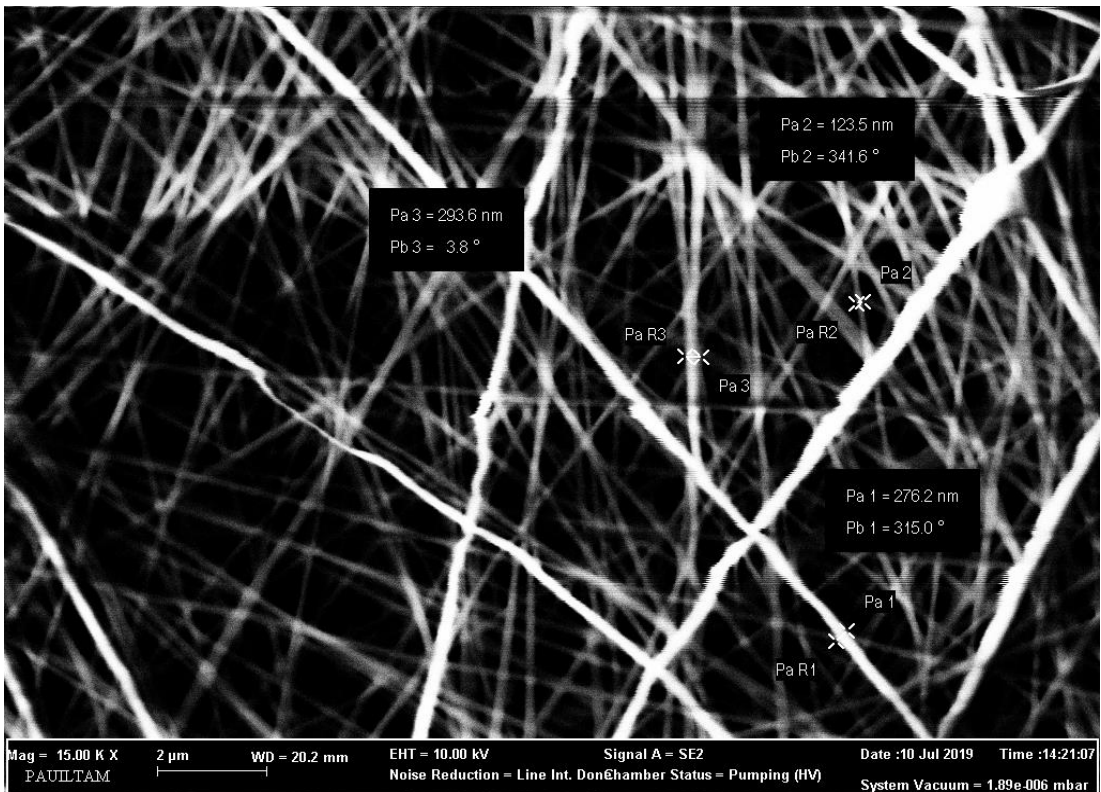


(10 cm) (x15000, 10.00 kV) (O4)

Şekil 5.37: Mesafenin etkisi (%18-%1 PVA-MMT, 25 kV, 0,1 ml/saat)



(15 cm) (x15000, 10.00 kV) (O1)



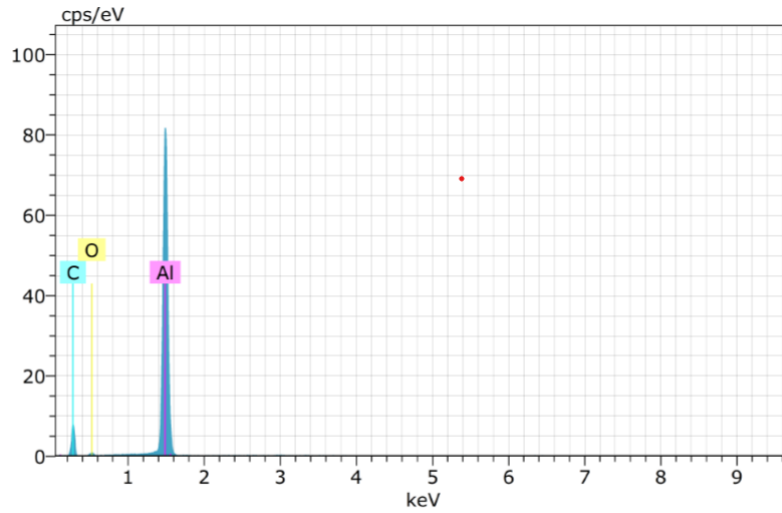
10 cm (x15000, 10.00 kV) (O2)

Şekil 5.38: Mesafenin etkisi (%18-%1 PVA-MMT, 31 kV, 0,1 ml/saat)

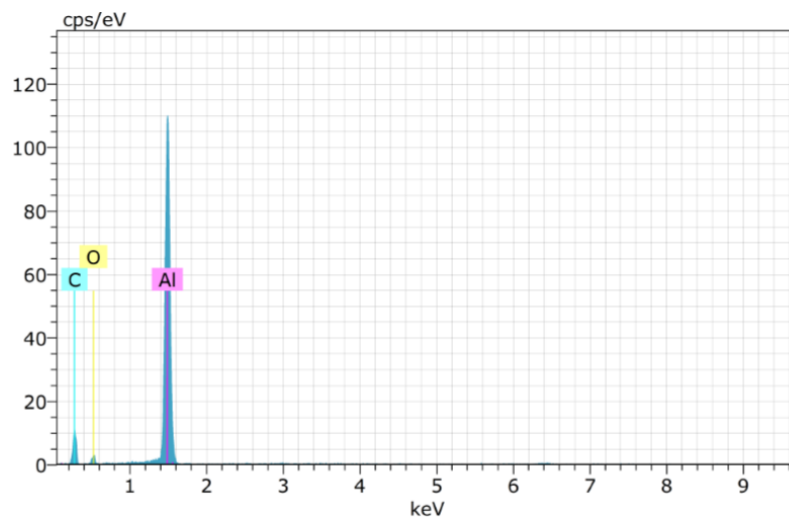
5.6 Nanokilsiz Numunelerin EDX Analizi

EDX analizi FESEM cihazında, SEM görüntüsü alınan numunelere gerçekleştirilmiştir. Numuneler, alüminyum folyo üzerine biriktirilen nanolif ağlar şeklindedir.

Nanokilsiz PVA çözeltisinden çekilerek alüminyum folyo üzerine biriktirilen nanoliflerin EDX analizi sonucu tespit edilen elementler Şekil 5.39a ve 5.39b’de verilmiştir. Görüldüğü gibi nanoliflerin yapısında alüminyum folyodan gelen Al piki haricinde sadece C (karbon) ve O (oksijen) atomları mevcuttur.



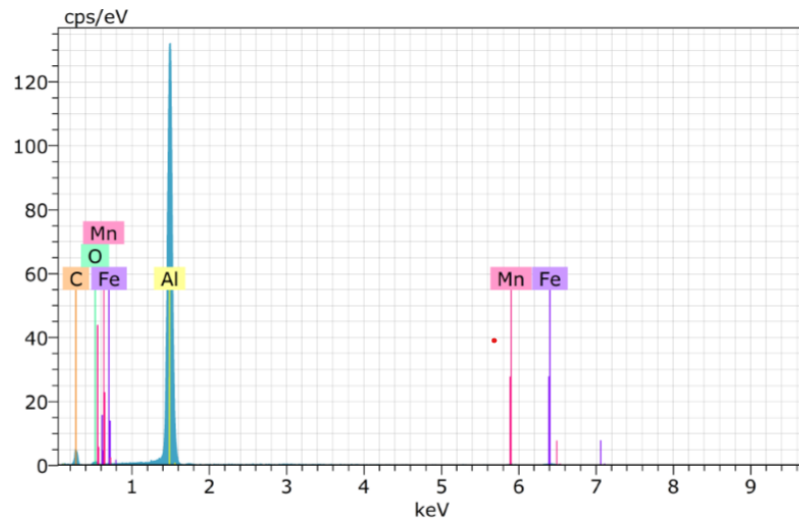
Şekil 5.39a: %18’lik PVA çözeltisinin EDX Analizi



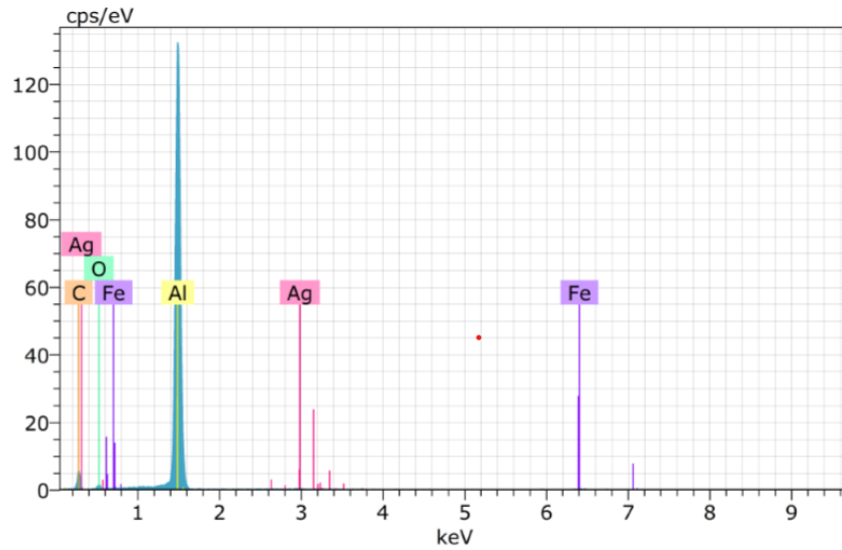
Şekil 5.39b: %18’lik PVA nanoliflerin EDX Analizi

5.7 Nanokilli Numunelerin EDX Analizi

Nanokilli PVA çözeltilisinden çekilerek alüminyum folyo üzerine biriktirilen nanoliflerin EDX analizleri gerçekleştirildi. Şekil 5.40 ve Şekil 5.41’de sırasıyla %18 PVA-%1 MMT ve %18 PVA-%2 MMT nanolif numunelerine ait grafikler verildi. Şekillerde PVA nanoliflerin yapısında saptanan C (karbon) ve O (oksijen) atomları ile beraber Ag (gümüş), Fe (demir) ve Mn (mangan) atomları da mevcuttur. Bu sonuçlar SEM görüntüsü alınan numunelerin yapısında nanokil olduğunu kanıtlamaktadır.



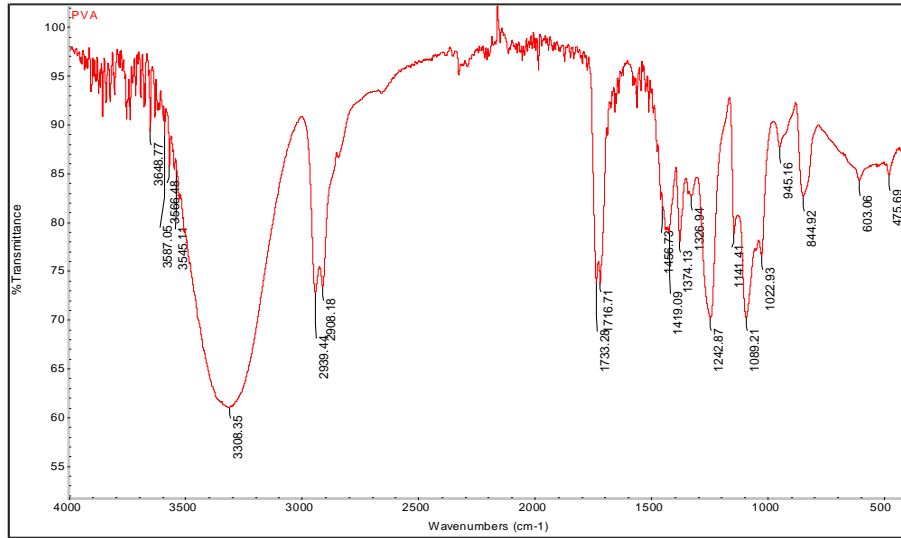
Şekil 5.40: %18-%1’lik PVA-MMT nanoliflerin EDX Analizi



Şekil 5.41: %18-%2’lik PVA-MMT nanoliflerin EDX Analizi

5.8 Nanokilsiz Numunelerin FTIR Analizi

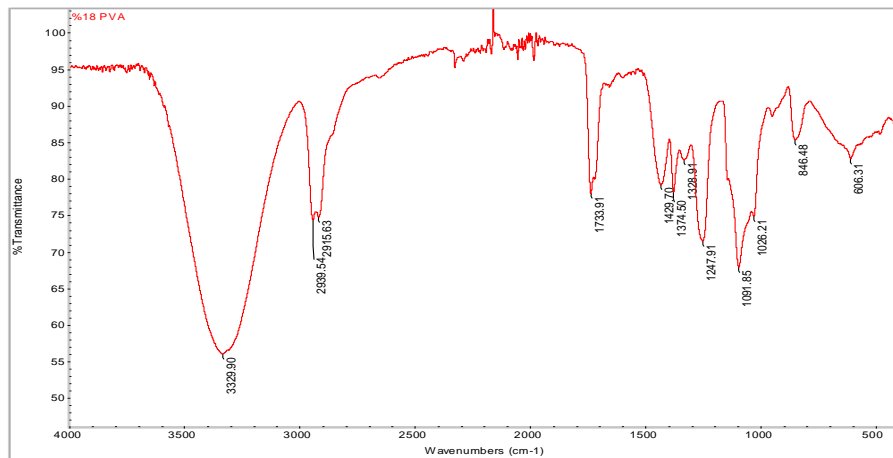
FTIR karakterizasyonu kullanılan malzemelerin ve elde edilen nanoliflerin kimyasal yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için uygulandı. Şekil 5.42’de kullanılan PVA polimerinin analiz sonucu verildi.



Şekil 5.42: PVA polimerinin FTIR analizi

Şekil 5.42’de $3308,35 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen OH gerilmesine bağlı pik ve $2939,44 \text{ cm}^{-1}$ civarı görülen ikili C-H gerilmesine bağlı pik bulunmaktadır.

Şekil 5.43’de ise %18 PVA konsantrasyonunda çözeltiden çekilen PVA nanolifin FTIR analiz sonuçları verilmiştir. 2 şekilde birbirine çok yakın pik değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

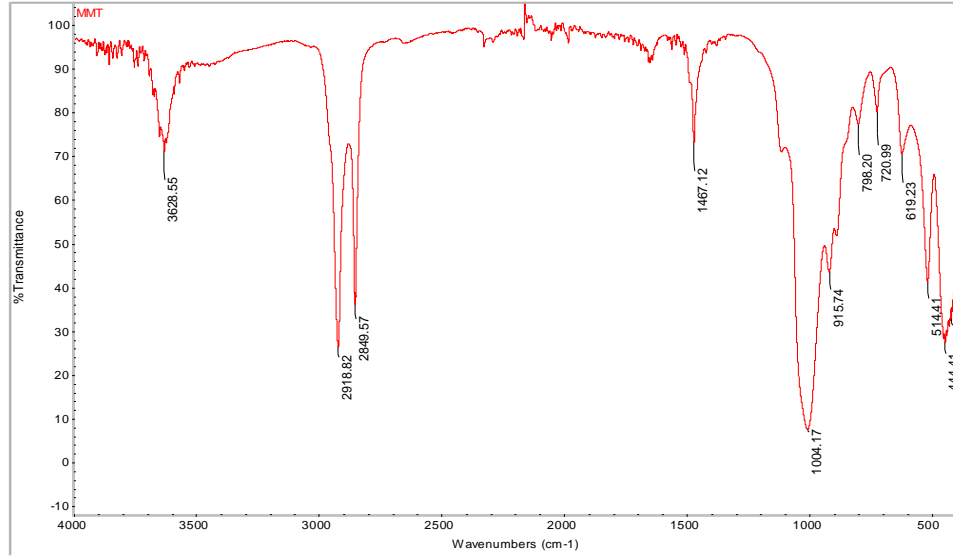


Şekil 5.43: %18 PVA Nanolifinin FTIR analizi

Şekil 5.43’de PVA polimerinde görülen 3300 cm^{-1} civarında görülen ikili pik PVA nanolifinde de ancak daha zayıf olarak görülmektedir. Parmak izi bölgesi pikleri hem Şekil 5.42 hem Şekil 5.43’de aynı dalga boyunda olmasına karşın pikler PVA nanolifinde daha zayıftır. PVA nanoliflerinde piklerin, PVA polimerine göre daha zayıf olma sebebi, üretim sırasında polimer zincirlerinin birbirlerinden ayrılarak daha zayıf yapı oluşturmalarıdır.

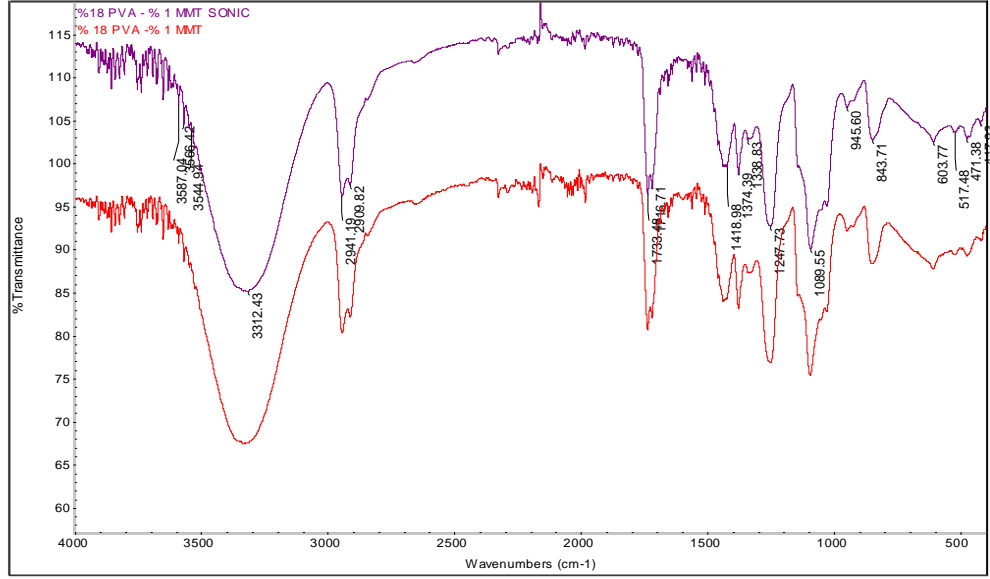
5.9 Nanokilli Numunelerin FTIR Analizi

Montmorillonit nanokilinin FTIR analizi Şekil 5.44’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde pik değerlerinin çok belirgin olduğu, yani kullanılan nanokilin çok saf olduğu görülmektedir. Montmorillonit Cloisite 15A nanokilini modifiye etmek için dimetil dihidrojene tallov kuterner amonyum kullanılmaktadır (Mohamed A.L.A, 2018). Montmorillonit nanokiline ait FTIR analizi; nanokil modifikasyonu sırasında yapıya dahil olan metil grupları dolayısıyla 2900 cm^{-1} civarında C-H gerilmesine ait ikili pik vermektedir.



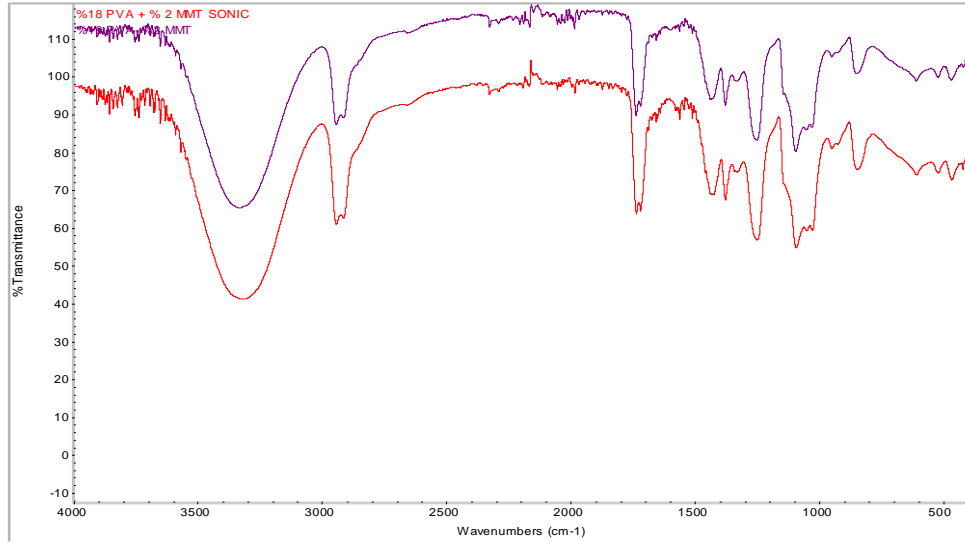
Şekil 5.44: MMT Nanokilinin FTIR analizi

Şekil 5.45’te ise mekanik ve sonik karıştırıcılarla hazırlanmış %18 PVA % 1 MMT nanokili içeren çözeltilerden çekilen nanoliflerin görüntüleri verilmiştir. İki görüntü analiz edildiğinde belirgin bir farklılık olmadığı görülmektedir. Kilden gelen 2900 cm^{-1} pikinin, PVA’dan gelen 2900 cm^{-1} civarı piki ile giriştiği görülmektedir.



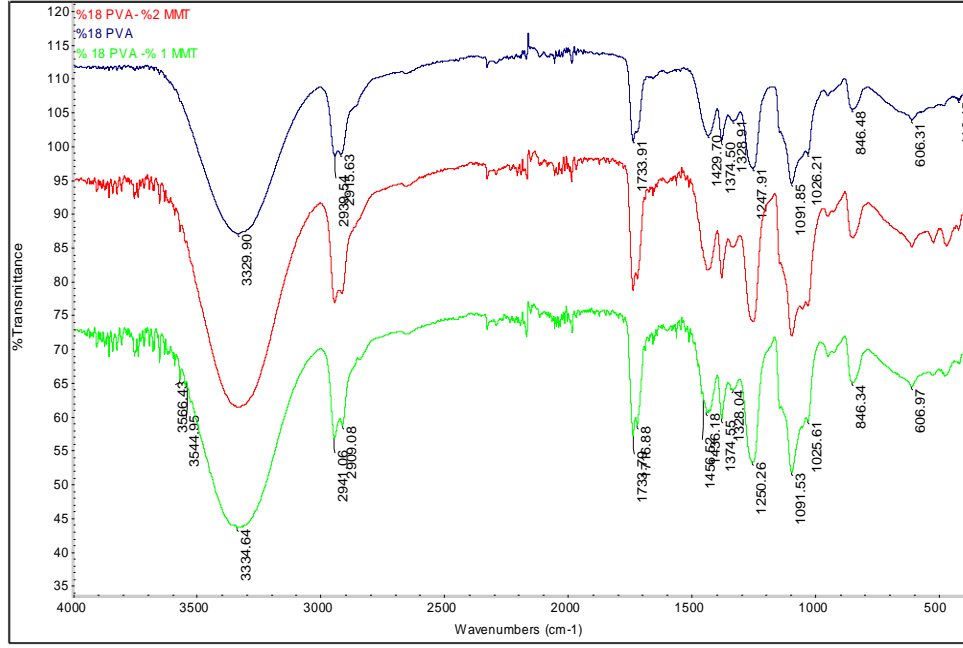
Şekil 5.45: %18-%1 PVA-MMT Nanolifinin FTIR analizi

Şekil 5.46’da ise mekanik ve sonik karıştırıcılarla hazırlanmış %18 PVA % 2 MMT nanokili içeren çözeltiden çekilen nanoliflerin FTIR görüntüleri verilmiştir. İki görüntü de benzer pik değerlerine sahiptir. Kilden gelen 2900 cm^{-1} pikinin, PVA’dan gelen 2900 cm^{-1} civarı piki ile giriştiği görülmektedir.



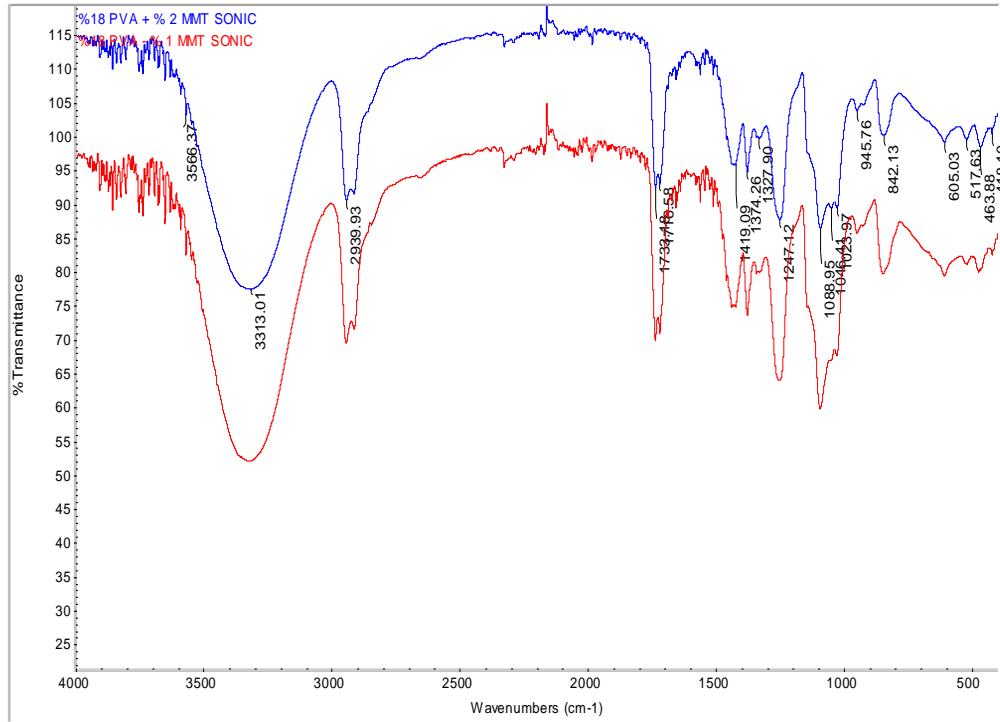
Şekil 5.46: %18-%2 PVA-MMT Nanolifinin FTIR analizi

Şekil 5.47’de ise mekanik karıştırıcı ile karıştırılmış %18 PVA, %18 PVA-%1 MMT ve %18 PVA-%2 MMT nanoliflerinin analiz değerleri karşılaştırılmıştır. Görüntüler içinde belirgin bir farklılık görülmemektedir.



Şekil 5.47: Nanokilli ve nanokilsiz nanoliflerin FTIR analizi

Şekil 5.48'te ise sonikasyon ile karıştırılmış, %18 PVA-%1 MMT ve %18PVA-%2 MMT nanokilinin FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Hem Şekil 5.47'de hen Şekil 5.48'de kilden gelen 2900 cm⁻¹ pikinin, PVA'dan gelen 2900 cm⁻¹ civarı piki ile giriştiği görülmektedir.



Şekil 5.48: Sonikasyon uygulanmış nanokilli nanoliflerin FTIR analizi

5.10 Nanoliflerin Kopma Mukavemetleri

Saf PVA nanolifleri ile nanokil katkılı PVA nanoliflerinin mukavemetlerini karşılaştırmak için, aynı polimer konsantrasyonunda ve aynı işlem parametreleri ile elde edilen nanoliflerin kopma testleri gerçekleştirildi.

Şekil 5.49'da %18 PVA konsantrasyonuna sahip nanokilli ve nanokilsiz çözeltilerden aynı işlem parametreleri ile (25 kV, 10 cm, 0,1 ml/saat, 20 dk) elde edilen nanoliflerle hazırlanan test numuneleri ve test cihazı görülmektedir.



Şekil 5.49: Kopma-Uzama test numuneleri ve test cihazı

Nanoağ şeklinde sık dokunmuş kumaş üzerinde toplanan nanolifler literatür verileri doğrultusunda 6 mm en, 20 mm çene aralığında hazırlandı ve 20 mm/dakika hızla test edildi (Molnar ve diğ. 2012). Numuneler % 57 nem 20,6 C° sıcaklık altında 2 saat kondüsyonlandıktan sonra test işlemi gerçekleştirilmiştir. Balan ve diğ (2015), nanolif ağ kalınlığının çözelti miktarıyla orantılı olduğu gerçeğinden yola çıkarak PVA-kitosan lifine montmorillonit kilini ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında ilave ederek mukavemet testi yapmışlardır.

Tablo 5.21: Nanoliflerin kopma uzama değerleri

Nanolif Numunesi	Karıştırma yöntemi	Kuvvet (N)	Uzama (%)
%18 PVA	mekanik	2,85±0,15	3,8±0,5
%18 PVA- %1 MMT	mekanik	2,0±0,3	8,75±0,8
%18 PVA- %2 MMT	mekanik	2,15±0,3	13,2±1,5
%18 PVA- %3 MMT	mekanik	1,15±0,2	5,22±0,7
%18 PVA- %2 MMT	sonikasyon	2,3±0,2	12,50±1,7

Tablo 5.21’de gerçekleştirilen kuvvet - uzama testinden elde edilen veriler mevcuttur.

Tablo incelendiğinde, nanoliflere nanokil ilavesi ile; kopma mukavemetinin bir miktar azaldığı ancak uzama oranının belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Optimum nanokil ilavesinin ise %2 olduğu anlaşılmaktadır. Sonikasyon ile karıştırılarak hazırlanan (%18 PVA- %2 MMT) çözeltiden elde edilen nanoliflerin ise mekanik karıştırma (%18 PVA- %2 MMT) ile elde edilen nanoliflerden nispeten daha mukavemetli oldukları görülmektedir. Balan ve diğ (2015), PVA-kitosan lifine montmorillonit nanokilini ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında ilave ederek mukavemet testi yapmışlardır. Araştırmacılar %1 nanokil ilavesinde mukavemetin kilsiz nanolife göre arttığını ancak %3 nanokil ilavesiyle mukavemetin %1 nanokil içeren nanoliften düşük olduğunu belirlemişlerdir. Supaphol ve Chuangchote (2008), mekanik karıştırma yöntemiyle ağırlık/hacim oranı %6, 8, 10, 12 ve 14 olan PVA çözeltilerinden nanolif elde ederek sonikasyon uyguladıkları ağırlık/hacim oranı %10 olan çözeltiyle de nanolif üretmişlerdir. Sonikasyon uyguladıkları nanolifte, sonikasyon uygulanmayan %10’luk çözeltiden elde edilen nanolife göre daha yüksek mukavemet elde etmişlerdir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PVA polimeri, modifiye edilmiş organo montmorillonit yapıda bir nanokil olan Cloisite 15A ve çözücü olarak saf su kullanılarak, değişik çözelti konsantrasyonlarında hazırlanan nanokilli ve nanokilsiz çözeltilerden, elektroğirme yöntemi ile farklı işlem parametreleri uygulanarak nanolif üretimi gerçekleştirildi. Kullanılan polimer için optimum konsantrasyon aralığı belirlendi. Daha sonra hazırlanan çeşitli numunelerin SEM görüntüleri alınarak lif çapı dağılımları ve morfolojileri incelendi. Ayrıca kullanılan PVA polimeri için, belirlenen optimum konsantrasyonda nanokilli ve nanokilsiz nanoliflerin EDX ve FTIR analizleri gerçekleştirildi. Bu çalışmanın amacı, optimum işlem ve çözelti veya ortam parametrelerini ortaya koymaktan ziyade, PVA çözeltisinden sürekli nanolif çekimi gerçekleştirildikten sonra aynı çözeltiliye nanokil ilave ederek, aynı işlem parametreleri ile bu yeni killi çözeltiden de nanolif çekimi gerçekleştirilebilmek ve killi ve kilsiz bu numuneleri SEM cihazında büyütürken morfolojik yapılarını analiz etmek, kil tabakalarının polimer zincirleri içerisindeki dağılımını ortaya koymaktır. Ayrıca görüntülenen liflerin ölçümlerinin yapılar nano boyutta olup olmadıklarını ve çap değerlerini, çap dağılımlarını, düzgünlüklerini yorumlamaktır. Nanokil tabakalarının polimer içinde homojen dağılımlarını sağlamak, ekfoliyasyon yapılar elde edebilmek için, optimum PVA konsantrasyonuna sahip nanokilli çözeltileri ultrasonikasyon yöntemi ile hazırlayarak, bu yöntemin nanokil- polimer etkileşimi, silika tabakalarının birbirlerinden ayrılması, polimerlerin bu tabakalar arasına nüfuzu üzerine etkisinin olup olmadığını, var ise nasıl bir rol oynadığı belirlemektir. Bunun için SEM görüntülerinden elde edilen görüntülerle nanokilli ve nanokilsiz çözeltilerden çekilen nanoliflerin ortalama nanolif çapları belirlendi. nanokil ilavesinin ortalama çap değerine etkisi incelendi. Literatür taraması sonucu nanokil takviyeli polimer çözeltilerinden çekilen nanoyüzeylerin görüntüleri analiz edildiğinde nanokil tabakalarının bir arada kaldıkları, polimerin nanokil tabakaların arasına yeterince nüfuz edemediği ve boncuklu bir yapının oluştuğu, istenen homojen nanolifli yapının elde edilemediği verisinden hareket ederek; çözelti hazırlanmasında ultrasonikasyon yönteminden yararlanılmıştır.

Bu amaçla önce çeşitli parametrelerle, farklı konsantrasyonda nanokilsiz ve nanokil katkıli çözeltilerden nanolif çekilerek numuneler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri ölçülerek, çözeltiliye nanokil ilavesinin bu fiziksel özellikler üzerine etkileri ortaya konuldu. Sürekli nanolif eldesi için, uygulanan elektrik alan şiddetinin, çözeltinin yüzey gerilimini ve yer çekimini (aşağıdan yukarı çekim gerçekleştiriliyorsa) yenmesi gerekmektedir. Bununla beraber çözeltinin belirli bir derişime, viskoziteye ve iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Yapılan ölçümlerde moleköl ağırlığı 70000 civarında olan, kısmen hidrolize (%87-89) PVA polimerinden hazırladığımız çözeltilerin bu fiziksel değerlerinin, literatürde PVA ile yapılan araştırmalardaki değerlere oranla düşük olduğu, çözeltinin derişiminin artmasıyla viskozite ve iletkenliğinin de arttığı belirlenerek, %8,10,12'lik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilere ilave olarak %14, %16, %18'lik çözeltiler de hazırlanıp analiz edildi.

Tablo 6.1: PVA polimerinden nanolif çekilebilen konsantrasyon aralığı (Tsai 2003)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	PVA (tamamen hidrolize) Konsantrasyonu
Saf su	80	9000-10000	22-35%
		13000-23000	21-31%
		31000-50000	18-26%
		50000-85000	9-17%
		89000-98000	10-18%
		124000-186000	5-10%

Tablo 6.1'deki literatür verilerine paralel olarak yüksek konsantrasyonlu (%14-%18) çözeltilerden sürekli nanolif elde edilmiştir.

Nanolif çekimlerinde belirlenen parametrelerde sürekli üretimin gerçekleşmesine dikkat edilmiştir. Damlacığın, polimer jeti halini alarak üzeri alüminyum folyo ile kaplanmış toplayıcıda biriken nanoliflerin oluşum aşamaları, düze ucunda damlacıktan Taylor konisi oluşumu ve jet oluşumu fotoğraf ve video çekimleri ile kayıt altına alındı. Şekil 6.1'de damlacıktan jet halinde püskürmesi ve nanolif oluşumu, Şekil 6.2'de de tek ve çift jet oluşumu görülmektedir.

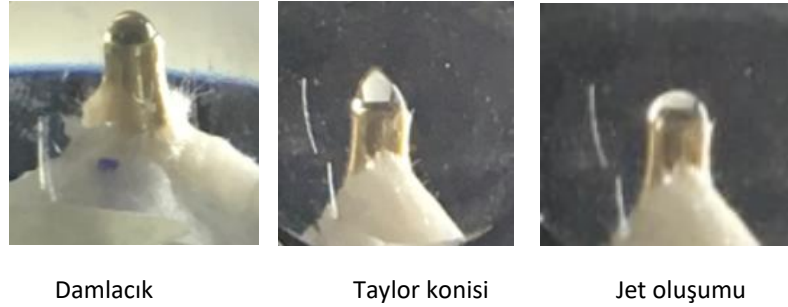


Şekil 6.1: Elektroğirme yöntemi ile nanolif üretimi (damlacıktan nanolif oluşumu)



Şekil 6.2: Damlacıktan tek ve çift jet oluşumu

Şırınga içindeki çözelti besleyici ünite yardımıyla düze ucunda damlacık oluşuncaya kadar sıkıştırılarak, damlacık oluşuktan sonra, voltaj artırılarak, lif çekim işlemi gerçekleştirildi. Damlacık önce taylor konisi şeklini almış, sonra jet oluşmaya başladı. Şekil 6.3’de bu aşamalar görülmektedir.



Şekil 6.3: Jet oluşumu

Elde edilen nanolif numunelerinin SEM görüntüleri İmageJ ve DiameterJ yazılım programları ile analiz edildi, çap dağılımlarını ortaya koyan histogramlar oluşturuldu ve her biri için ayrı ayrı ortalama çap değeri ve standart sapmaları belirlendi.

Hazırlanan çözeltilerin fiziksel özellikleri değerlendirildiğinde;

Tablo 6.2’de görüldüğü üzere, PVA’nın sulu çözeltisinin yüzey gerilimi saf suya göre daha düşüktür. Çözeltinin PVA konsantrasyonu artırıldıkça yüzey gerilimi düşmeye devam etmektedir.

Tablo 6.2: PVA’nın sulu çözeltisinin yüzey gerilim değerleri (Tsai 2003)

Çözelti	Yüzey Gerilimi (mN/m)
Saf Su	72
1 g PVA, 100 g saf su	48,6
2 g PVA, 100 g saf su	46,1
4 g PVA, 100 g saf su	45,4
8 g PVA, 100 g saf su	44,6

Gerçekleştirilen yüzey gerilim ölçümlerine göre, PVA derişimi ağırlıkça %16 PVA’ya kadar arttıkça yüzey gerilimi azalırken; ağırlıkça %18 PVA çözeltisinde ağırlıkça %16 PVA’ya göre bir miktar artış gözlense de nanokilsiz PVA çözeltilerinin hepsinin yüzey gerilim değerinin saf suyun yüzey geriliminden daha

düşük olduğu ve bu çözeltilerle elektroegirme işleminde yüzey gerilimini yenme probleminin daha az olacağı görülmektedir (Şirin ve diğ. 2013, Panda ve diğ. 2011). Bhattacharya ve Ray (2004), PVA çözeltilerine artan miktarda NaCl tuzu çözeltisi ilave ederek yüzey gerilimlerini ölçtüklerinde 10 ml'ye kadar NaCl çözeltisi ilavesinin yüzey gerilimini düşürdüğünü, 10 ml'den daha fazla NaCl çözeltisi ilavesinin ise yüzey gerilimini arttırdığını belirlemişlerdir. Yüzey geriliminde düşüşten sonra artışın sebebi olarak çözeltide NaCl tuzunun suyun polimer zincirleri arasındaki dağılımını bozmasına bağlamışlardır.

Nanokilli çözeltilerde ölçülen yüzey gerilim değerleri nanokilsiz çözeltilerin yüzey gerilimleri ile kıyaslandığında, kil ilavesinin ağırlıkça %14 konsantrasyona kadar yüzey gerilimini düşürdüğü; ancak ağırlıkça %14, %16 ve %18 konsantrasyonlu çözeltilerde kil ilavesinin yüzey gerilimini artırdığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi, PVA konsantrasyonu arttıkça ilave edilen kilin çözelti içinde homojen karışması zorlaştığı için yüzey geriliminin artışı olarak değerlendirilmektedir. Nanokilli PVA çözeltilerinin hepsinin yüzey gerilim değerinin saf suyun yüzey geriliminden daha düşük olduğu ve bu çözeltilerle elektroegirme işleminde yüzey gerilimini yenme probleminin daha az olacağı görülmektedir.

Konsantrasyonu düşük çözeltilerin viskozitelerinin de düşük olduğu gözlemlendi, konsantrasyonun artması ile viskozitenin de arttığı görüldü. Çözeltiye nanokil ilavesinin; çözeltinin derişimine bağlı olarak viskozite artışına etki ettiği görülmektedir. Genel olarak nanokilli çözeltilerin PVA konsantrasyonu arttıkça, viskozitelerinin de arttığı görülmektedir. Aynı PVA konsantrasyonunda nanokil miktarının artmasının ise viskozite değerini çok az artırıcı bir etkisi olduğu görülmektedir.

Hazırlanan çözeltilerde herhangi bir iyon, yüzey aktif madde vb. kullanılmadığı için, iletkenliklerinin çok yüksek olmadığı, çözeltiye nanokil ilavesi ile arttığı ve sürekli lif eldesi için yeterli değerde olduğu tespit edildi. Nanokilsiz çözeltilerde PVA derişimi arttıkça iletkenlik artmaktadır. PVA'nın sulu çözeltisine nanokil ilavesi, yeni çözeltinin iletkenliğini artırmaktadır.

Nanolif çekiminde uygulanan işlem parametrelerinin etkisi incelendiğinde;

Literatürde, akış hızının etkisi değişken olmakla beraber, çözücünün buharlaşması daha kolay olacağından düşük akış hızı genelde tercih edilmektedir (Şirin ve diğ. 2013). Bu çalışmada kuru halde nanoyüzeyin oluşması için belirlenen akış hızının yeterli olduğu, artırıldıkça lif çapını belirgin bir şekilde etkilemediği görülmektedir.

Nanokil ilavesinin elde edilen nanoliflere etkisi incelendiğinde; nanokilli nanoliflerin ortalama nanolif çapları nanokilsiz olanlara oranla daha yüksek olduğu belirlendi.

Çekim esnasında gözlemlere dayanarak nanokilli çözeltinin jet oluşumundan sonra daha kararlı davrandığı ve daha küçük bir çapta nanoyüzeyin oluştuğu gözlenmiş, bu durumun çözeltilerin iletkenlik değerleri göz önüne alındığında, nanokilli çözeltilerin daha iletken olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elektroegirme işlemi sırasında montmorillonit nanokili içeren PVA çözeltisinden nanolif çekimi için gerekli voltaj değerinin nanokilsiz çözeltilere göre daha yüksek olduğu (28-32 kV) tespit edilmiştir. Bu durumun nanokil ilavesinin çözeltinin yüzey gerilimi artırmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Nanokil katkılı nanoliflerin elde edildiği, PVA konsantrasyonu arttıkça nanokil tabakalarının polimer çözeltisi içinde dağıldığı ve boncuksuz lifsi bir yapının elde edildiği belirlenmiştir. Aynı PVA konsantrasyonunda ilave edilen nanokil miktarı artırıldığında ise; silika tabakalarının polimer çözeltisiyle homojen karışmadığı, bunun sonucu olarak boncuklu yapılar oluştuğu görüldü.

SEM görüntülerinde elde edilen boncuksuz yapının içinde nanokil varlığı, FTIR ve EDX analizleri ile tespit edildi.

Ultrasonikasyon uygulamasının etkisi incelendiğinde, ultrasonikasyon işlemi ile mekanik karıştırma işlemi arasındaki temel fark çözeltinin sıcaklığıdır. Sonikasyon işleminde çözelti sıcaklığının 50 C°'yi geçmemesi sağlanırken, bu nedenle uzun süreli kesiksiz bir karıştırma yapılamadı.

Her iki karıştırma yönteminde de nanokilli çözelti hazırlandıktan belli bir süre sonra (yaklaşık 24 saat) nanokilin çökeldiği tespit edildi, tekrar karıştırılıp homojen

halini aldığı belirlendi. Bu açıdan her iki yöntemde de farklılık görülmedi. Dolayısıyla çözelti hazırlandıktan sonra bir gün içinde nanolif çekimleri gerçekleştirilmelidir.

%14-%18 PVA konsantrasyonuna sahip çözeltilere nanokil ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin SEM analizlerine göre; ultrasonik karıştırma yönteminin, nanokil yapısındaki silika tabakalarının polimer içinde dağılmasında ve boncuksuz nanolifli yapıların elde edilmesinde daha etkin bir karıştırma yöntemi olduğu değerlendirilmektedir. Supaphol ve Chuangchote (2008), sonikasyon uyguladıkları nanolifte, sonikasyon uygulanmayan mekanik karıştırılan %10'luk çözeltiden elde edilen nanolife göre daha yüksek mukavemet elde etmişlerdir.

Kopma mukavemeti testi sonucunda, PVA'nın sulu çözeltisine nanokil ilavesinin elde edilen nanoliflere nanokil ilavesi ile; kopma mukavemetinin bir miktar azaldığı ancak uzama oranının belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Optimum nanokil ilavesinin ise %2 olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde, Balan ve diğ (2015) PVA-kitosan lifine montmorillonit kilini ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında ilave ederek mukavemet testi yapmışlardır. Araştırmacılar %1 nanokil ilavesinde mukavemetin kilsiz nanolife göre arttığını ancak %3 nanokil ilavesiyle mukavemetin %1 nanokil içeren nanoliften düşük olduğunu belirlemişlerdir.

FTIR analizi sonuçları incelendiğinde ise; karıştırma yönteminin, çözeltinin iç yapısını değiştirmedeği görülmektedir. Nanokil içeren PVA nanoliflerde, kilden gelen 2900 cm^{-1} pikinin, PVA'dan gelen 2900 cm^{-1} civarı piki ile giriştiği görülmektedir.

Genel olarak ortalama lif çapı; PVA konsantrasyonu arttıkça, 160 nanometreden 220 nanometreye çıkan, ultra ince lifler elde edilmiştir. Nanokilli nanoliflerde ise; ortalama nanolif çapı az da olsa artmıştır.

Kullanılan PVA'nın molekül ağırlığının düşük olması ve kısmen hidrolize olmasının nanolif çekimini zorlaştırdığı tespit edilmiştir. Nanokil ilavesinin, çözeltinin iletkenliğini ve akışkanlığını artırdığı belirlendi.

Elektroeğirme işlemi sırasında sürekli üretim için dışarıdan işlem esnasında, mesafe değiştirilebildiği gibi, akış hızını da değiştirebilmemiz gerekmektedir.

Elektroğirilmiş nanolif çekmek için kullanılacak polimerin konsantrasyon değeri belirlenirken; polimerin hidroliz oranı ve molekül ağırlığı göz önüne alınmalıdır.

Genel olarak ultrasonikasyon yöntemi ile hazırlanan yüksek konsantrasyonlu PVA çözeltisinden çekilen nanokil katkılı nanoliflerin boncuklanma olmadan, düzenli lif formunda elde edilebildiği ortaya konuldu.

Böylece endüstride birçok alanda kullanım alanı olan, bazı mekanik özellikleri gelişime açık olan PVA polimerinin; nanokil vb. takviye malzemeler ile nanokompozit benzeri yapılar oluşturularak; kullanım alanının genişlemesi, katma değeri daha yüksek alanlarda da kullanımının yaygınlaşması beklenmektedir.

7. KAYNAKLAR

Ali, M.H.M., Kahder M. M., Al-Saad, K. A. and Al-Meer, “Properties of nanoclay PVA composites materials”, *QScience Connect* 1, (2013).

Andrady, A. L., “Science and technology of polymer nanofibers”, USA: John Wiley and Sons, ISBN:978-0-471-79059-4, (2008).

“Application charts for nanoclays, graphene and nanocoatings [online]”, (1.6.2019), <https://www.nanowerk.com/news/newsid=23444.php>, (2011).

Arğalı, E., “Elektrospin yönteminde çevresel parametrelerin nanolif özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziantep Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Gaziantep, (2016).

Arpacı, D, K., “Polistiren/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2014).

Bahattacharya, A., and Kay, P., “Studies on Surface Tension of Poly(Vinyl Alcohol): Effect of Concentration, Temperature, and Addition of Chaotropic Agents”, *Wiley InterScience*, 122-130, (2003).

Burger, C., Benjamin S.H. and Benjamin C., “Nanofibrous Materials and Their Applications”, *Annual Review of Materials Research*, 36, 333-368, (2006).

Canbaz, E. F. ve Güngör, N., “Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu”, *İtü dergisi/c fen bilimleri*, 7(1), 45-53, (2009).

Canbolat, M. F., “Functional Electrospun Nanofibers for Biocatalysis and Tissue Engineering”, Ph.D Thesis, *North Carolina State University*. North Carolina (2011).

Celep, Ş., “Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2007).

Celep, Ş. ve Koç, E., “Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları” *Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17(7), 43-47, (2008).

Çakmak, S. “Nanobülten”, *Nanoteknoloji ve Nanotıp bilim dergisi*, Mayıs, 33-45, (2011).

Çalıklı, A., “Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu”, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, Ankara, (2008).

Çallıoğlu, F. C. ve Jirsak, O., “Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Poliüretan Nano Lif Üretiminde Polimer ve Tuz Konsantrasyonunun Lif Özelliklerine Etkisi”, *Tekstil ve Mühendis*, 20(90), 1-16, (2013).

Çiftçi, Ş., Özek, S., Aksoy, S. A., Aksoy, K. ve Göde, F., “Nanokil Katkılı PVA / Kitosan Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu” *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 10 (1), 118-128, (2015).

Dayma, N., and Satapathy B.K., “Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites”, *Materials and Design*, 33, 510-522, (2012).

Ding, B., Kim, H.Y.; Lee, S.C., Shao, C.L., Lee, D.R., Park, S.J., Kwag, G.B., and Choi, K.J., “Polymer Physics”, *Journal of Polymer Science, Part B*, 40, 1261-1268, (2002).

Düzyer, Ş., “Nanoliflerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Bursa, (2009).

Fong, H., Liu, W., Wang, C.S., and Vaia, R.A., “Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite” *Polymer* 2002, 43, 775-780.

Formhals, A., “Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads”, *US Patent*. 1975,504, (1934).

Gemci, R., Yener, F. ve Solak, H., “Uygulanan Voltaj Değeri İle Pvb Nanolif Çapı Arasındaki İlişki”, *KSU Mühendislik Dergisi*, 14(1), (2011).

Gong, F, L., Feng, M., Zhao, C. and Zhang, S., “Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montnorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 84(2), 289-294, (2004).

Gotoh, K., and Harayama K., ‘Application of ultrasound to textiles washing in aqueous solutions’, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 747-753, (2013).

Greiner, A. and Wendorff, J.H., “Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers”, *Angewandte Chemie*, 46, 5670-5703 (2007).

Grim, R. E., “Clay mineralogy”, *Mc Graw Hill Company*, New York, 597-603 (1968).

Grossmann, J. “New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers”, *SüdChemie AG Moosburg, Almanya* (2004).

Gümüş, T., “Elektrospinning Yöntemiyle Polimerik Nanolif Membran Tasarımı ve Endüstriyel Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2009).

Güvenç, B, Z., “Nanobilim, Nanomühendislik ve Nanoteknolojinin Etkilemeyeceği Bir Alan Bulunabilir mi? Bu Teknolojiyi Kaçırırsak Ne Olur?”, *Gündem Dergisi*, 27 (2007).

Hatipoğlu, B., “Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers using Atomic force Microscopy (AFM)” Ms.D Thesis, *North Carolina State University*, 15-17 (2006).

He, L., Xia, G., Sun, J., Zhao, Q., Song, R., and Ma, Z., “Unzipped multiwalled carbon nanotubes-incorporated poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced interface and piezoelectric β phase”, *Journal of Colloid and Interface Science* , 393, 97-103, (2013).

Heidarian, M., Shishesaz, M.R., Kassiriha, S.M. and Nematollahi, M., “Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process”, *Progress in Organic Coatings*, 68, 180–188, (2010).

Heydary, H. A., Karamianb, E., Poorazizic, E., Khandand, A. and Heydaripoure, J., “A Novel Nano-Fiber of Iranian Gum Tragacanth-Polyvinyl Alcohol/Nanoclay Composite for Wound Healing Applications”, *Procedia Materials Science*, 11, 176 – 182, (2015).

Hongu. T., Phillips, G., and Takigami, M., “New Millennium Fibers”, *Woodhead Publishing in Textile*. (2005).

Islam, S., Yeum, J. H and Das, A. K., “Effect of Pullulan/poly (vinyl alcohol) blend system on the Montmorillonite structure with property characterization of electrospun pullulan/poly (vinyl alcohol) / montmorillonite nanofibers”, *Journal of Colloid and Interface Science* 368, 273-281, (2012).

Islam, S., Rahaman, S., and Yeum J. H., “Electrospun novel super-absorbent based on polysaccharide–polyvinyl alcohol–montmorillonite clay nanocomposites”, *Carbohydrate Polymers* 115, 69–77, (2015).

İpek, M., “Elektrostatik nanolif çekim yöntemine yönelik olarak farklı geometri ve özellikte toplayıcı plakaların geliştirilmesi ve kullanılan toplayıcı plakaların nanolif morfolojisi üzerine etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2016).

İkiz, Y., “Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(3), 363-369 (2009).

Jahangiri S., “Elektro Lif Çekim Parametrelerinin Poliüretan nanolif çapı ve lif morfolojisi üzerine etkisinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2013).

Kaboorani, A., Riedl, B. and Blanchet, P., “Ultrasonication Technique: A Method for Dispersing Nanoclay in Wood Adhesives”, *Journal of Nanomaterials*, (2013).

Kaştan, A., Yalçın, Y., Ünal, H. ve Talaş, Ş., “PA 6/ YYPE / Nanokil Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (15) 9-20, (2015).

Kırıştı, M., “Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/İletken Polimer Kompozit Nanoliflerinin Elektroçirgeme Yöntemi ile Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2011).

Kıyak, Y, E., ve Çakmak E., “Nanolif Üretim Yöntemleri” *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(3), 49-60, (2014).

Ko, F.K., “Nanolif Üretim Yöntemleri: Nano ve Makro Dünya Arasındaki Boşluğu Kapatma”, *NATO ASI on Nanoengineered Nanofibrous Materials*, Kluwer Academic Publishers, Drexel-USA, 1-18, (2004).

Koosha, M., Mirzadeh, H., Shokrgozar, M. A., and Farokhi., M., “Nanoclay reinforced electrospun chitosan/PVA nanocomposite nanofibers for biomedical applications”, *Royal Society of Chemistry*, 5, 10479, (2015).

Koski, A., Yim, K., and Shivkumar, S., “Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning”, *Materials Letters*, 58, 493– 497, (2004)

Kozanoğlu, G. S., “Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2006).

Kurt, A., Yavuz, R. ve Bozdağ, G., “Polistiren-Kil Nanokompozitlerin Sentezi, Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 3(2), 58-70, (2013).

Kut, D. ve Günesoğlu, C., “Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründe Uygulamaları” *Tekstil ve Teknik*, Şubat, 224-230, (2005).

Lawrimore, W.B., Paliwal, B., Chandler, M.Q., Johnson, K.L. and Horstemeyer, M.F., “Hierarchical multiscale modeling of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite nanocomposites”, *Polymer*, 99, 386-398, (2016).

Letuchi, M., Tzur, A., Tchoudakov, R., Narkis, M. and Siegmann, A. “Nanocomposites of PP/Ny6/organic nanoclay produced by melt processing(online),(6.6.2018),http://acletters.org/procs/1st_workshop/abstracts/lectures/letuchi%20lecture.pdf (2004).

Li, D., Frey, M.W., and Baeumner, A.J.,” Electrospun polylactic acid nanofiber membranes as substrates for biosensor assemblies” *Journal of Membrane Science*, 279, (1–2), 354–363, (2006)

Lin, T., Fang, J., Wang, H., Cheng, T., and Wang, X. “Using chitosan as a thickener for electrospinning dilute PVA solutions to improve fibre uniformity”, *Nanotechnology*, 17, 3718–3723, (2006).

Liu, W., Yee, S. and Adanur, S., “Properties of electrospun PVA/nanoclay composites”, *The Journal of The Textile Institute*, 105(4), 423–429, (2014).

Molnar, K. and Vas, L. M., “Electrospun nanocomposite nanofibers and polymer composites”, *Synthetic polymer- Polymer composites*, 301-312, (2012).

Molnar, K., Vas, L. M., and Czigany, T., “Determination of tensile strenght of electrospun single nanofibers through modeling tensile behavior of the nanofibrous mat”, *Composites: Part B*, 15-21, (2012).

Neppalli, R., Wanjale S., Birajdar, M. S., and Causin, V., “The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morfology of poly(vinylidene fluoride)”, *European Polymer Journal*, 49, 90-99, (2013).

Özdoğan, E., Demir, A., ve Seventekin, N., “Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları (Nanotechnology Applications in Textile Industry)” *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 159-166, (2006).

Özek, S., Çiftçi, Ş., Göde F., Aksoy, K. ve Aksoy Ş. A., “Nanokil Katkılı PAN Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu”, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 10(1), 107-117, (2015).

Özkoç, Ü., “Nanolif imalatı için optimum üretim parametrelerinin deneysel araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gaziantep, (2010).

Panda, S., Mohanty, G.C., Roy, G and Sahoo K., “Determination of surface tension, optical rotativity and refractive index of polymer polyvinyl alcohol PVA, in various solvents at different concentrations”, *Edvcatio Physicorum Qvo Non Ascendam*, (2011).

Parlak, R., “Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin Polivinilalkol Nanoliflerin Yapısal Özelliklerine Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2011).

Park, J. C., Ito, T., Kim, K. O., Kim, K. W., Kim, B. S., Khil, M. S., Kim, H. Y. and Kim, I. S.,” Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability”, *Polymer Journal*, 42, 273–276, (2010).

Saçaklı, Y., “Değişik Partikül Boyutlarındaki Mg(OH)₂ Katkılı Polipropilen (Pp) Nanokompozitinin Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2011).

Sapalidis, A.A., Katsaros, F. K. and Kanellopoulos, N. K., “PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties, (ed: Dr. John Cuppoletti), *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, ISBN: 978-953-307-352-1, (2011).

Scaffaro, R., Mistretta M.C., and La Mantia F.P., “Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier” , *Polymer Degradation and Stability*, 93(7), 1267-1274, (2008).

“SEM-Taramalı Elektron Mikroskobu[online]”, (14 Haziran 2019), https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr, (2015)

Sharma, S., Poddar, M. K. and Moholkar V. S., “Enhancement of thermal and mechanical properties of poly(MMA-co-BA)/Cloisite 30B nanocomposites

by ultrasound-assisted in-situ emulsion polymerization”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 212–225, (2017).

Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., and Ramkumar, S.S., “Electrospinning of Nanofibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557-569, (2005).

Supaphol, P., and Chuangchote, S., “On the Electrospinning of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Mats: A Revisit”, *Wiley InterScience*, 969-978, (2008).

Süpüren, G., Kanat Z, E., Çay A., Kırıcı T., Gülümser T. ve Tarakçıoğlu I., “Nanolifler (Bölüm 2)”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89, (2007).

Şafak, Ş., “Tekstilde nanolifler, kullanım alanları ve nanolif üretim yöntemleri [online]”, (24.1.2019), <https://www.slideserve.com/rufina/tekstilde-nanolifler-kullanim-alanlari-ve-nanolif-uretim-yontemleri>, (2012).

Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., “Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118, (2010).

Şirin, Ş., Çetiner, S. ve Saraç, A. S., “Elektro Çekim Yoluyla Polimer Nanolifler: Nanolif Kalitesini Etkileyen Faktörler”, *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), (2013).

Tang, X. and Alavi S., “Recent Advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability”, *Carbohydrate Polymers* 85, 7-16, (2011).

Tao, J., “Effects of molecular weight and solution concentration on electrospinning of PVA”, Master Thesis, *Worcester Polytechnic Institute*, (2003).

Tao, J., and Shivkumar, S. “Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA”, *Materials Letters*, 61, 2325–2328, (2007).

Tsai, P.P., Chen, W. and Roth, J.R., “Investigation of Meltblown Microfiber and Electrospun Nanofiber Fabrics”, *Proceedings of the 13th International TANDEC Nonwovens Conference*, 1-23, Knoxville, (2003).

Üner, İ ve Koçak, E, D, “Poli(laktik asit)’in kullanım alanları ve nanolif üretimdeki”, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(22), 79-88, (2012).

Üstün, A., “Hava Filtrasyonu İçin Nanolif Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Yacoob, C., Liu, W. ve Adanur, S., “Properties and Flammability of Electrospun PVA and PVA/Laponite Membranes”, *Journal of Industrial Textiles*, (2010).

Yasmin, A., Luo, J.J., Abot, J.L., ve Daniel, I.M. “Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites” *Composites Science and Technology*, 66, 2415-2422, (2006)

Yıldırım, D., Öktem, T. ve Seventekin, N., “Nanolifler”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 14, 7-10, (2004).

Yılmaz, Z., “Elektrospinning yöntemiyle elde edilen poliüretan nanolifler üzerinde sistem parametrelerinin analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, (2011).

Yu, L., and Cebe P., “Crystal Polymorphism in Electrospun Composite Nanofibers of Poly(vinylidene fluoride) with Nanoclay”, *Polymer*, 50(9), 2133-2141, (2009).

Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., and Sheng, J., “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats”, *European Polymer Journal*, 41, 423-432, (2005).

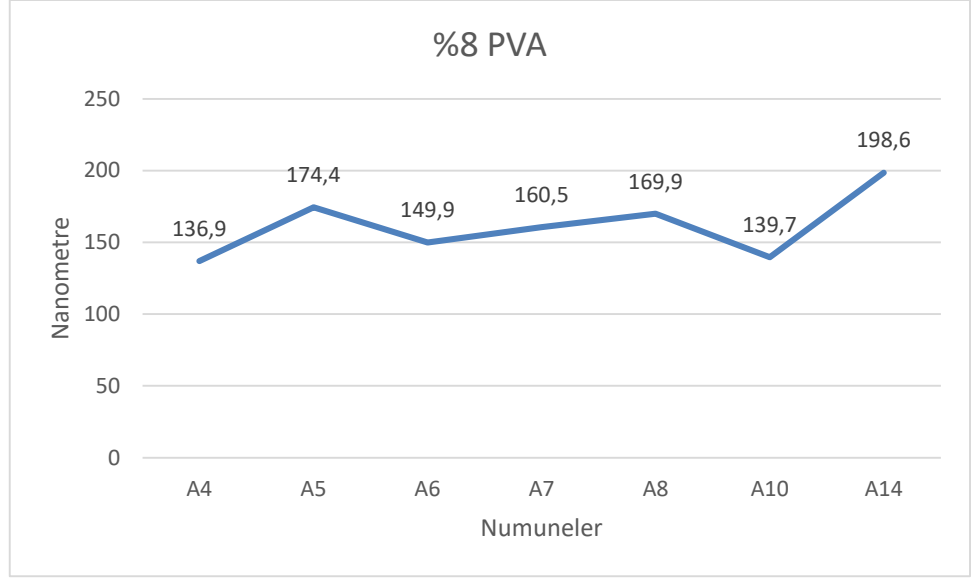
Zhao, J, Sun, Z, Shao, Z, ve Xu, L,. “Effect of Surface-Active Agent on Morphology and Properties of Electrospun PVA Nanofibres” *Fibers and Polymers*, 17 (6), 896-901, (2016).

Zussman, E., Theron, A., Yarin, A.L., “Formation of Nanofiber Crossbars in Electrospinning”, *Applied Physics Letters*, 82 (6), 973-975, (2003).

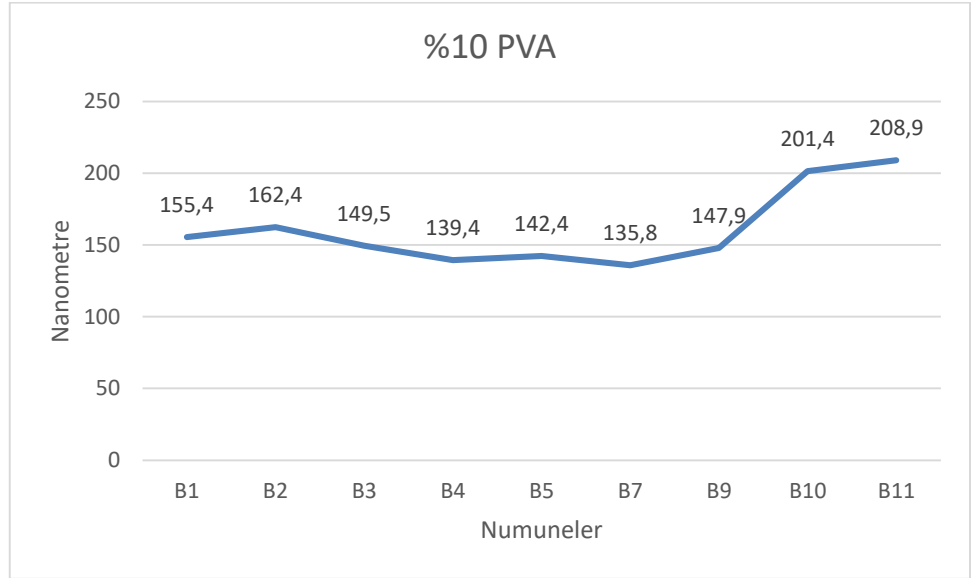
EKLER

8. EKLER

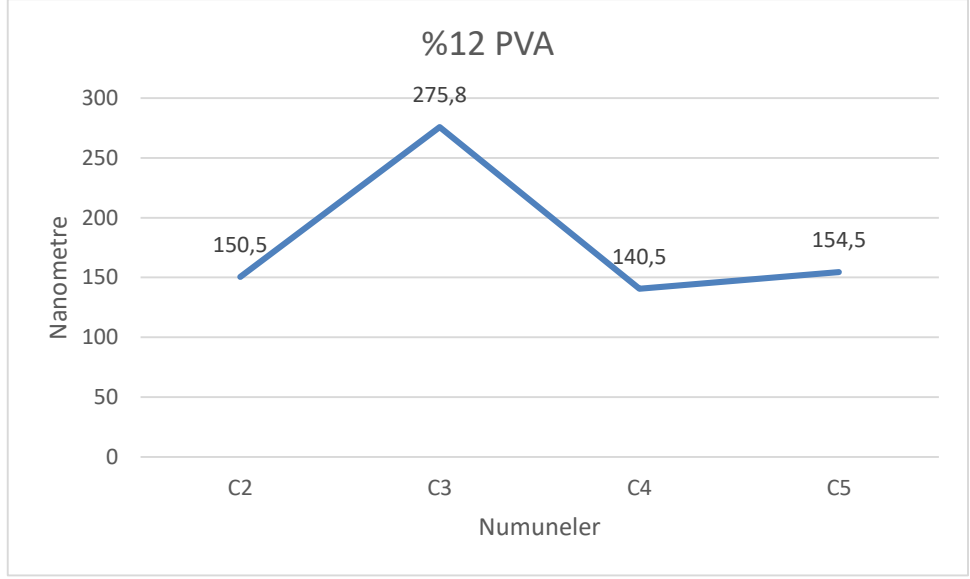
EK A Nanoliflerin ortalama apları



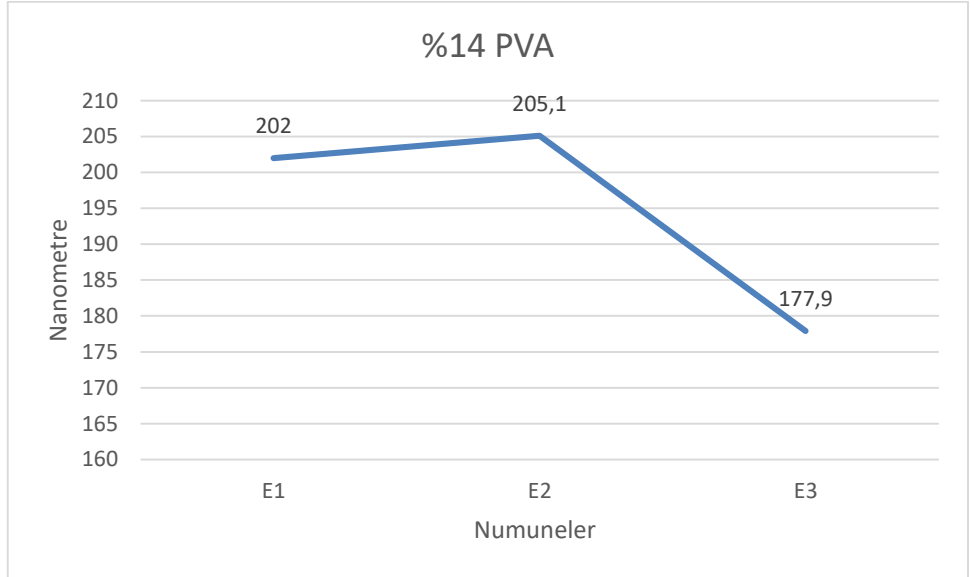
Şekil A.1: Nanoliflerin ortalama apları



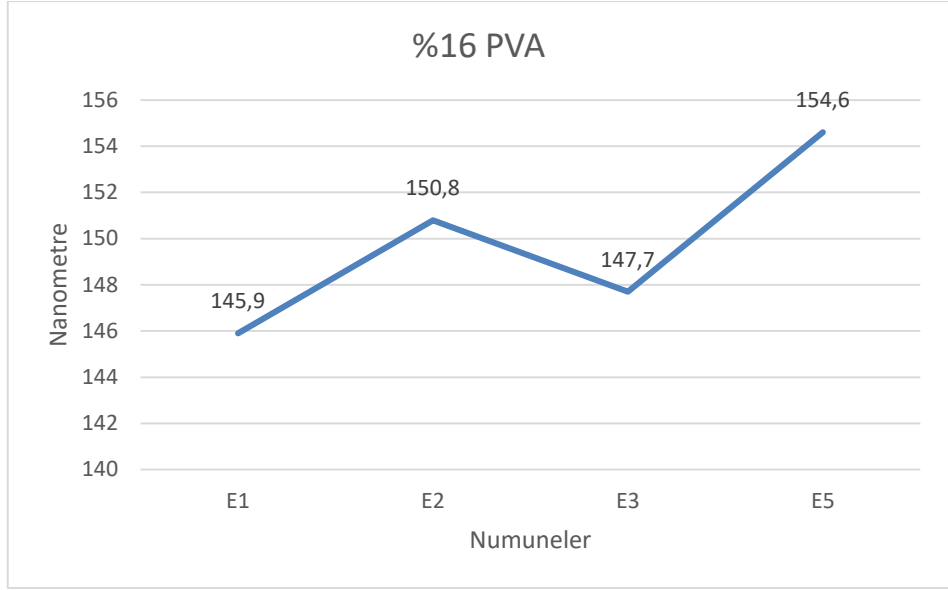
Şekil A.2: Nanoliflerin ortalama apları



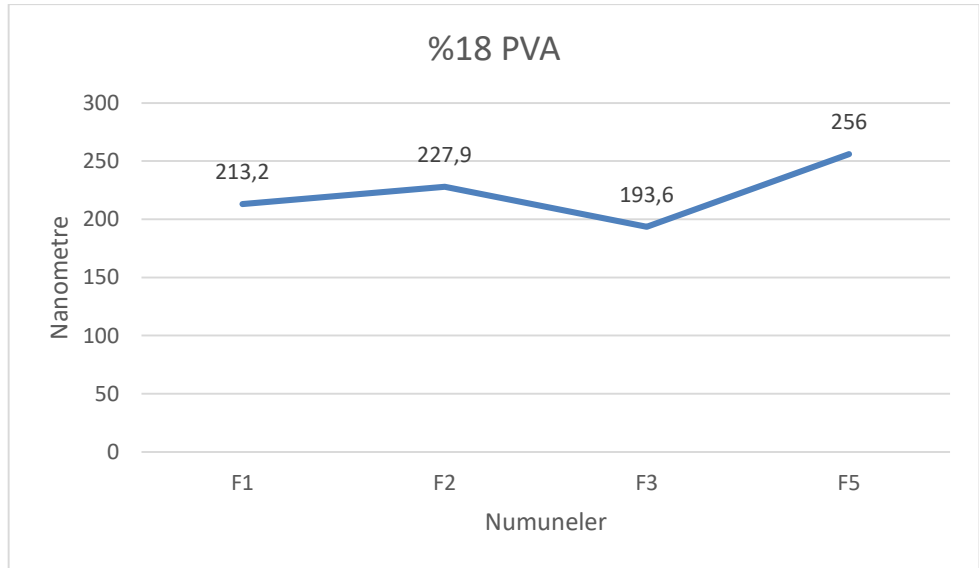
Şekil A.3: Nanoliflerin ortalama çapları



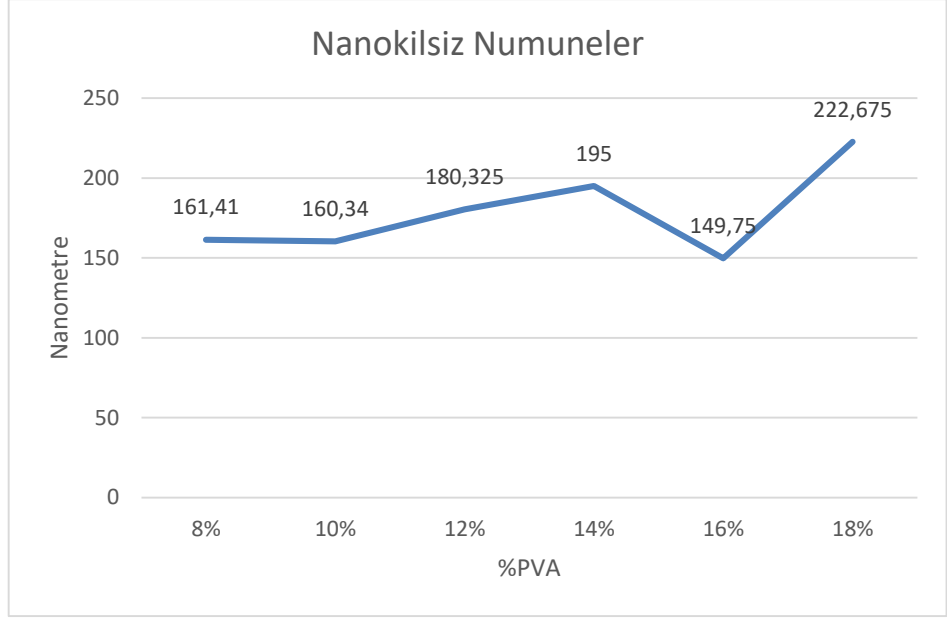
Şekil A.4: Nanoliflerin ortalama çapları



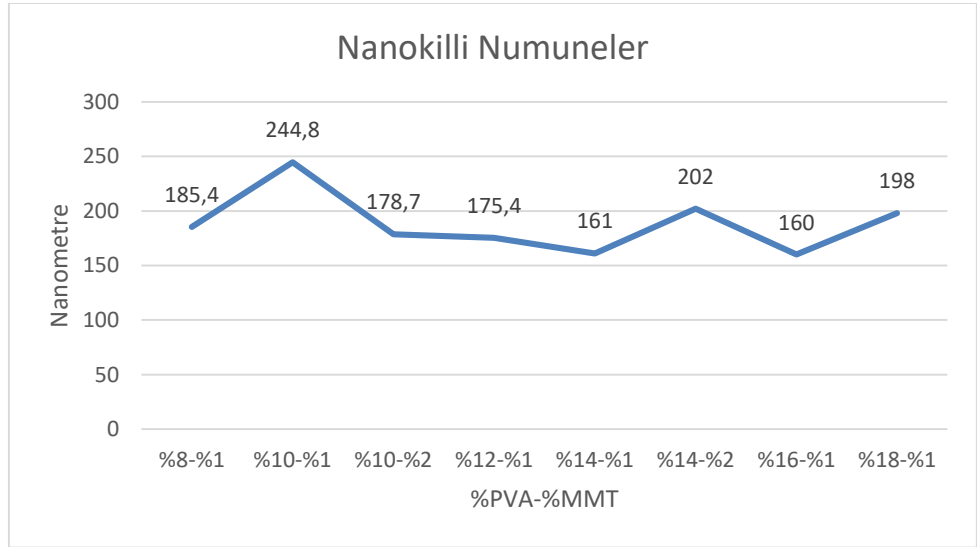
Şekil A.5: Nanoliflerin ortalama çapları



Şekil A.6: Nanoliflerin ortalama çapları

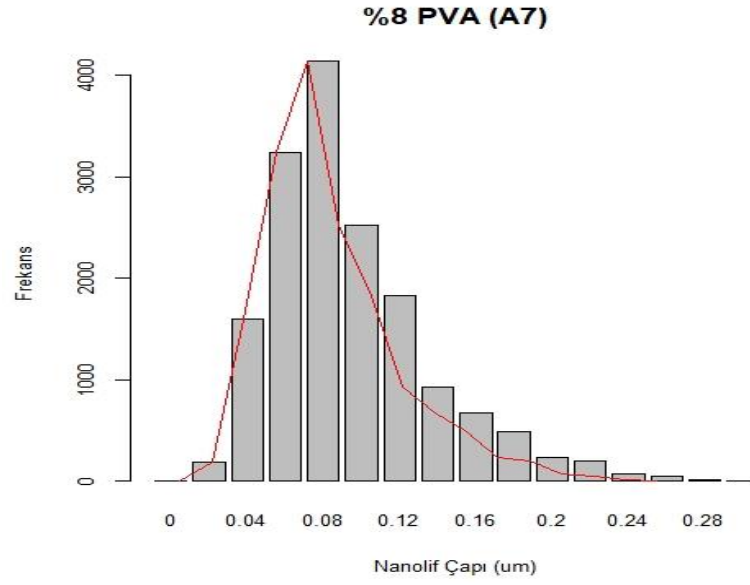


Şekil A.7: Nanokilsiz nanoliflerin ortalama çapları

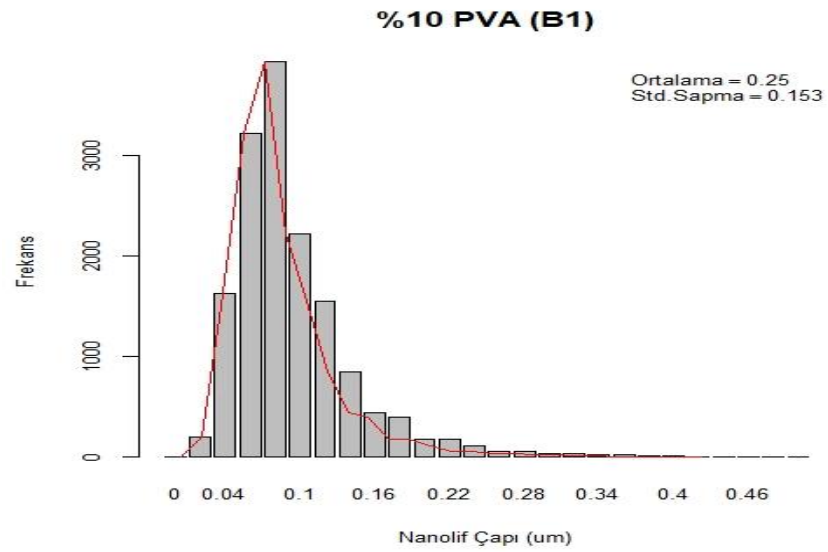


Şekil A.8: Nanokilli nanoliflerin ortalama çapları

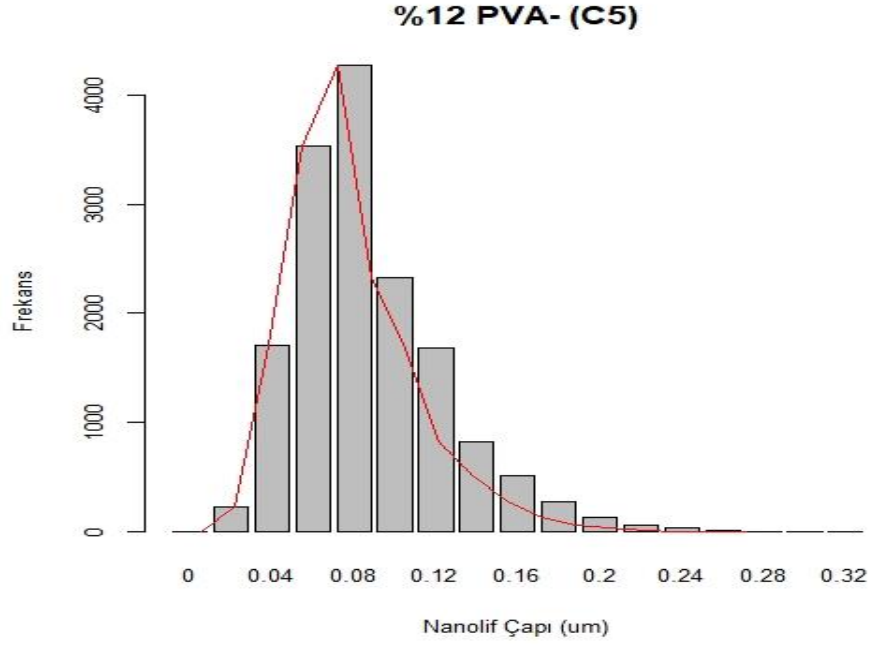
EK B Çeşitli nanoliflerin çap dağılım histogramları



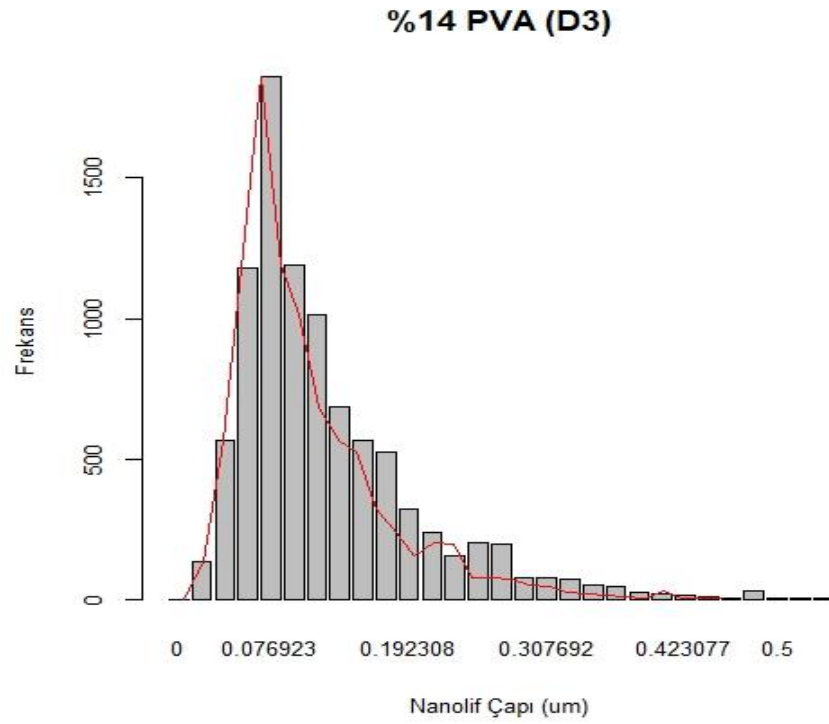
Şekil B.1: Nanoliflerin çap dağılım histogramı



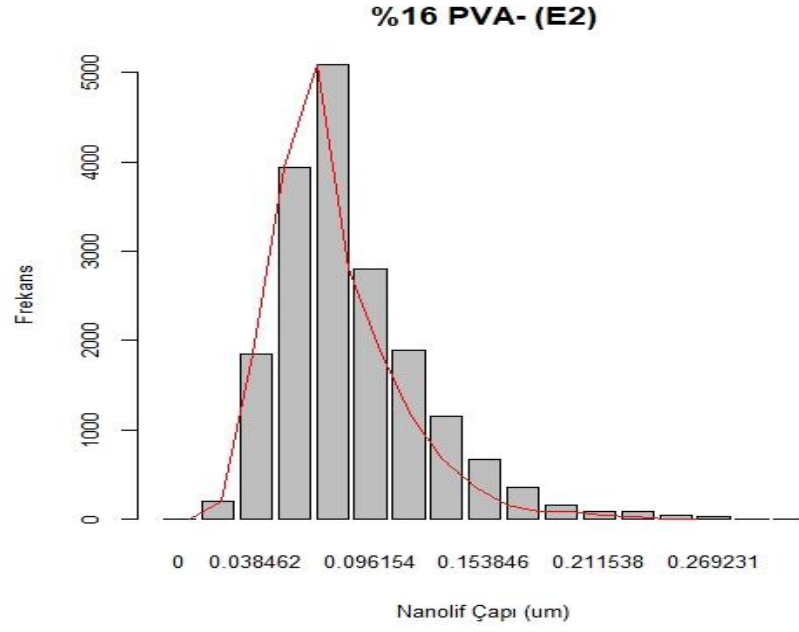
Şekil B.2: Nanoliflerin çap dağılım histogramı



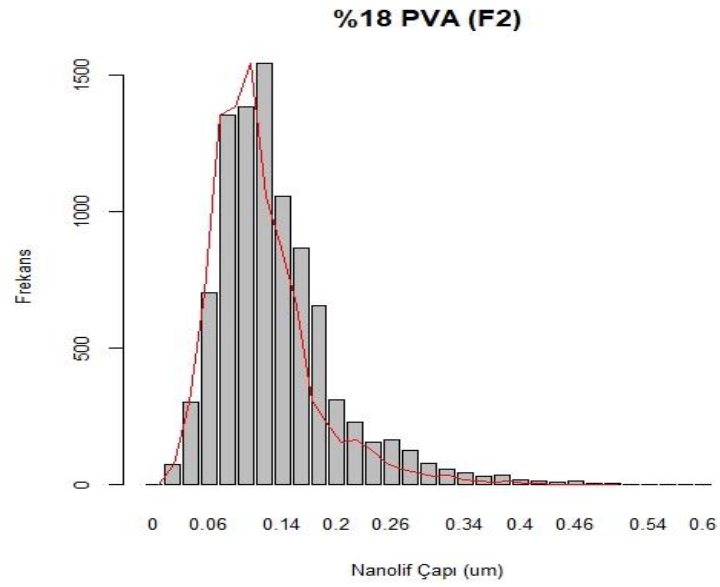
Şekil B.3: Nanoliflerin çap dağılım histogramı



Şekil B.4: Nanoliflerin çap dağılım histogramı

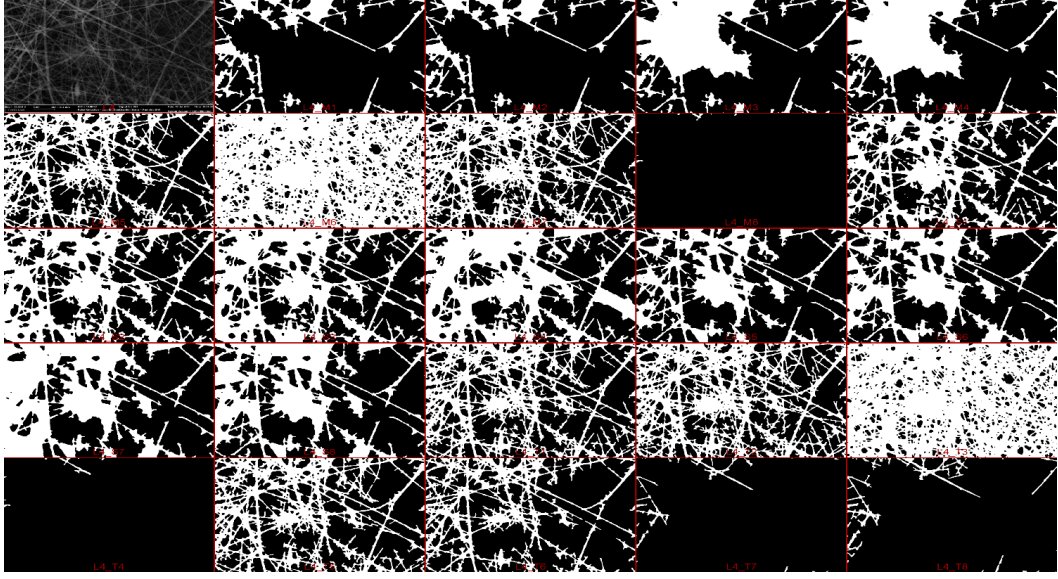


Şekil B.5: Nanoliflerin çap dağılım histogramı



Şekil B.6: Nanoliflerin çap dağılım histogramı

EK C Nanoliflerin çaplarının belirlenmesi



Şekil C.1: ImageJ programı ile oluşturulan segmentasyonlar (Numune kodu: N3)

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Zahid KOÇ

Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1987

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği

Elektronik posta : mzahidkoc87@gmail.com

İletişim Adresi : Hüseyin Yılmaz Cad. No: 67, Zemin kat Z-03