

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİAKRİLONİTRİL ESASLI NANOKOMPOZİT LİF ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhsine ZORCAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİAKRİLONİTRİL ESASLI NANOKOMPOZİT LİF ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Muhsine ZORCAN
165101010**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğrt. Üyesi Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI

HAZİRAN 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165101010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Muhsine ZORCAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POLİAKRİLONİTRİL ESASLI NANOKOMPOZİT LİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi

.....
J +

Jüri Üyeleri :

Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi

.....
J +

Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Abdullah AKSU
İstanbul Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : 16 Mayıs 2019

Savunma Tarihi : 17 Haziran 2019



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Doktor Öğretim Üyesi Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI' ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana destek olan hocam Doktor Öğretim Üyesi Ozan TOPRAKÇI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam boyunca beni her alanda destekleyen Sabit ERCİYES ve Zuhal YURTBAŞI'na yardım ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayat boyu ayakta dimdik kalmamı sağlayan, her konu da bana güvenip desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Haziran 2019

Muhsine ZORCAN
Polimer Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
2.TEORİK BİLGİ	3
2.1 Poliakrilonitril Yapısı ve Özellikleri	3
2.1.1 Poliakrilonitril sentezi	5
2.1.1.1 Çözelti polimerizasyonu.....	6
2.1.1.2 Kütle (yığın) polimerizasyonu	7
2.1.1.3 Emülsiyon polimerizasyonu.....	7
2.1.1.4 Sulu dispersiyon polimerizasyonu	8
2.1.2 Poliakrilonitril lif üretimi	8
2.1.3 Poliakrilonitril liflerinin kimyasal özellikleri	10
2.1.4 Poliakrilonitril liflerinin fiziksel özellikleri	10
2.1.5 Poliakrilonitril liflerinin termal özellikleri.....	11
3. POLİAKRİLONİTRİL NANO LİFLERİ VE ÖZELLİKLERİ	13
3.1 Nanolif Üretim Yöntemleri	13
3.2 Nanolif Üretimini Etkileyen Faktörler	14
3.2.1 Polimer çözelti özellikleri	14
3.2.2 Proses koşulları	15
3.2.3 Dış etkenler	15
4.PAN NANOLİFLERİ VE NANOKOMPOZİT PAN LİFLERİ.....	17
5.HALOSİT NANOTÜPLER	49
5.1 Halositin Kimyasal Yapısı	50
5.2 Halositin Morfolojisi	51
5.2.1.Küresel halositler	51
5.2.2 Tüp şeklinde halositler	52
5.3 Kullanım Alanları.....	52
6. MATERYAL VE METOD.....	53
6.1 Kullanılan Kimyasallar	53
6.2 Yöntemler.....	53
6.2.1 Çözeltilerin hazırlanması	53
6.2.2. Elektroegirme prosesi	53
6.3 Karakterizasyon.....	54
6.3.1 Alan emüsyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	54
6.3.2 Termal gravimetrik analiz (TGA)	54
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
7.1 Alan Emüsyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizleri.....	55
7.2 Termogravimetrik analizler (TGA).....	57

8.SONUÇ VE ÖNERİLER	59
8.1 Sonuç.....	59
8.2 Öneriler.....	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	64



KISALTMALAR

PAN	: Poliakrilonitril
HNTs	: Halosit nanotüp
DMF	: N,N- Dimetil formamid
DMSO₂	: Dimetil sülfon
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMAc	: N,N-Dimetil asetamid
EC	: Etilen karbonat
PC	: Propilen karbonat
LiBr	: Lityum bromür
ZnCl₂	: Çinko klorür
Ag	: Gümüş
AgNO₃	: Gümüş nitrat
Fe	: Demir
FeCl₃	: Demir klorür
LATP	: Lityum alüminyum titanyum fosfat
KNT	: Karbon nanotüp
MoS₂	: Molibden disülfür
NaHCO₃	: Sodyum bikarbonat
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Cr₂O₃	: Krom oksit
Fe₂O₃	: Demir oksit
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
SiO₂	: Silisyum dioksit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : PAN ve solvent molekülleri arasındaki hesaplanan mesafe.....	4
Çizelge 5.1 : HNT'nin analiz verileri.....	50





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliakrilonitrilin Monomer Yapısı	5
Şekil 2.2 : Poliakrilonitrilin Polimerizasyonu	6
Şekil 2.3 : Kuru Çekme Yöntemi.	9
Şekil 2.4 : Yaş Çekme Yöntemi.	10
Şekil 3.1 : Elektroegirme Cihazı.....	14
Şekil 4.1 : Farklı konsantrasyonlar ile hazırlanmış PAN nanoliflerin SEM görüntüleri (a) ağırlıkça %6, (b) ağırlıkça %8, (c) ağırlıkça %10, (d) ağırlıkça %12 (voltaj:21kV, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150 mm, besleme hızı 1.5 ml/saat).....	18
Şekil 4.2 : %10 konsantrasyon ile hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı besleme hızlarındaki FESEM görüntüleri (voltaj: 21kV, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150mm) (a) 0.8 ml/sa, (b) 1.0ml/sa, (c) 1.2ml/sa ve (d) 1.4 ml/sa.....	19
Şekil 4.3 : DMF ile %10 konsantrasyonda hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı voltaj değerlerindeki SEM görüntüleri (besleme hızı: 1.5 ml/sa, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150 mm) (a)18kV, (b) 19kV, (c) 20kV ve (d) 21kV.....	20
Şekil 4.4 : %10 konsantrasyonla hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı iğne kolektör arası mesafedeki FESEM görüntüleri (voltaj:21 kV, besleme hızı: 1.5 ml/sa) (a)110 mm, (b)130mm (c)150mm.	21
Şekil 4.5 : Elektro egirme ile elde edilmiş yönlendirilmiş PAN liflerinin SEM görüntüsü.....	22
Şekil 4.6 : Farklı konsantrasyonlarda ki PAN lifinin SEM görüntüleri a)%9 b)%10 c)%12 d) %15.	23
Şekil 4.7 : Farklı konsantrasyonlarla hazırlanmış liflerin yönlendirilmesini gösteren SEM görüntüleri (A) ağırlıkça %10; (B) ağırlıkça %11; (C) ağırlıkça %12; (D) ağırlıkça %13; (E) ağırlıkça %14; (F) ağırlıkça %15.....	24
Şekil 4.8 : Farklı konsantrasyonlardaki PAN liflerinin SEM görüntüleri (a) ağırlıkça % 0.5, (b) ağırlıkça %1.1, (c) ağırlıkça % 2.1, (d) ağırlıkça% 3.1, (e) ağırlıkça %5.1, (f) ağırlıkça %9.6, (g) ağırlıkça% 13.8, (h) ağırlıkça %16.1, (i) ağırlıkça% 17.5, (j) ağırlıkça % 19.0, (k) ağırlıkça % 19.7, ve (l) ağırlıkça %20.3	25
Şekil 4.9 : Elektro egirme düzeneği.....	26
Şekil 4.10 : Farklı konsantrasyonlarda PAN nanoliflerinin SEM görüntüleri a)%13 b)%14 c)%15	26
Şekil 4.11 : (a) ve (b) Elektroegirilmiş nanoliflerin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri (c) ve (d) karbonlanmış nanoliflerin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri	27
Şekil 4.12 : Nanoliflerin SEM görüntüleri a)PAN b) kütlece %1 FeCl ₃ içeren FeCl ₃ /PAN c) kütlece %3 FeCl ₃ içeren FeCl ₃ /PAN d) kütlece %5 FeCl ₃ içeren FeCl ₃ /PAN	29
Şekil 4.13 : TEM görüntüleri a) PAN nanolif b)Ag/PAN nanolifi.	30
Şekil 4.14 : Farklı LATP içerikli PAN ve LATP / PAN kompozit lif bazlı membranların SEM görüntüleri ve çap dağılımları: (A – C) ağırlıkça% 0; (D – F) ağırlıkça % 5 ; (G --- I) ağırlıkça % 10 ve (J --- L) ağırlıkça % 15	32

Şekil 4.15 : Farklı miktarlarda NaHCO ₃ içeren NaHCO ₃ / PAN kompozit liflerinin farklı büyüklükteki SEM görüntüleri(a, %0,x5 k; b, % 4, x5 k; c, %8, 5 k; d, %12, x5 k; d-1, %12, x30 k; d-2, % 12, x100 k).	33
Şekil 4.16 : Farklı miktarlarda NaHCO ₃ içeren PAN liflerinin SEM görüntüleri (a, ağırlıkça %8; b, ağırlıkça %8; c, ağırlıkça %12; d, ağırlıkça % 12).....	34
Şekil 4.17 : NaHCO ₃ ve NaHCO ₃ /PAN nanoliflerinin TGA termogramları.	35
Şekil 4.18 : (a) ve (b) PAN nanoliflerin düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri. (c) ve (d) PM-4'ün düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri (e) ve (f) Düşük ve yüksek büyütme PM-8'in SEM görüntüleri.	36
Şekil 4.19 : a) ve b) PAN nanolifin düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri c) ve d) PM-4' ün düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri e) ve f) PM-8' in düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri.	36
Şekil 4.20 : (a) PAN, PM-2, PM-4, PM-6 ve PM-8'in TGA eğrileri. (Başlangıç: 50 ila 120 °C arasında yüksek büyütme TGA eğrileri). (b) Saf PAN, PM-2, PM-4, PM-6 ve PM-8'in 50 ila 120 ° C arasındaki yüksek büyütme TGA eğrileri.	37
Şekil 4.21 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5.voltaj: 14 kV	38
Şekil 4.22 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5.voltaj: 16 kV	39
Şekil 4.23 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5 voltaj: 18kV	39
Şekil 4.24 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5. Alttağı şekil, cam geçiş sıcaklıklarının yerlerini göstermektedir.	40
Şekil 4.25 : Ağırlıkça %5 silika içeren PAN/silika kompozit nanoliflerinin TEM görüntüleri a)silika nanopartiküllerinin çıkarılmasından önce b)silika nanopartiküllerinin çıkarılmasından sonra.....	41
Şekil 4.26 : PAN nanoliflerin SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.27 : PAN ve AgNO ₃ /PAN liflerinin DSC ve TGA grafikleri	42
Şekil 4.28 : Nanoliflerin FESEM mikroskobu görüntüleri a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN.....	43
Şekil 4.29 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren PAN nanoliflerin FESEM görüntüleri ve çap dağılımları a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN.	44
Şekil 4.30 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren PAN nanoliflerin yüksek oranda büyütülmüş FESEM görüntüleri a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN.	45
Şekil 4.31 : FTIR Spektrumları (a) Toz PAN (b) Elektroeğrilmiş PAN nanolifleri (c) Ağırlıkça %1 HNTs içeren elektroeğrilmiş PAN nanolifleri (d) Ağırlıkça %3 HNTs içeren elektroeğrilmiş PAN nanolifleri (e) Saf HNTs Ek 1: 930-880 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumlar Ek 2: 1110- 990 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumlar.	46
Şekil 4.32 : HNTs/PAN nanolifli membranların TGA analizi.	47
Şekil 5.1 : Halositlerin görüntüleri a) ham hali b) öğütülmüş hali	49

Şekil 5.2 : a)Küresel Halosit b) Kısa Tüp Halosite c) Uzun Tüp Halosit.....	51
Şekil 6.1 : Inevenso elektroöğirme düzeneği.....	54
Şekil 7.1 : Farklı konsanstrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin FESEM görüntüleri A) Ağırlıkça %0 HNTs (saf PAN) B) Ağırlıkça %10 HNTs C)Ağırlıkça %20 HNTs D) Ağırlıkça %30 HNTs E) Ağırlıkça %40 HNTs.	55
Şekil 7.2 : Farklı konsanstrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin FESEM görüntülerine ait histogramlar.	55
Şekil 7.3 : Farklı konsanstrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin TGA grafikleri A) Ağırlıkça %0 HNTs (saf PAN) B) Ağırlıkça %10 HNTs C)Ağırlıkça %20 HNTs D) Ağırlıkça %30 HNTs E) Ağırlıkça %40 HNTs.	57
Şekil 7.4 : PP / HNT nanokompozitlerin termal ayrışma tutma mekanizmasının şeması: (a) bozunma ürünlerinin HNT lümenleri tarafından tutulması ve (b) bozunma ürünlerinin HNT lümenlerinden kaçması.	58





POLİAKRİLONİTRİL ESASLI NANOKOMPOZİT LİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poliakrilonitril (PAN), akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu sonucu elde edilen ve termoplastik özellik gösteren bir polimerdir. Polar akrilonitril grupları sayesinde yapısında güçlü ikincil etkileşimler bulunduran bu polimer, iyi mekanik özelliklere ve termal dayanıma sahip olmak gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri sayesinde poliakrilonitril lif endüstrisi tarafından yoğun talep gören bir polimer haline gelmiştir.

PAN lifleri endüstriyel ölçekte çözüldüğüden eğirme yöntemine göre üretilmektedir. Uygun çözücüde çözünen PAN çözeltisi lif eğirme sisteminden jel formunda çıktıktan sonra çöktürme banyosunda katılaştırılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen lifler genellikle mikron boyutundadır. PAN, mikro lifler yanında nanolif üretimi için de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektroegirme yöntemi nanolif üretimi için kullanılan yöntemler içerisinde en etkin metodlardandır. Geleneksel PAN lifleri üretiminde olduğu gibi elektroegirme yönteminde de çözüldüğüden eğirme tekniği kullanılmaktadır. Lifler, uygun viskozitedeki polimer çözeltisinden elektriksel kuvvet etkisi altında elde edilmektedir. PAN nanoliflerinin yanında nanokompozit PAN lifleri de üretilmektedir. Hem PAN hem de nanokompozit PAN lifleri ilaç salınımı, doku mühendisliği, filtrasyon, yanmaz dış giyim, halı ve perde kumaşı gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

Halosit, nano boyutta ve tüp şeklinde bir yapıya sahiptir. Doğadan elde edilen bu nanotüpler, tarihte ilk defa 1826 yılında Berthier tarafından kullanılmıştır. Saf halde elde edilen halosit nanotüpler genellikle beyaz renktedir ve taş benzeri bu hammadde kolaylıkla toz hale getirilebilmektedir. Halosit nanotüpler, kolay erişilebilirlik, yüksek fonksiyonallite, yüksek mekanik dayanım gibi birçok olumlu özelliğe sahiptir. Bu özellikler sayesinde katalizör, adsorban ve polimer dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Diğer kil türevli nanodolgu malzemeleri ile karşılaştırıldığında, halosit nanotüpler yüzeyindeki nispeten düşük hidroksil grup içeriği sebebiyle daha hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu sebeple polar olmayan polimerlerde kolayca dağıtılabilir. Nanoboyutta olması ve yüksek en/boy oranı sayesinde farklı birçok polimer için ideal bir dolgu malzemesidir. % 5 gibi düşük miktarlarda eklenmesi bile polimerlerin modül, sertlik, darbe dayanımını nispeten artırmaktadır. Ayrıca nanotüp yapısından kaynaklı olarak ısı ve kütle taşınımını yüksek ölçüde engellemekte ve nanokompozit yapısında alev geciktirici olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada halosit nanotüpleri içeren nanokompozit PAN lifleri, elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İlk adımda PAN çözeltisi ile bir optimizasyon çalışması yapılmış, bu çalışmanın ardından nanodolgu ile beraber farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve nanokompozit lifler üretilmiştir. Elde edilen liflerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile, ısıl özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLONITRILE BASED NANOCOMPOSITE FIBER

SUMMARY

Polyacrylonitrile (PAN) is a thermoplastic polymer produced via polymerization of acrylonitrile monomers. Thanks to the polar acrylonitrile groups, many strong secondary interactions are found in its structure and those lead to superior properties such as good mechanical properties and strong thermal strength. Because of so called superior properties, polyacrylonitrile has become a highly demanding polymer by the fiber industry.

PAN fibers are produced by solution spinning technique in the industrial scale. PAN solution which dissolves in appropriate solvent is released from fiber spinning system in the form of gels and after that gels are solidified in the precipitation bath. The fibers obtained by this method are generally in the micron size. In addition to microfibers PAN is widely used for nanofiber production. Electro-spinning method is one of the most effective methods used for nanofiber production. As in traditional PAN fiber production, solution spinning technique is used in electro spinning method. The fibers are obtained by using electrical force from the polymer solution that has proper viscosity. Besides PAN nanofibers, nanocomposite PAN fibers can also be produced. Both PAN and nanocomposite PAN fibers have a wide range of applications such as drug release, tissue engineering, filtration, fireproof outerwear, carpet and curtain fabric.

Halloysites are nano-sized and have tubular structure. These nanotubes obtained from nature were first used by Berthier in 1826 in history. Pristine halloysite nanotubes are usually white in color and rock-shaped materials can easily be powdered. Halloysite nanotubes have many advantages such as easy accessibility, high functionality, high mechanical strength. Thanks to these properties, it can be used as catalyst, adsorbent and polymer filling material. Compared to other clay-derived nanofiller materials, the halloysite nanotubes have more hydrophobic structure due to the relatively low hydroxyl group content on the surface. Therefore, it can be dispersed easily in non-polar polymers. It is an ideal filler material for many different polymers due to its high nanoparticle and high aspect ratio. Even in the addition of such low amounts of 5% modulus, hardness, impact resistance of polymers is relatively increased. It also prevents heat and mass transport due to its nanotube structure and it is used as a flame retardant in nanocomposite structure.

In this study, nanocomposite PAN fibers containing halloysite nanotubes were produced by using electro-spinning method. First, an optimization study was carried out by PAN solution. After this study, different concentrations of solutions were prepared and nanocomposite fibers were produced. Morphological analysis of the nanocomposite fibers was carried out by scanning electron microscopy (FESEM), and thermal properties were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA).



1.GİRİŞ

Günümüzde nanoteknoloji hızla ilerleyen bir alan haline gelmiştir. Son dönemde üretim sektörü ve akademik dünya nanoteknoloji alanında ciddi yatırımlar ve araştırmalar yapmaktadır. En yaygın araştırma konularından birtanesi de nanoliflerdir. Nanoliflerin çok küçük çap oranı, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olması onları oldukça avantajlı birer malzeme haline getirmektedir. Bu avantajlar sayesinde nanolifler kompozitler, filtrasyon işlemleri, ilaç salınım sistemleri, sensörler, savunma sanayi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Nanolif üretimi için birçok geleneksel yöntem olmasına rağmen, kullanılan en yaygın yöntem elektroğirme prosesidir. Elektroğirme prosesi nano boyutta lif eldesi için kullanılabilir düşük maliyetli ve etkin bir yöntemdir. Proses besleme ünitesi, toplama ünitesi ve yüksek voltajlı güç kaynağı olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Proses boyunca yüksek elektrik alan kullanılarak polimer lifler elde edilmektedir. Endüstriyel açıdan nanoliflere olan ilginin artmasıyla birlikte elektroğirme prosesi hem akademik olarak çok çeşitli araştırmalara konu olmuş hemde ticari olarak yaygın bir biçimde kullanılır hale gelmiştir. Nanolif eldesi için kullanılan birçok polimerin yanı sıra, yaygın olarak tercih edilen polimer poliakrilonitrildir. Poliakrilonitril, akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu sonucu elde edilen düz zincirli bir polimerdir. Poliakrilonitrilin sahip olduğu üstün özellikler, literatür çalışmalarında ve ticari faaliyetlerde yaygın olarak kullanılan bir polimer olmasına yol açmıştır. Literatür çalışmaları incelendiğinde poliakrilonitrilin karbon lifleri için bir ön malzeme olarak kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca kullanım amacına göre çeşitli dolgular ile kompozit malzeme yapımında da sıkça çalışma konusu olmuştur. Poliakrilonitrilin düz zincirli oluşu, yapısında ikincil etkileşimlerin bulunması ve kolay kolay her çözücüde çözünmemesi gibi özellikleri literatür çalışmalarını da oldukça çeşitli hale getirmiştir.

Nanolif teknolojisinde istenen spesifik özelliklerin eldesi için kompozit nanolif üretimi özellikle tercih edilmektedir. İstenen özellik doğrultusunda polimere eklenen nanodolgunar ile elde edilen kompozit malzemelerden lif eldesi, günümüzde oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kaoline çok benzer bir kimyasal yapıya sahip olan halosit nanotüpler, polimerleri güçlendirmek için kullanılan yeni nesil bir nano dolgu malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Halosit nanotüpler (HNTs) Çin, Yeni Zelanda ve Brezilya gibi ülkelerde kolaylıkla bulunan, kil türevi doğal bir dolgu malzemesidir. Genel olarak polimerlerin modül, termal dayanım, darbe dayanımı ve sertlik gibi özellikleri HNTs kullanılarak iyileştirilebilmektedir [1]. Doğada kolaylıkla bulunması, maliyetin düşük olması ve biyo uyumlu bir malzeme oluşu HNTs'yi karbon nanotüp veya diğer nanodolgunara kıyasla daha avantajlı bir nanodolgu haline getirmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı nanokompozit PAN liflerinin üretilmesi ve karakterize edilmesidir. Çalışmada poliakrilonitril nanoliflerinin ve farklı konsantrasyonlara sahip Halosit/PAN kompozit nanoliflerinin elektroğirme yöntemi ile üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda sırasıyla farklı konsantrasyonlara sahip polimer çözeltileri hazırlanmış ve değişen koşullarda elektroğirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen elektroğirilmiş liflerin morfolojik özellikleri ve ısı özellikleri sırası ile taramalı elektron mikroskobu (FESEM), termal gravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Poliakrilonitril Yapısı ve Özellikleri

Poliakrilonitril, akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu sonucu elde edilen düz zincirli bir polimerdir. Tarihte ilk defa Fransız kimyacı Moreau tarafından 1893 yılında rapor edilmiştir [2]. Poliakrilonitrilin lif eldesi için uygun bir polimer olduğu düşünülerek 1930'lu yıllarda bu polimerden lif üretimine yönelik yoğun araştırmalar başlamış, ancak uygun bir çözücünün bulunamayışı nedeniyle 1945'lere kadar sonuç alınamamıştır. Poliakrilonitril, yapısındaki kuvvetli hidrojen bağları ve yüksek kristaliniteden (%60-%80 aralığında) kaynaklı olarak her organik çözücüde çözünmemektedir. Poliakrilonitril çözeltileri yapısındaki hidrojen bağlarını etkisiz hale getirebilecek polarlığa sahip dimetilformamit, dimetilasetamit, fenilendiamin ve etilen tiyosiyanat gibi çözücüler kullanılarak elde edilmiştir. Bu gelişmeleri takiben, poliakrilonitril lifi tarihte ilk defa 1944 yılında DuPont firması tarafından Orlon markasıyla piyasaya sürülmüştür [2,3].

Poliakrilonitril tekstil lifleri ve membran eldesine uygunluğunun yanı sıra karbon liflerinin başlangıç malzemesi olarak da uzun zamandır birçok çalışmaya konu olmuştur. Bilinen en karakteristik özelliği yapısında yüksek dipol momentine (3.9 D) sahip polar nitril grupların bulunmasıdır. Bu polar grupların etkileşimi PAN' a yüksek erime noktasına sahip olma, sağlamlık ve iyi solvent direnci gibi fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Bu özelliklerin yanı sıra PAN'ın kristal yapısına bakıldığında, zincir eksenini düzeni olmadan zincirlerin paketlenmesinde yanal bir periyodik düzenin var olduğu iddia edilmektedir. Ayrıca siklizasyon reaksiyonundan kaynaklı olarak görülen nitril gruplarının ayrışması durumu sebebiyle PAN eritememekte ve dolayısıyla erimiş halde işlenememektedir. PAN bazı monomerler ile kopolimer hale getirildiğinde erime noktasında bir miktar düşüş elde edilmesine rağmen yukarıda bahsedilen çözücüler kullanılarak çözeltiden lif elde edilmektedir. Belirtilen çözücüler PAN'ın nitril grupları ile dipol dipol etkileşime girebilecek polar gruplara sahip malzemelerdir ve böylece çözünmesini kolaylaştırmaktadırlar. Ayrıca her bir çözücünün PAN ile farklı şekilde etkileşime girerek son üründe farklı morfoloji ve özelliklere sahip oldukları da bilinmektedir [2,3].

Wu ve ekibi tarafından yapılan çalışmada PAN polimeri farklı çözümlerde çözülerek PAN-çözgen etkileşimi ve elde edilen ürünlerin yapısını ve özelliklerini nasıl etkilediğini gözlemlemiştir. Çalışma için seçilen çözücüler şunlardır: dimetil

sülfon (DMSO₂), dimetil sülfoksit (DMSO), etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), N, N-dimetil formamid (DMF) ve N, N-dimetil asetamid (DMAc). Çözücülerin moleküler yapısının çözücü- PAN etkileşimini açıklamada temel faktör olduğu fikrinden yola çıkarak çözücülerin PAN ile olan ilişkisini açıklamışlardır. DMSO₂ ve DMSO zincir eksenine dik S=O bağı içeren uçlarında iki metil gruplarına sahip zincir molekülleri, DMF ve DMAc ise C=O bağına sahip asimetrik yapılardan oluşan zincir molekülleri olarak tanımlanmaktadır [4].

Çizelge 2.1 : PAN ve solvent molekülleri arasındaki hesaplanan mesafe [4].

Bileşikler	İkili Etkileşimler	Atomlararası uzaklık (Å)			Dış Ters Açısı (°)
		N→S	N→C	C→O	
PAN-DMSO ₂	N→S	3.85		3.17	29
PAN-DMSO	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \rightarrow \text{O} \\ \parallel \end{array}$	4.25		3.44	35
PAN-EC	$\begin{array}{c} \text{N} \rightarrow \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \rightarrow \text{O} \end{array}$		3.45	3.75	15
PAN-PC	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \rightarrow \text{O} \\ \parallel \end{array}$		3.50	3.77	12
PAN-DMF			3.70	3.50	11
PAN-DMAc			3.68	3.49	10

Tablo 2.1’de çözücü- PAN etkileşimindeki (N → S, N → C ve C → O) içsel mesafeleri gösterilmektedir. Tabloya bakıldığında DMSO₂-PAN ve DMSO-PAN etkileşimlerinde N → S mesafelerinin C → O mesafelerinden daha uzun olduğu görülmektedir. PAN EC, PC, DMF ve DMAc ile etkileşime girdiğinde N → C arası mesafenin C → O arası mesafe ile kapatıldığı görülmüştür. DMSO₂-PAN etkileşiminin diğer çözücülere kıyasla moleküller arası en kısa mesafeye (3.17 Å) sahip olarak en yoğun etkileşim olduğu gözlenmiş ve bu durum DMSO₂-PAN arasındaki etkileşimin düşük bağlanma enerjisine sahip olması ile açıklanmıştır. Ek olarak, DMSO₂ ve DMSO çözücülerinin yapısındaki zincir eksenine dik metilen yapıları sayesinde DMSO₂-PAN ve DMSO-PAN etkileşimlerinin daha geniş dış ters açı değerlerine sahip oldukları belirtilmiştir. Çözücünün polaritesi ve molekül yapısından kaynaklanan bağlanma enerjileri hesaplanmış ve şu şekilde bir sıralama hazırlanmıştır: PAN’-DMSO₂ < -DMSO < -EC < -PC < -DMF < -DMAc. Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen verilerin PAN ve diğer polar yapıdaki polimerlerin

çözücü ile olan etkileşimlerinin aydınlatılmasında bir yol gösterici olacağı belirtilmiştir [4].

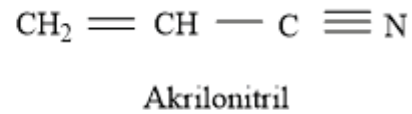
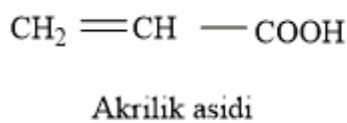
Poliakrilonitril, homopolimerinin yapısındaki güçlü bağlardan kaynaklı olarak eğrilmesi ve boyanması zor bir malzemedir ki bu sebeple endüstride yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ticari olarak üretilen polimerlerde genellikle akrilonitril en az farklı bir monomerle karıştırılmakta ve kopolimerler elde edilmektedir. Yapıya başka bir monomer eklenmesi saf poliakrilonitrilin kristallik oranında düşüş sağlamakta böylece boya molekülleri ve diğer kimyasallar yapıya daha kolay nüfuz edebilmektedir. Ayrıca yüksek camsı geçiş sıcaklığını (100-110°C) 75-80 °C civarlarına düşürerek boyama işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi gibi bir avantaj da sağlamaktadır. Poliakrilonitril kopolimer halde kullanıldığında polimerin herhangi bir çözügen içinde çözünürlüğü artmakta, eğirme işlemi kolaylaşmakta ve çekim sırasında lifler daha fazla uzayabilmektedir [3].

Poliakrilonitrilden yapılan lifler genel olarak akrilikler olarak adlandırılmaktadır ve akrilik lifleri kopolimer içerisinde %85-94 aralığında poliakrilonitril içermektedirler. %35-85 aralığında poliakrilonitril içerenler ise modakrilik lifler olarak adlandırılmaktadır. Ticari üretimi yapılan modakrilik liflerde akrilonitril yanında kullanılan diğer monomerler genellikle 2-vinil pridin, vinilklorür, viniliden klorürdür, akrilamit, vinilasetat olmaktadır. İlk modakrilik lif 1954' de üretimine başlanan Dynel'dir ve bu lif akrilonitril ve vinilklorürün kopolimeridir [3].

Akriliklerin genel olarak termal özelliklerine bakıldığında erime noktaları termal bozunma sıcaklıklarından daha yüksektir. Poliakrilonitrilin erime sıcaklığı yaklaşık 200 °C civarındadır ve bu sıcaklığa yaklaşıldığında polimer yapısı bozunmaya başlamaktadır. Bu sebeple poliakrilonitrili eriyikten işlemek mümkün değildir [2].

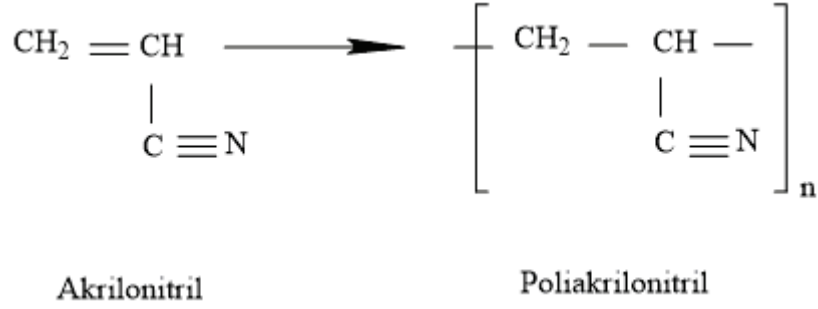
2.1.1 Poliakrilonitril sentezi

Akrilonitril, doymamış bir karboksilik asit olan akrilik asidin nitrilidir ve vinil siyanür olarak da isimlendirilmektedir [5].



Şekil 2.1 : Poliakrilonitrilin Monomer Yapısı

Sıvı haldeki akrilonitril, benzoil peroksit, potasyum persülfat gibi çeşitli katalizörler kullanılarak aşağıda gösterildiği gibi polimerize edilebilir [5].



Şekil 2.2 : Poliakrilonitrilin Polimerizasyonu

PAN polimerinin sentezi genel olarak serbest radikal polimerizasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemler; çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, sulu dispersiyon polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Belirtilen bu yöntemlerden sulu dispersiyon polimerizasyonu ticari olarak kullanılan en yaygın yöntemdir [2].

2.1.1.1 Çözelti polimerizasyonu

Reaksiyonların uygun bir çözücü yada seyreltici içinde gerçekleştiği polimerizasyonlar çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntem ticari işlemlerde yaygın olarak kullanılmakta ve polimerin izole edilmesi, yıkanması, çözünmesi gibi ekstra işlemler gerekmemekte ve üreticiye düşük maliyet avantajı sunmaktadır [2].

Akrilonitrilden çözelti polimerizasyonu ile PAN sentezi genel olarak polimer için uygun bir çözücü kullanılması ile homojen bir ortamda gerçekleştirilmektedir. Ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan çözücüler, yüksek polariteye sahip dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksittir (DMSO). Bunların yanında sulu çinko klorür ve sulu sodyum tiyosiyanat gibi inorganik sulu tuz çözeltileri de çözücü olarak kullanılmaktadır [2].

Zincir transferi çözelti polimerizasyonu için polimerizasyon oranını ve polimerin molekül ağırlığını etkilemesi açısından önemli bir etmendir. Diğer zincir transfer reaksiyonlarında ise yan dallar, boyar maddenin bağlanabileceği kısımlar, kromofor gruplar ve termal stabiliteyi azaltan yapısal defektler oluşabilmektedir. Elde edilen PAN'ın eğrilebilir çözelti formunda olması çözelti polimerizasyonunun sunduğu en önemli avantajlardandır. Yani polimerizasyon sonucu elde edilen polimer çözeltisi ile direkt olarak lif çekme işlemi gerçekleştirilebilmektedir [2].

Diğer yandan DMF'in zincir transfer sabitinin yüksek olması sebebiyle reaksiyon süresince sık sık zincir büyümesinin sonlanması olmaktadır bu sebeple kullanılan bu yöntem ile çok yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılamamaktadır [6].

2.1.1.2 Kütle (yığın) polimerizasyonu

Monomerin uygun bir başlatıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirildiği proses kütle polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu prosesin en belirgin avantajı saf polimer elde edilebilmesidir. Böylece polimerizasyon sonucu herhangi bir saflaştırma işlemi veya ayırma prosesi gerekmemektedir. Avantajlarının yanı sıra prosesin en önemli dezavantajı ısı kontrolünün kolaylıkla yapılamamasıdır [2-7].

Akrilonitrilin kütle polimerizasyonu nispeten düşük polimerizasyon oranı ve reaksiyon sırasında homojen bir ortam elde edilememesi yüzünden karmaşık ve hala üzerinde çalışılan bir prosestir. Diğer polimerizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında kütle polimerizasyonunda daha fazla yığılmalar ve çökelmeler olduğu yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir [2].

Kütle polimerizasyonunun otokatalitik doğası, reaksiyonun kontrolünü zorlaştırmaktadır ve bu sebeple, bu yöntemin ticari olarak kullanımı pek yaygın değildir. Otokatalitik etkinin temelde iki etmenden kaynaklandığı yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Birincisi, partikül oranı arttıkça, reaksiyon fazı olarak mevcut olan toplam parçacık yüzeyi artmaktadır. İkincisi, parçacık yüzey tabakasındaki radikallerin zincir hareketliliğinde bir azalma meydana gelmektedir. Sonuç olarak, zincir büyümesi nispeten az etkilenirken radikal sonlandırma adımı olumsuz etkilenmektedir [2].

2.1.1.3 Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu monomerlerin su içerisinde uygun bir emülgatör ve radikal başlatıcı ile karıştırılması esasına dayanmaktadır. Emülgatörler, monomerleri çapları 5nm civarında olan küçük miseller halinde dağılmasını sağlamaktadır. Radikaller sulu dispersiyon polimerizasyonundakine benzer şekilde sulu fazda oluşmaktadır ve oluşan bu radikaller monomer miseller tarafından hızla emilmektedir. Zincir büyümesi ilk radikalin partiküle absorbe olmasıyla başlamakta ve ikinci bir radikal absorbe olana kadar devam etmektedir. Bu yöntemle üretilen partiküllerin sadece yarısı büyüyen bir radikal içermektedir, bu yüzden bu yöntemin

yüksek molekül ağırlığına sahip polimer üretime ve yüksek polimerizasyon oranına uygun olduğu yapılan birçok çalışmada belirtilmektedir [6].

2.1.1.4 Sulu dispersiyon polimerizasyonu

Persülfatlar, perkloratlar veya hidrojen peroksit gibi inorganik bileşikler eşliğinde başlangıç ve radikal büyüme aşamalarının sulu bir fazda meydana geldiği temel polimerizasyon şeklidir. Prosesin en temel özelliklerinden biri monomer fazın dağıtma fazında çözünüyorken işlem proses sonucu oluşan polimerin dağıtma fazında çözünmemesidir. Sulu dispersiyon polimerizasyonu akrilik liflerin üretiminde en yaygın olarak kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Başlangıç fazı ve radikal büyüme aşamaları sulu bir faz içinde meydana gelmektedir ve monomer konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı zincir büyümesi sınırlı şekilde gerçekleşmektedir. Moleküler zincirler eşik değerindeki molekül ağırlığına ulaştıktan sonra topaklanma veya çökelmeler görüldüğünde çekirdeklenme meydana gelmektedir [2].

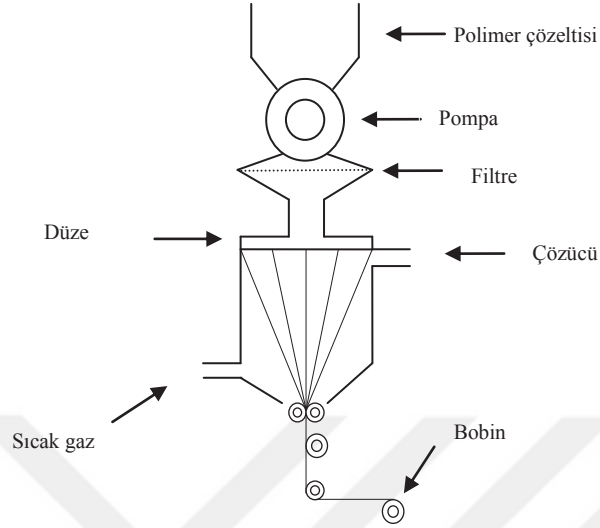
Sulu dispersiyon polimerizasyonunda su/monomer oranı üretilen parçacığın yoğunluğu ve küresel yapısı üzerinde etkiye sahiptir. Azalan su/monomer oranı üretilen parçacıkların daha yoğun ve küresel yapıda olmasına neden olmaktadır. Çünkü, azalan su miktarı aglomerasyon yerine partikül içinde polimerin büyümesini sağlamaktadır [2].

2.1.2 Poliakrilonitril lif üretimi

Literatürde bilinen birçok lif tanımı vardır. Bir malzemenin lif olarak kabul edilebilmesi için uzunluk/ çap oranının en az 100 birim gibi oldukça yüksek bir farka sahip olması gerekmektedir ve genel olarak lifler uzunluk/ çap oranı çok yüksek olan, küçük kesitli, ipliğimsi ve esnek malzemeler olarak tanımlanabilmektedir [2].

Lif üretim prosesi, polimer eriyiği kullanılıyorsa eriyikten lif çekme prosesi, polimer çözeltisi kullanılıyorsa çözeltiden lif çekme prosesi olarak adlandırılmaktadır. Yukarıda anlatıldığı gibi eriyikten çekme işlemi akrilik liflere uygulanamazken, ticari lifler dahil olmak üzere akrilik lifler çözeltiden çekme işlemi ile elde edilmektedir. Çözeltiden çekme işleminde polimer uygun çözücüde çözünüp viskoz bir polimer çözeltisi elde edilmektedir. Ardından bu çözelti düze adı verilen delikli bir kalıptan geçirilerek tek tek filamentler elde edilmektedir. Düzelerden geçen

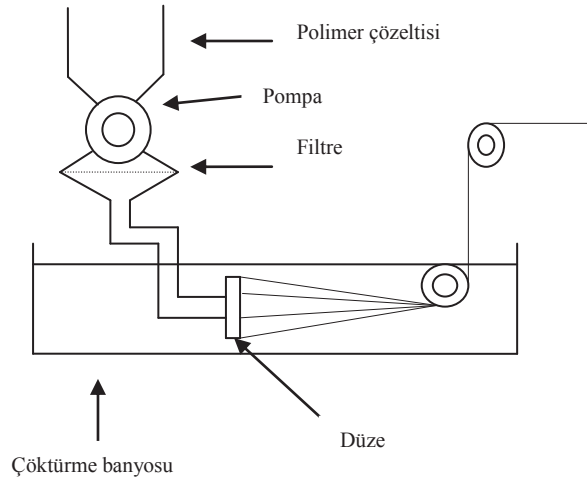
polimer çözeltilisinin filament halini alması için çözücünün uzaklaştırılması gerekmektedir [2].



Şekil 2.3 : Kuru Çekme Yöntemi [3].

Şekil 2.3'te görüldüğü üzere düzelerden geçen polimer çözeltinin çözücüsü sıcak hava veya inert bir gaz yardımı ile uzaklaştırılıyorsa kuru eğirme olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan havanın sıcaklığı veya gazın yapısı tamamen çözücünün cinsine göre seçilmektedir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen filamentler bir miktar çekmeye maruz bırakılarak bobinlere sarılmaktadır [3].

Yaş eğirme yönteminde de kuru eğirmeye benzer şekilde polimer çözeltisi hazırlanır ve düzelerden geçirilmektedir. Düzeden çıkan polimer çözeltisi koagülasyon banyosu veya çöktürme banyosu olarak da adlandırılan içi sıvı dolu bir havuzdan geçirilmektedir. Bu işlem sırasında çözücü banyo içerisinde kalırken elde edilen filamentler yine çekilerek bobinlere sarılmaktadır. Şekilde yaş çekmeyi anlatan bir görsel mevcuttur [3].



Şekil 2.4 : Yaş Çekme Yöntemi [3].

2.1.3 Poliakrilonitril liflerinin kimyasal özellikleri

Yukarıda da anlatıldığı gibi PAN lifleri yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında kimyasal yapıları bozulan malzemelerdir ve bu sebeple eriyikten eğirme işlemi ile üretilemezler. PAN lifleri yaklaşık 150 °C de sararmakta daha yüksek sıcaklıklara çıktığında ise kararmalar gözlenmektedir.

Bahsedilenlerin yanı sıra akrilik lifleri biyolojik malzemelere, güneş ışığına ve çoğu kimyasala karşı dirençli bir malzemedir. Bu sebeple kolaylıkla kuru temizleme yapılabilir. Bu lifler dimetil asetamid (DMAc), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), lityum bromür (LiBr), çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi bilinen çok az çözücüde çözünür. Ek olarak yapılan çalışmalar ışığında diğer elyaflar ile karşılaştırıldığında akrilik elyafların oksitleyici ajanlara karşı naylon, pamuk ve asetat ipliklerinden daha dirençli olduğu bilinmektedir [3].

2.1.4 Poliakrilonitril liflerinin fiziksel özellikleri

Eğirme sonucu elde edilen PAN lifleri çoğunlukla sürekli lifler halindedir. Elde edilen bu sürekli lifler ticari olarak iplik haline dönüştürülürken tekstüre adı verilen bir takım ısıl, kimyasal ve fiziksel işlemlere maruz bırakılmaktadır. Isıl bozunma sıcaklığından kaynaklı olarak tekstüre işlemleri akrilik elyaflar için pek uygulanabilir yöntemler değildir [2].

Akrilik liflerin genel olarak kopma mukavemeti 2, 2 ile 3,6 g/denye arasında kopma uzaması ise %33 ile %66 arasında değişim göstermektedir. Yapılan çalışmalarda

liflerin denye değerinin yüksek olması, bu liflerin yüksek uzama gösterdiği ve daha düşük mukavemetli olduklarını göstermektedir [2].

Akrilikler ticari olarak genellikle doğal lif olan yn yerine kullanılır ve yönden daha yüksek mukavemet göstermektedir. Ayrıca akrilik lifler naylon ve polyester lifleri ile karşılaştırdıklarında orta sertlikte bir lif yapısına ve daha düşük kopma uzaması ve kopma dayanımına sahiptirler. Polyamid ve polyesterden biraz daha fazla nem emici özellik göstermesine rağmen pamuk, yn ve suni ipeğe kıyasla daha az nem emici özellik göstermektedir [2].

2.1.5 Poliakrilonitril liflerinin termal zellikleri

Akrilik lifler genel olarak erime sıcaklığına yakın sıcaklık değerlerinde termal olarak bozunan malzemelerdir. Buna ek olarak ticari olarak kullanılan malzemeler oldukları için akrilik ve modakrilik lifleri için yanma ve tutuşma davranışları önemlidir. Akrilik lifler de polyamid ve polyester gibi yanmakta ve aynı zamanda erimektedir. Genellikle ticari olarak malzemede kendiliğinden snebilme özelliği istenir. Bu zellik de akrilik liflerinde vinilklorür gibi halojen monomerler ile kompozit yapılarak elde edilebilmektedir [3].



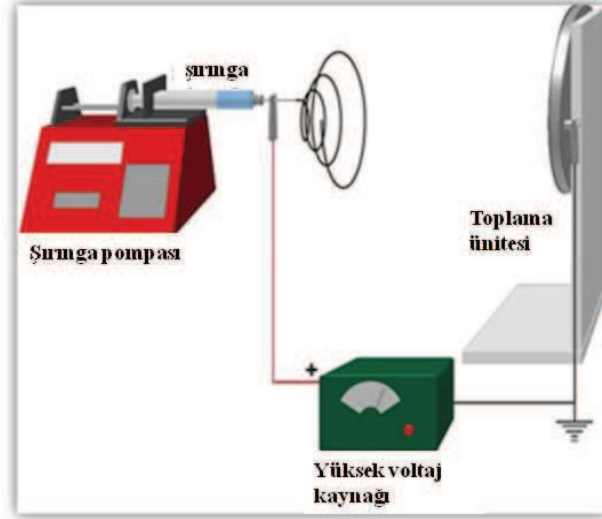
3. POLİAKRİLONİTRİL NANO LİFLERİ VE ÖZELLİKLERİ

3.1 Nanolif Üretim Yöntemleri

Elektroeğirme yöntemi temel olarak bir polimer çözeltisinin veya eriyiğinin bir iğneden ya da kapiler bir uçtan püskürtülmesi ve bu sırada elektriksel alana maruz bırakılmasıyla jet haline getirilerek, karşıda bulunan kolektöre biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Oluşan polimer jeti, iğne ucundan toplayıcıya doğru aradaki elektrik alanın şiddetine bağlı olarak çekilmektedir [8]. Diğer bir ifade ile polimer çözeltisinin veya eriyiğinin elektrostatik olarak çekime maruz kalmasıyla oluşan çok ince polimer jeti sayesinde nanometre ile mikrometre boyutlarında liflerin üretilmesini sağlayan kolay ve modifiye edilebilir bir yöntemdir [9]. Bu yöntemle üretilen liflerin geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olması sebebiyle ilaç salınımı, doku mühendisliği, filtrasyon sistemleri ve enerji depolama malzemeleri uygulamaları gibi geniş bir kullanım alanı vardır [10].

Elektroeğirme yöntemi, polimer esaslı nanoliflerin üretimi için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. Aynı zamanda akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, fizik, polimer, makine ve tekstil mühendisliği gibi çok çeşitli disiplinleri bir arada bulunduran multi disiplinler bir yöntemdir [11].

Şekil 3.1’de sıkça kullanılan temel elektro eğirme düzeneği verilmiştir. Bu düzenekte hazırlanan polimer eriyiği veya çözeltisi bir şırınganın içine yerleştirilmektedir. Besleme ünitesinde bulunan iğnenin ucundaki polimer damlası uygulanan elektrostatik kuvvetle birlikte polimer jeti haline dönüşmekte ve toplama ünitesinde lif formunda birikmektedir.



Şekil 3.1 : Elektroğirme Cihazı.

3.2 Nanolif Üretimini Etkileyen Faktörler

Elektro eğirme işlemi süresince lif yapısını etkileyen etmenler genel olarak üç başlık altında toplanabilir. Bunlar: polimer çözelti özellikleri, proses koşulları, dış etkenler (nem, basınç, atmosfer türü) [12].

3.2.1 Polimer çözelti özellikleri

Polimerin cinsi, çözücünün cinsi, çözgenin buharlaşma sıcaklığı ve basıncı, % polimer konsantrasyonu, moleküler ağırlık, çözelti viskozitesi, çözelti iletkenliği, çözeltinin yüzey gerilimi vb. parametrelerin polimer çözeltilisine ve elde edilen lif özelliklerine etki ettiği birçok çalışmada rapor edilmiştir. Polimer cinsi, moleküler ağırlığı, kristalinite derecesi, amorf ve kristalin bölge oranı, çözücü cinsi, çözücünün polaritesi, çözücünün yüzey gerilimi, polimer çözücü etkileşimi, çözünebilirlik parametreleri, polimerin çözücü içindeki çözünme hızını, sıcaklığını, viskozitesini ve oluşacak lifin morfolojisini direkt bir şekilde etkilemektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer çözüldüğünde düşük molekül ağırlığına sahip polimere kıyasla daha yüksek viskoziteye sahip bir polimer çözeltisi elde edilmektedir. Ayrıca, lif eldesi için çözeltinin yeterli viskoziteye sahip olması gerekmektedir yani belirli moleküler ağırlığın veya % polimer konsantrasyonun altında eğirme başarısız olabilmektedir. Bunun yanında jetin toplama bölgesine hareketi boyunca yüzey gerilimi boncuksu yapıların oluşmasına neden olabileceğinden elektro eğirme işleminin başlaması için polimer çözeltisinin yüzey geriliminin aşılması gerekmektedir. Elektro eğirme işleminde polimer jetin gerilmesi yüklerin birbirini itmesi sayesinde sağlanmaktadır bu nedenle polimer çözeltisinin iletkenliği önemli

bir parametredir. Polimer çözeltilisinin iletkenliğinin artmasıyla birlikte elektro eğirme jeti ile daha fazla yük taşınabilmektedir [12].

3.2.2 Proses koşulları

Elektro eğirme işlemi sırasında uygulanan voltaj, besleme hızı, sıcaklık, iğne tipi, iğne çapı, toplama ünitesinin iğneye olan uzaklığı gibi çeşitli etmenlerin lif yapısı üzerine etkili olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Polimer çözeltilisine uygulanan voltaj elektro eğirme işlemi için temel parametrelerden birtanesidir. Yüksek voltajla birlikte çözeltideki elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini aşarak elektro eğirme işlemi başlatacaktır. Ayrıca jet başlangıcı sırasında iğne ucunda oluşan Taylor Konisi'nin kararlı bir hal almasında da yüksek voltajın önemli bir etkisi vardır. Uygulanan voltajın yanı sıra besleme hızı elektro eğirme ile elde edilen lifin morfolojik yapısı için önemli bir parametredir. Eğirme sırasında belirlenen bir voltaj değerinde Taylor Konisinin kararlı hale gelebilmesi için uygun besleme hızı kullanılmalıdır. Besleme hızı arttığında iğne ucundan çıkan çözelti hacmi artacağından lif çapında bir artış meydana gelebilir. Çok yüksek besleme hızında verim artarken, çözgenin uzaklaşması zorlaşabilmektedir bu yüzden verim ve morfoloji arasında bir seçim yapılması gerekebilmektedir. Sıcaklık ise çözelti viskozitesini azaltan ama aynı zamanda çözeltide buharlaşmayı artıran bir parametredir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte çözelti viskozitesinde bir miktar azalma gözlenir böylece daha ideal yapıda bir lif morfolojisine ulaşılabilmektedir. Toplama ünitesinin uzaklığı, elektriksel alanda jetin kolektöre ulaşma süresi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Bağımsız lif formunun elde edilebilmesi yani elektro eğirme jetinin üzerindeki çözücünün buharlaşması için yeterli zamana ihtiyaç vardır. Bu sebeple toplama ünitesinin mesafesi önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Başka bir ifadeyle toplama ünitesinin uzaklığı azaldığında jetin kolektöre ulaşma süresinde bir azalma ile birlikte elektrik alan şiddetinde artış gözlenecektir. Bu değişimin sonucu olarak ise lif yerine boncuk formundaki yapılar oluşabilmektedir [12].

3.2.3 Dış etkenler

Elektro eğirme işlemi sırasında lif morfolojisine etki eden polimer çözeltilisinin özellikleri ve proses koşulları dışında dış etmenler olarak adlandırılan nem, basınç ve atmosfer koşulları gibi etmenler de mevcuttur. Çalışma ortamının yüksek nem

oranına sahip olması polimer jeti üzerinden çözücünün uçmasını engelleyen bir faktördür. Bu sebeple uçamayan çözücü lif üzerinde delikli yapılar oluşturabilir. Elektro eğirme işlemi sırasında ideal bir lif eldesi için doğru basınç aralığında çalışmak önemli parametrelerden biridir. Literatürde yapılan çalışmaların hemen hemen hepsi atmosferik basınç koşullarında gerçekleştirilmiştir. İstenilmesi durumunda kapalı bir sistemde çalışılabilir. Basınç atmosfer basıncının üstünde olduğunda polimerin akışı zorlaşabilir. Basınç, atmosferik basıncın altında olduğunda, şırıngadaki polimer çözeltisi iğnede dışarı akma eğilimi gösterebilir ve bu durum kararsız jet başlangıcına sebep olabilir. Çok düşük basınçta, elektrik yüklerinin deşarj olması nedeniyle elektro eğirme işlemi mümkün değildir [12].

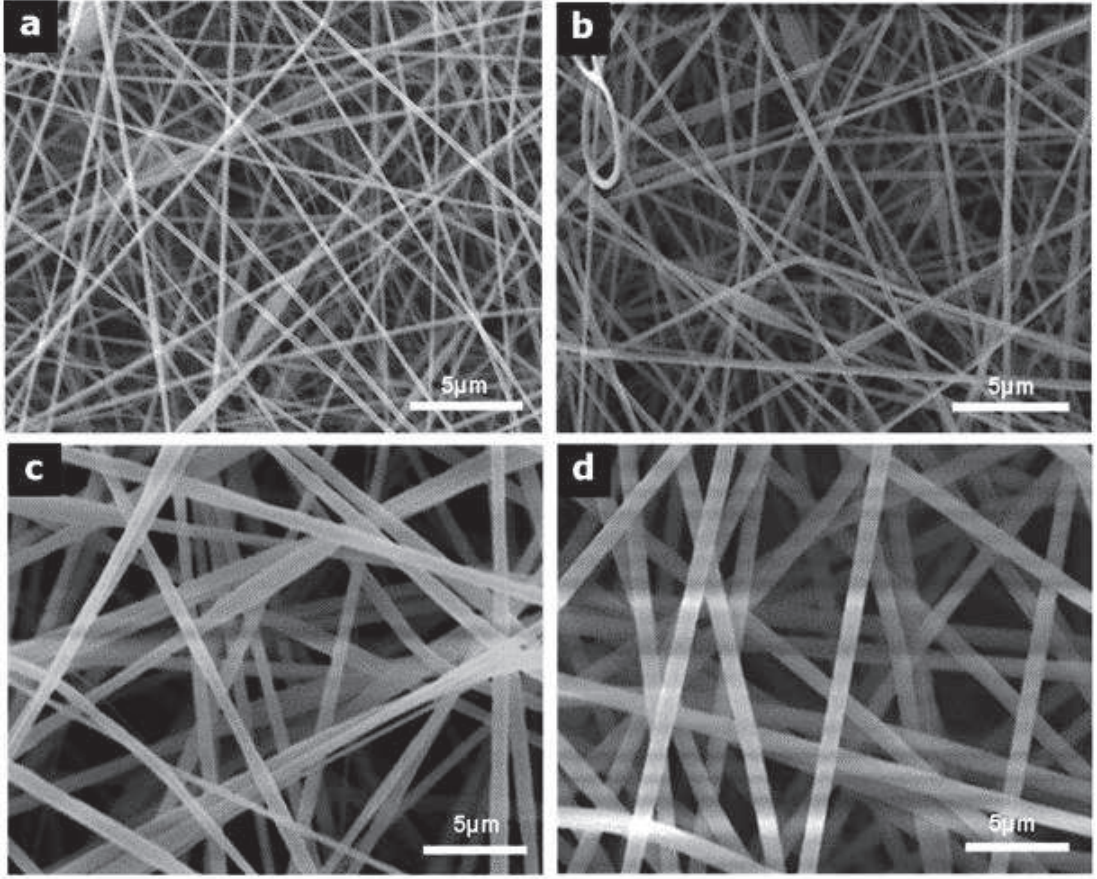


4.PAN NANOLİFLERİ VE NANOKOMPOZİT PAN LİFLERİ

Yukarıda da anlatıldığı üzere poliakrilonitril çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerik bir malzemedir. Bu özelliklerden kaynaklı olarak elde edilen poliakrilonitril nanolifleri endüstride çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra poliakrilonitril çok çeşitli dolguları bünyesine kabul edebilen bir polimerdir ve poliakrilonitrilin bu zengin yapısı literatür çalışmalarının da oldukça çeşitlenmesine yol açmıştır. İlk kısımda poliakrilonitril nanoliflerinin eğirme prosesinin optimizasyon çalışmaları incelenmiştir. İkinci kısımda ise nanokompozit PAN lifleri ile yapılan çalışmalara yer verilecektir.

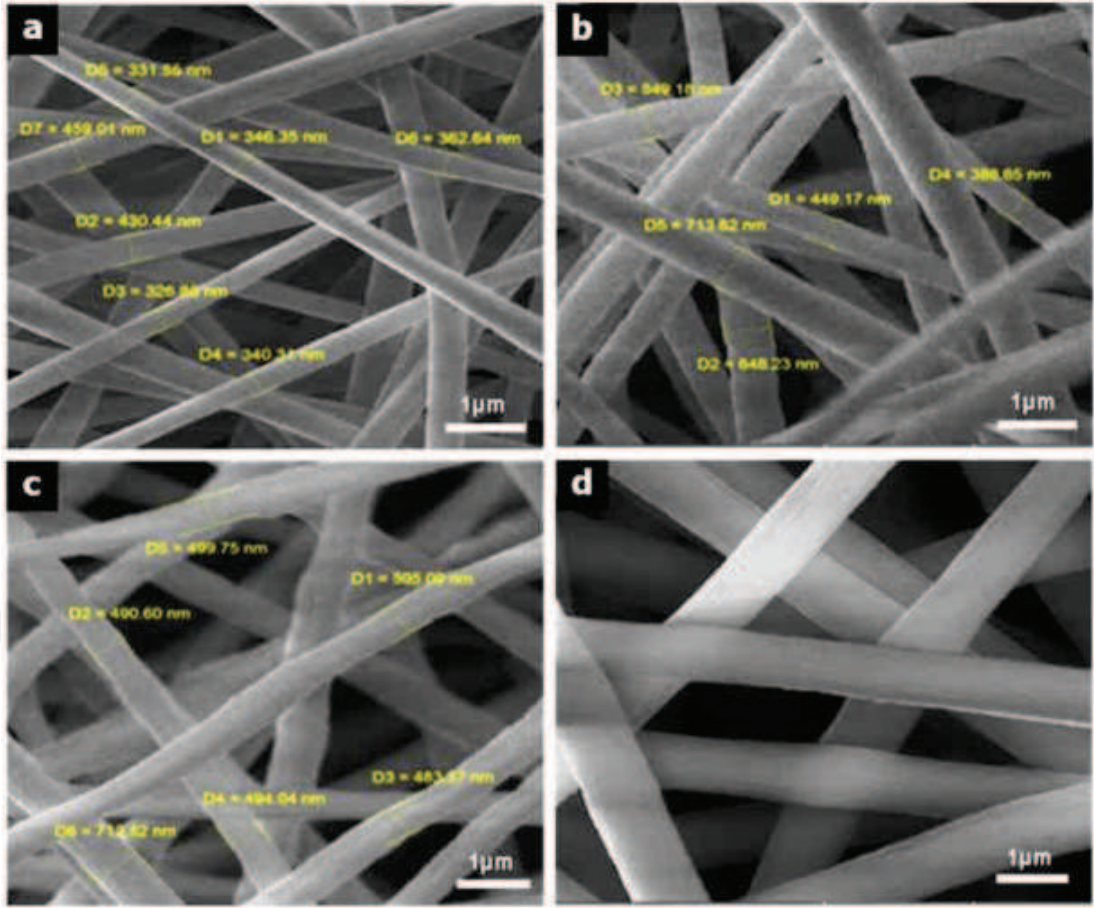
Elektroeğirme işlemi temel olarak kullanılan voltaj değeri, besleme hızı, kolektör mesafesi ve daha birçoğunun bulunduğu hassas proses parametrelerine sahiptir. Bu sebeple çalışmalarda yapılan optimizasyon çalışmaları oldukça önemlidir. Aşağıda incelenen literatür çalışmalarında lif eldesi için gerekli proses parametreleri ve proses parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri görülmektedir.

Khan ve arkadaşları, bu çalışmada elektro eğirme prosesi boyunca çözelti özelliklerinin ve proses parametrelerinin lif morfolojisi, mekanik özellikleri ve yüzey özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışma boyunca poliakrilonitril (PAN) polimeri kullanılırken, ağırlıkça %6, %8, %10 ve %12 olmak üzere dört farklı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı ile 85°C' de homojen bir görüntü elde edilene kadar karıştırılmıştır. Polimer çözelti konsantrasyonunun lif morfolojisi ve lifin mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirtilmektedir. Aşağıda verilen SEM görüntülerinde sabit proses parametrelerinde farklı konsantrasyonlardaki PAN çözeltileri ile hazırlanan liflerin görüntüleri verilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda gözlenen boncuksu yapılan konsantrasyon arttıkça kaybolmuştur. Ayrıca konsantrasyonun artmasıyla beraber artan viskoziteye bağlı olarak lif çaplarında da 208 nm' den 881 nm' ye kadar bir artış gözlenmiştir [13].



Şekil 4.1 : Farklı konsantrasyonlar ile hazırlanmış PAN nanoliflerin SEM görüntüleri (a) ağırlıkça % 6, (b) ağırlıkça %8, (c) ağırlıkça %10, (d) ağırlıkça %12 (voltaj:21kV, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150 mm, besleme hızı 1.5 ml/saat) [13].

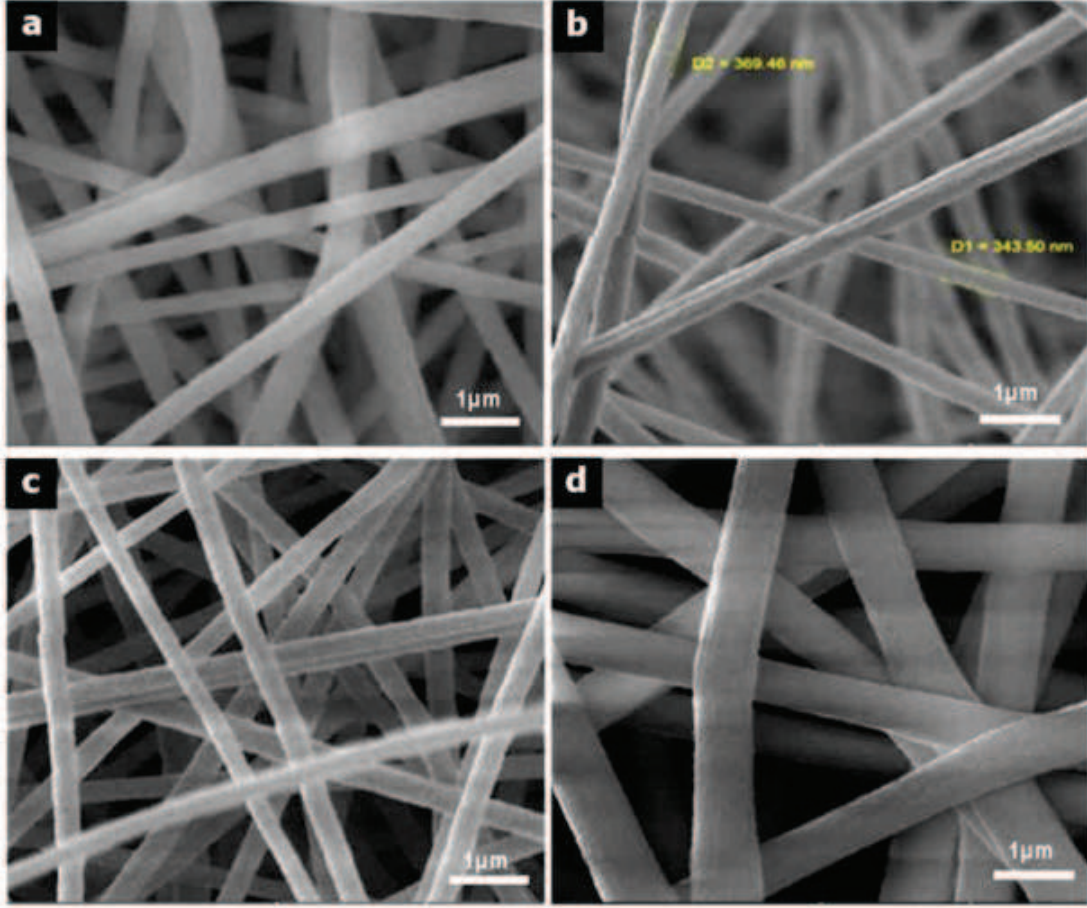
Çözelti özelliklerinin etkileri gözlemlendikten sonra proses parametrelerini incelemek amacıyla %10'luk polimer çözeltisi referans olarak seçilmiş ve minimum besleme hızı 0.8 ml/saat olarak belirlenmiş, bu besleme hızının altında lif elde edilememiştir. Besleme hızının lif morfolojisine etkisini gözlemek amacıyla dört farklı besleme hızıyla eğrilen lifler incelenmiş ve FESEM görüntüleri şekil 4.1' de verilmiştir [13].



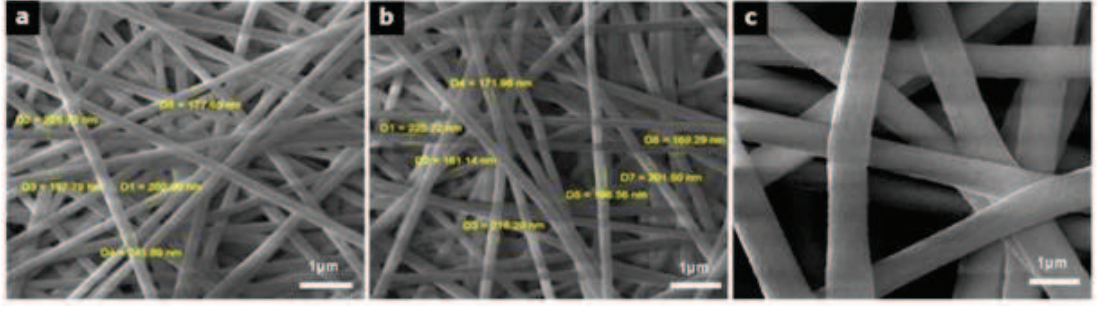
Şekil 4.2 : %10 konsantrasyon ile hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı besleme hızlarındaki FESEM görüntüleri (voltaj: 21kV, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150mm) (a) 0.8 ml/sa, (b) 1.0 ml/sa, (c) 1.2 ml/sa ve (d) 1.4 ml/sa [13].

Şekil 4.2’de görülen FESEM görüntülerine bakıldığında besleme hızının artmasıyla birlikte liflerin daha doğrusal yapıda elde edildiği gözlenmektedir. Besleme hızı 0.8 ml/saat’den 1,4 ml/sa’e çıkarıldığında ortalama lif çapında 398 nm’den 896nm’ye ulaşan bir artış gözlenmiştir. Voltajın lif morfolojisi üzerine etkisini araştırmak için bütün eğirme parametreleri sabit tutularak voltaj 15 kV ile 21 kV arasında değiştirilmiştir. 15 kV ile 17 kV arasında yapılan eğirme işleminde aralıklı damlamalar gözlenmiş fakat voltaj 18 ile 21 kV değerlerine çıktığında eğirme işlemi stabil hale gelmiştir. Voltaj değeri 18 kV’den 20 kV’ye çıkarıldığında lif çapları 383 nm’den 332 nm’ ye düşmüş fakat voltaj 21kV’ye çıkarıldığında lif çapları 750 nm’ye yükselmiştir. Bu durum artan voltajın çiftli etkisinden kaynaklanabileceği ile açıklanmaktadır. Artan voltaj değeri ile birlikte polimer jetinde aynı anda iki yada üç saçılma ile lif oluşumu gözlenebilmekte ve bu durum lifin çapını azaltıcı etki göstermektedir. Diğer yandan voltaj daha da arttığında polimer jetinin kolektöre geliş

zamanı azaldığı için yeterli yönlenme sağlanamamakta ve lif çapında artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.3’ de farklı voltajlarda eğrilen liflerin FESEM görüntüleri verilmiştir [13].



Şekil 4.3 : DMF ile %10 konsantrasyonda hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı voltaj değerlerindeki SEM görüntüleri (besleme hızı: 1.5 ml/sa, iğne ile toplayıcı arası mesafe 150 mm) (a)18kV, (b) 19kV, (c) 20kV ve (d) 21kV [13].

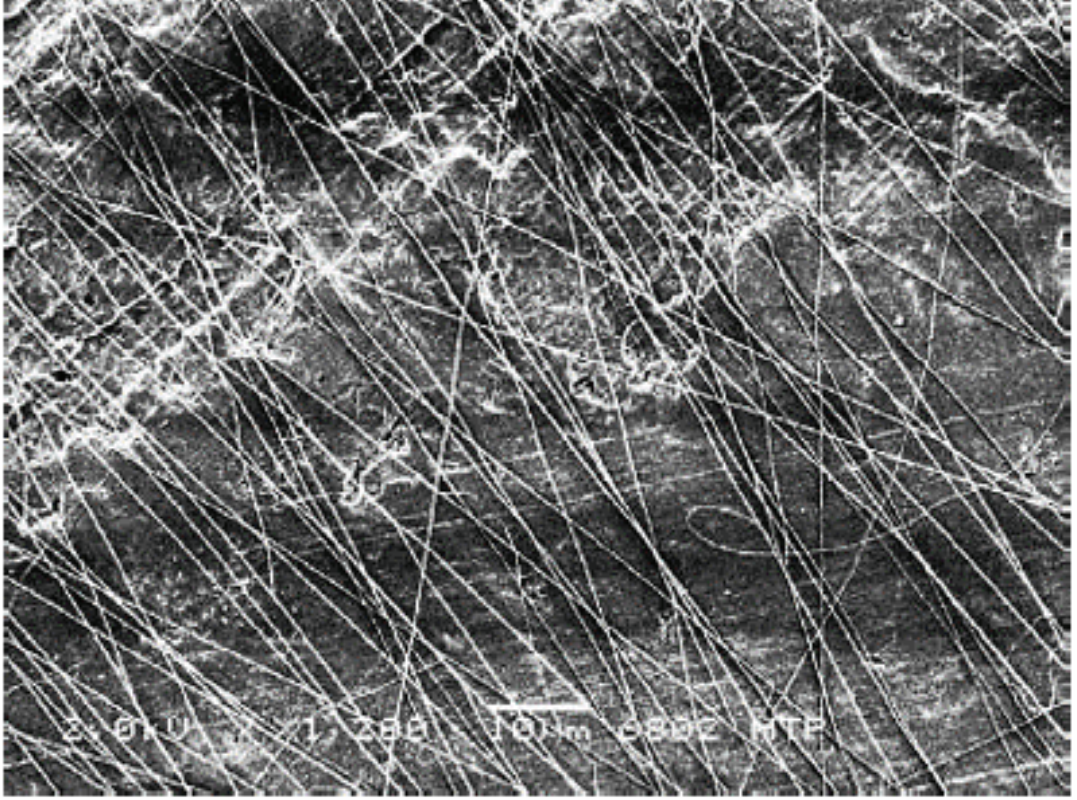


Şekil 4.4 : %10 konsantrasyonla hazırlanmış PAN nanoliflerinin farklı iğne kolektör arası mesafedeki FESEM görüntüleri (voltaj:21 kV, besleme hızı: 1.5 ml/sa) (a)110 mm, (b)130 mm (c)150 mm [13].

İğne ucu ile kolektör arası mesafenin lif morfolojisine olan etkisini araştırmak için diğer tüm parametreler sabit tutularak mesafenin 110 mm'den 150 mm' ye çıkarılmasıyla gözlenmiştir. Mesafeyi değiştirilerek üretilen liflerin FESEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Normal koşullarda sabit voltaj ve besleme hızında mesafenin artırılması polimer jetinin gerilmesini artıracığı için lif çapının azalmasına yol açacaktır ancak çalışmada elde edilen sonuçlara bakıldığında mesafenin artmasıyla beraber lif çaplarında üç kata yakın bir artış gözlenmiştir. Bu durum şöyle açıklanmaktadır; mesafenin artırılmasıyla birlikte elektrik alan şiddeti azalmış ve ortamda daha küçük bir gerdirme kuvveti oluşmuştur. Böylece çok fazla kuvvete maruz kalmayan lifler daha büyük çapta oluşmuştur [13].

Tüm bu sonuçlara ek olarak polimer çözeltideki PAN konsantrasyonunun artmasıyla birlikte liflerin gerilme ve kopma mukavemetleri de bir artış göstermiştir. Ayrıca PAN'ın hidrofobik yapısından kaynaklı olarak artan polimer çözelti konsantrasyonu ile birlikte liflerin hidrofobik özellikleri artmıştır [13].

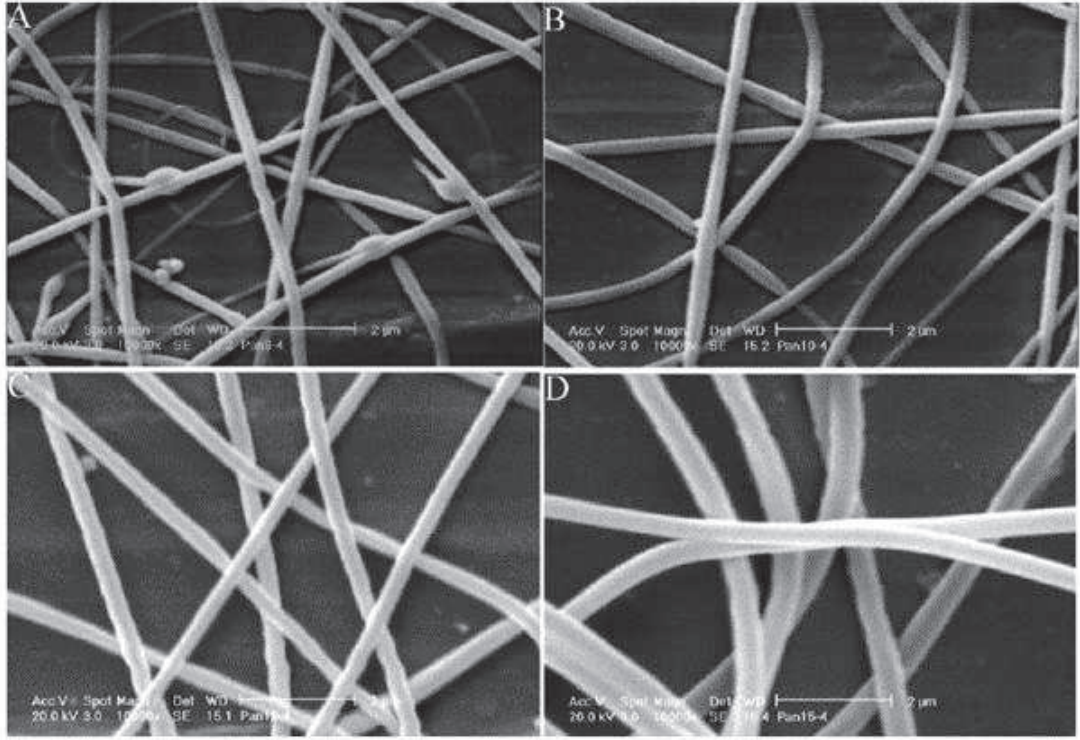
Gu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbon nanoliflerin ön malzemesi olarak poliakrilonitril nanolifleri elde etmişlerdir. Elde edilen bu nanolifler elektro eğirme yöntemi kullanılarak üretilmiş ve çapları 130-280 nm aralığında değişim göstermiştir. Bu çalışmada elektro eğirme yöntemi ile oryante olmuş lifler elde etmek amacıyla basit ve etkili bir yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde kolektör olarak iki adet topraklanmış alüminyum folyo şeridi kullanılmıştır. Elektrostatik yöntemle yönlendirilen lifler iki folyo aralığında hizalanmıştır. Üretilen nanoliflerin morfolojik yapıları için yapılan taramalı elektron mikroskop görüntüleri aşağıda verilmiştir [14].



Şekil 4.5 : Elektro eğirme ile elde edilmiş yönlenmiş PAN liflerinin SEM görüntüsü [14].

Şekil 4.5’de verilen SEM görüntüsünde yukarıda anlatılan yöntem ile yönlendirilmiş PAN lifleri görülmektedir. Çalışma sonuçlarına göre liflerin çap dağılımları ortalama bir aralığa sahiptir ve istenen yönlenme işlemi başarıyla elde edilmiştir [14].

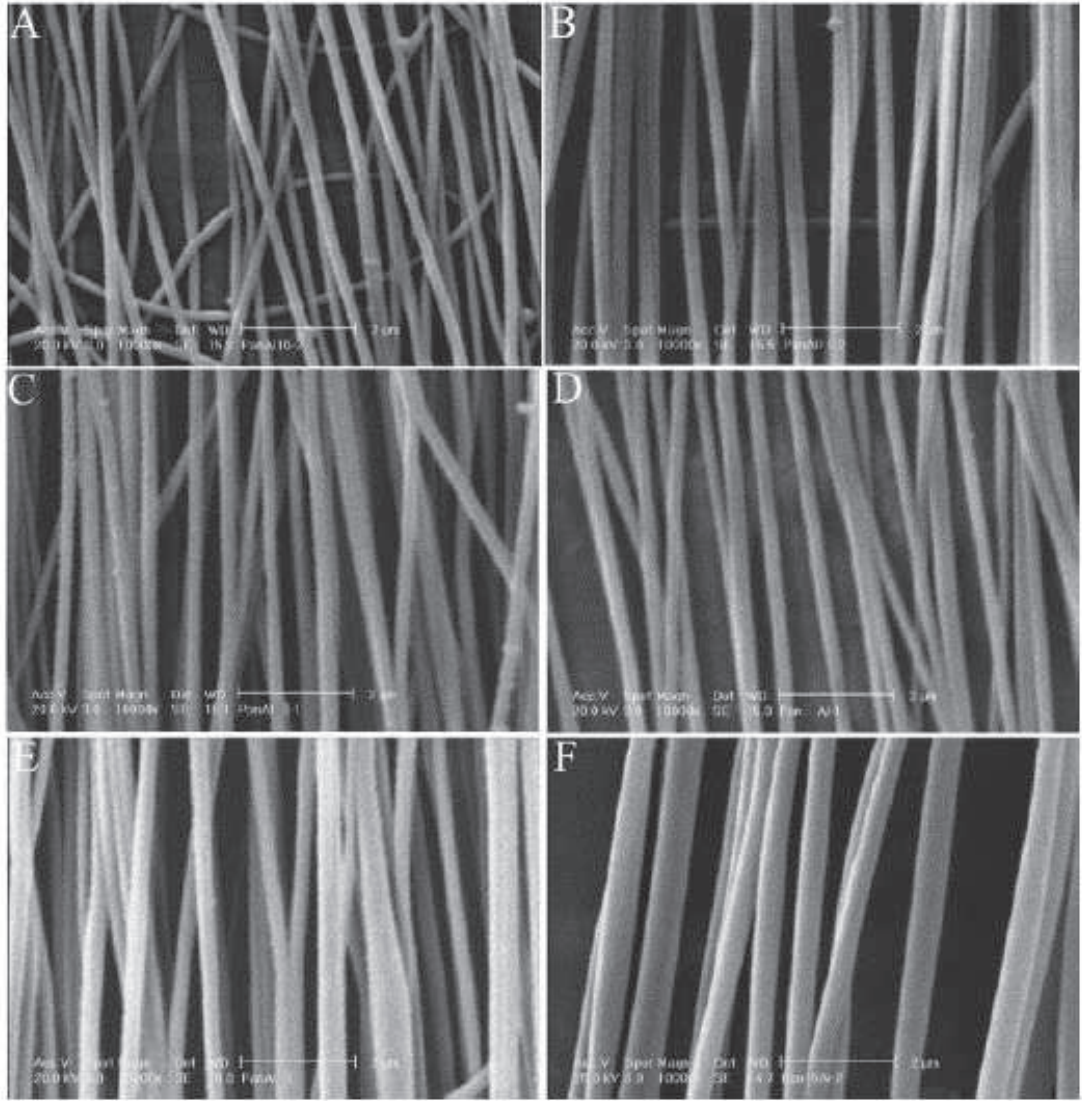
Jalili ve arkadaşları, tek eksenli yönlenmiş PAN liflerinin elektro eğirme yöntemi ile üretilmesi sırasında etkili olan temel parametreler üzerine çalışmışlardır. Çalışmada farklı konsantrasyonlar ile hazırlanan PAN/DMF çözeltileri kullanılmıştır. Farklı miktarlarda PAN içeren liflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir [15].



Şekil 4.6 : Farklı konsantrasyonlarda ki PAN lifinin SEM görüntüleri a) %9 b) %10 c) %12 d) %15 [15].

Şekil 4.6' da görüldüğü üzere %8'lik polimer konsantrasyonunda düzenli bir lif formu elde edilememiş ve boncuksu yapılar görülmüştür. Benzer şekilde %9'luk konsantrasyona bakıldığında, lif yapısında topaklanmalar gözlenmesinin yanısıra lif çapında da bir miktar artış gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında %10'luk konsantrasyon bu çalışma için ideal değer olarak belirlenmiş, %10'un altındaki konsantrasyon değerlerinde tam olarak lif formu elde edilememiş, boncuksu yapılar kolektör üzerinde toplanmış, bu değer üzerine çıktığında ise lif morfolojisinin iyileştiği ve düzenli lif yapılarının elde edildiği sonucuna varılmıştır. Çalışma sırasında konsantrasyon %15'e ulaştığında düzenli lif yapılarının yanı sıra lif çaplarında da kademeli bir artış gözlenmiştir ama bu değer üzerine çıktığında polimer çözeltisinin akışkanlığı azaldığı için elektro eğirme işlemi zorlaşmıştır. Kısaca en iyi şekilde yönlendirilmiş nanolifler %10 ve %15 konsantrasyon aralığında elde edilmiştir.

Sonuçlara ek olarak eğirme düzeneğindeki iğne kolektör mesafesi, uygulanan voltaj ve elektrostatik kuvvetler liflerin yönlendirilmesi için önemli parametreler olarak saptanmıştır [15].

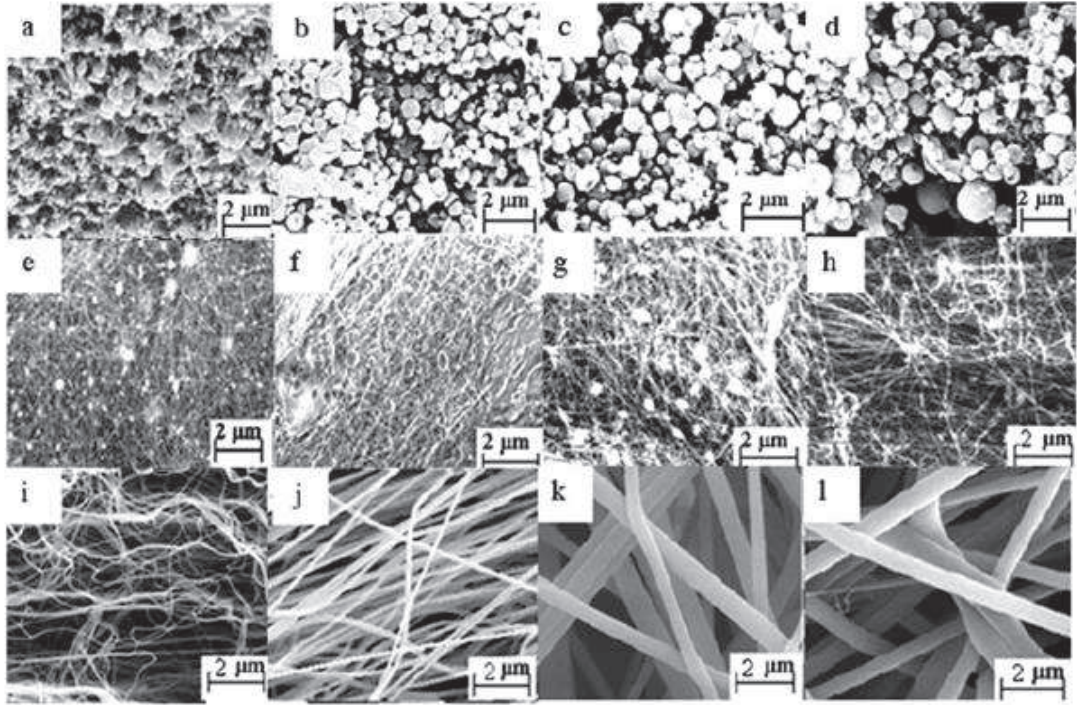


Şekil 4.7 : Farklı konsantrasyonlarla hazırlanmış liflerin yönlenmesini gösteren SEM görüntüleri (A) ağırlıkça %10, (B) ağırlıkça %11, (C) ağırlıkça %12, (D) ağırlıkça %13, (E) ağırlıkça %14, (F) ağırlıkça %15 [15].

Şekil 4.7’ de gösterilen lifler farklı polimer konsantrasyonlarda hazırlanmış ve farklı koşullar kullanılarak eğrilmişlerdir. Örneğin, ortalama 245 nm çapa sahip lifler ağırlıkça %12 polimer konsantrasyonunda 9kV voltajda elde edilmiştir. Nanoliflerin çapları 400 nm’den 240 nm’ye düştüğünde yönlenme için düşük voltaj değerlerine ihtiyaç duyulmuş ancak yönlenme işleminin zorluğundan dolayı kopmalar meydana gelmiş ve daha kısa nanolifler elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında bu yöntemle elde edilen tek eksenli yönlenmiş nanoliflerin 5000’den büyük en/boy oranına sahip olduğu ve konsantrasyon artırıldığında ise lif morfolojisinde iyileşme olduğu gözlenmiştir [15].

Genel olarak, lif yönlenme yoğunluğunun elektro eğirme düzeneğindeki artan boşlukla birlikte azaldığı gözlenmiş ve en ideal üretim koşullarının %10 ile %15 PAN/DMF çözelti konsantrasyonlarının da sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır [15].

Wang ve arkadaşları, PAN'ın karbon lifi için bir ön malzeme olması ve karbonu aktive edici olarak kullanılması ilkesinden yola çıkmışlardır. Ön malzeme olan PAN nanolifinin çapı, liflerin karbonizasyonu, aktivasyon koşulları, karbon liflerinin yapısı ve kullanım koşulları gibi birçok durumu etkilemektedir. Bu sebeple Wang ve arkadaşları etkin lif çapını elde edebilmek için çok çeşitli parametrelerde eğirme işlemi yapmış ve sonuçları raporlamışlardır. Aşağıda farklı konsantrasyonlarda eğrilmiş PAN liflerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir [16].



Şekil 4.8 : Farklı konsantrasyonlardaki PAN liflerinin SEM görüntüleri (a) ağırlıkça % 0.5, (b) ağırlıkça % 1.1, (c) ağırlıkça % 2.1, (d) ağırlıkça % 3.1, (e) ağırlıkça % 5.1, (f) ağırlıkça % 9.6, (g) ağırlıkça % 13.8, (h) ağırlıkça % 16.1, (i) ağırlıkça % 17.5, (j) ağırlıkça % 19.0, (k) ağırlıkça % 19.7, ve (l) ağırlıkça % 20.3 [16].

Şekil 4.8'de ki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere düşük konsantrasyon değerlerinde (%0.5-%3.1) malzemenin mikro partiküller halinde kaldığı, konsantrasyon değeri yükseldikçe lif formuna geçiş olduğu gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarına genel olarak bakıldığında, lif çapı nispeten düşük konsantrasyonlarda

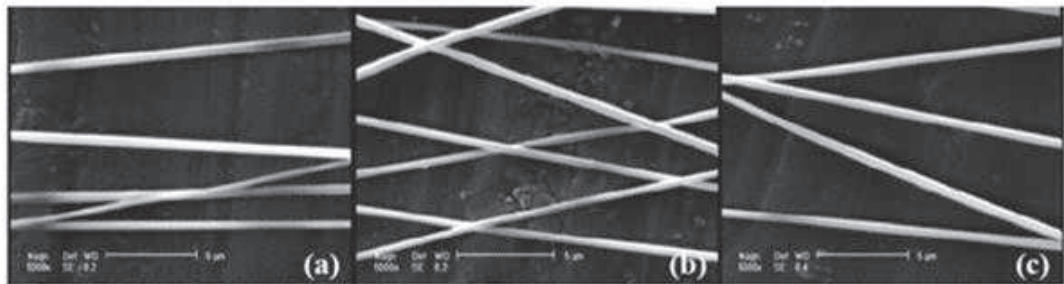
akış hızına güçlü bir bağlılık sergilemiş ve bu durum konsantrasyonun artmasıyla birlikte azalmıştır. Lif formunun elde edilebilmesi için malzemenin viskozite/kayma hızı oranı yani çekilebilirliğinin önemli bir parametre olduğu gözlenmiş ve artan konsantrasyonla birlikte ideal değerlere ulaşılmıştır [16].

Mottaghitalab ve arkadaşları alışılmışın dışında bir elektro eğirme tekniği ile poliakrilonitril kompozit liflerini üretmişlerdir. Kullanılan teknik ile yüksek oryantasyona sahip monofilament nanolif üretmeyi amaçlamışlardır. Şekil 4.9'da verilen bu düzende, zıt konumda iki iğne ve dönebilen bir kolektör kullanılarak eğirme işlemi gerçekleştirilmiştir [17].



Şekil 4.9 : Elektro eğirme düzeneği [17].

Çalışmada ağırlıkça %13, %14 ve %15 olmak üzere 3 farklı polimer konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmış ve bu çözeltilerin kullanılması sonucu elde edilen liflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmiştir [17].

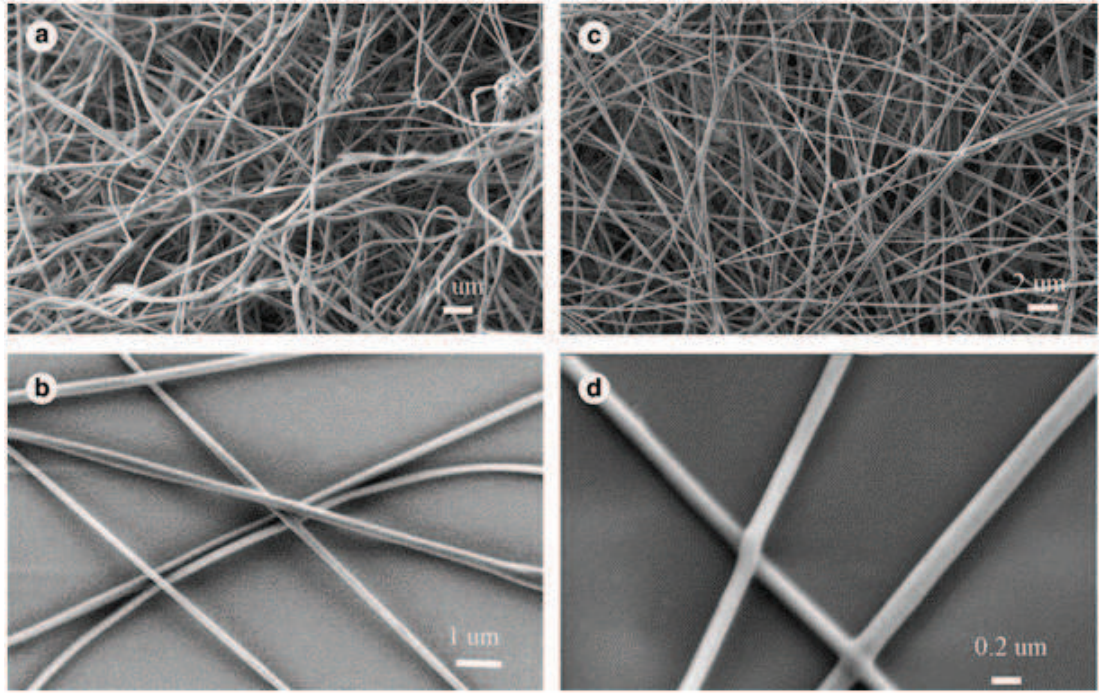


Şekil 4.10 : Farklı konsantrasyonlarda PAN nanoliflerinin SEM görüntüleri
a)%13 b)%14 c)%15 [17].

Şekil 4.10' da verilen SEM görüntülerinden görüldüğü gibi polimer konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ortalama lif çaplarında bir artış gözlenmiştir.

Bu artış viskozitenin artmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmanın en önemli eksiklikleri kullanılan PAN polimerinin moleküler ağırlığının verilmemesi ve çözelti hazırlamak için kullanılan çözücünün belirtilmemesidir. Çalışmacıların elde ettikleri sonuçlara göre, kullanılan bu yeni teknik sonucu elde edilen lifler yüksek mukavemet değerine sahip ve iyi oryente olmuş malzemelerdir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak kullanılan tekniğin PAN nanolif üretimi için uygun olduğu gözlenmiştir [17].

Zussman ve arkadaşları, elektro eğirme yöntemiyle üretilmiş PAN türevli karbon nanoliflerin yapısal özellikleri üzerine çalışmışlardır. Öncelikle kütlece %8 oranında PAN içeren polimer çözeltisi hazırlayıp, 0,9 kV/cm elektrostatik alan içerisinde lifleri eğirmişler ve karbonlama işlemini uygulamışlardır. Aşağıda PAN nanolifleri ve karbonlanmış PAN nanoliflerine ait SEM görüntüleri verilmiştir [18].



Şekil 4.11 : (a) ve (b) Elektroēgrilmiş nanoliflerin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri (c) ve (d) karbonlanmış nanoliflerin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri [18].

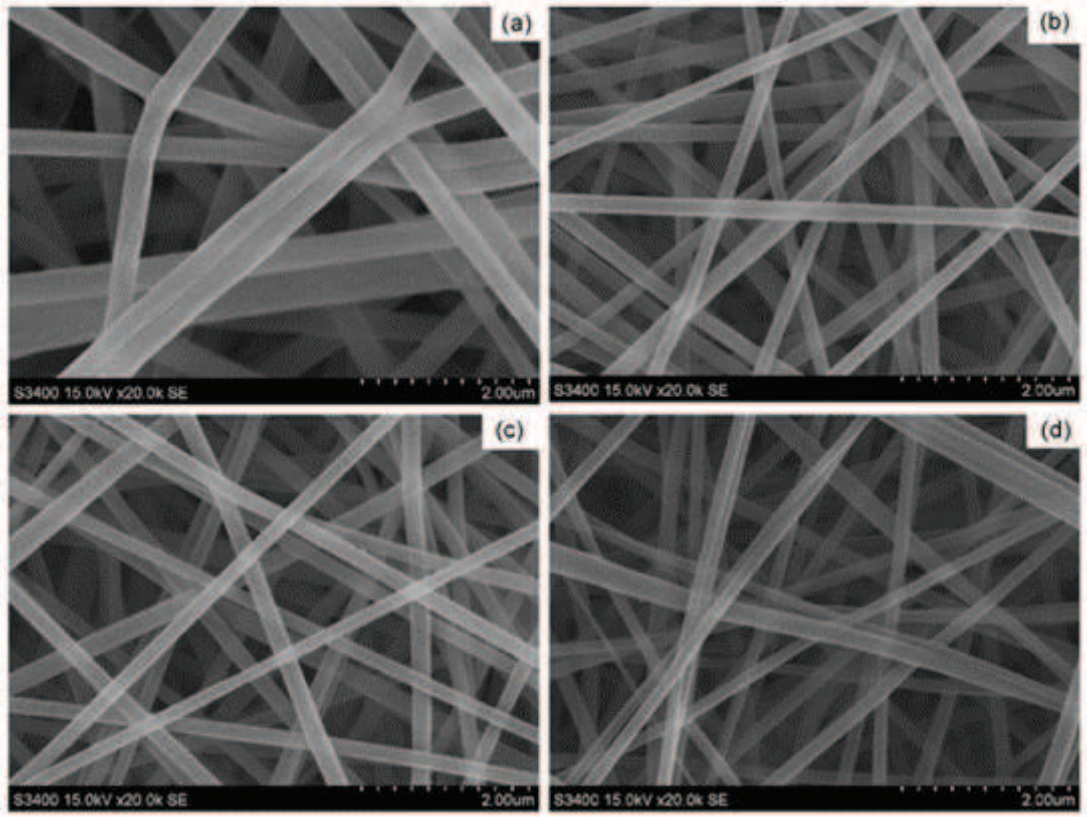
Şekil 4.11' de verilen görüntülere bakıldığında, bir saatlik eğirme işlemi sonucunda elde edilen lifler görülmektedir. A ve b de PAN lifleri %30 oranında gözeneklilik ve 50 mikrometre kalınlık göstermektedir ve düzenli bir yapıda elde edilen lifler ortalama 220 ± 60 nm çap genişliğine sahiptir. C ve d de ise karbonizasyon işlemi sonucu liflerin SEM görüntüleri görülmektedir. Bu işlemden sonra elde edilen

liflerin çapları 110 ± 40 nm aralığında gözlenmiş ve liflerde mat bir görüntü oluşmuştur [18].

Özetle, bu çalışma PAN liflerinin elektro eğirme yöntemi ile üretimi ve bu üretilen liflerin karbonizasyonu ve karbonize olmuş liflerin yapı ve özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Karbonize olmuş nanoliflerin yapısı incelendiğinde elde edilen yüksek oryantasyonun, elektro eğirme işlemi sonucunda elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca elde edilen verilere göre, üretilen liflerin ticari olarak üretilen PAN nanokompozit liflerinden daha düşük mukavemet gösterdiği fakat geliştirebilir özellikte olduğu da belirtilmektedir [18].

Buraya kadar olan kısımda PAN nanolifler ile ilgili yapılan çalışmalar verilmiştir. Bu kısımda ise nanokompozit PAN lifleri ile ilgili yapılan çalışmalara yer verilecektir.

Polimerlerde iletkenlik genel olarak yük transferinin sağlandığı konjuge polimerik yapılar ile veya iletken dolgularla üretilen kompozitlerle sağlanmaktadır. PAN kompozit nanoliflerinin iletkenliği üzerine yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde genel olarak tuz, Ag veya Fe gibi metal iyonlarının kullanıldığı görülmüştür. Liflerin eldesi için elektro eğirme yöntemi kullanıldığından hem çözelti iletkenliğinin proses üzerindeki etkisini ele alan çalışmalar hem de nanoliflerin iletkenliği ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar incelenmiştir. Örneğin, Cai ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada demir klorürün fonksiyonel bir polimer elde etmek amacıyla polimer nanoliflere katılmasını sunmuşlardır. PAN nanolifleri ve $FeCl_3/PAN$ kompozit nanoliflerini elektro eğirme yöntemiyle üretmişler ve $FeCl_3$ 'ün nanolifler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. $FeCl_3$ çoğunlukla Lewis asitleri olarak kullanılan önemli bir geçiş metalidir. Lewis asitleri, bir elektron çiftini kabul edebilen ve koordine bağ oluşturabilen geniş bir kimyasal yelpazesini temsil etmektedir. Lewis asitlerinin güçlü elektronegatif gruplara sahip bazı polimerlerin bozunma mekanizmasını değiştirebileceği bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı $FeCl_3$ fonksiyonel bir kompozit nanolif üretimi için tercih edilmiştir. Aşağıda aynı koşullarda eğrilmiş ve farklı konsantrasyonlarda $FeCl_3$ içeren $FeCl_3/PAN$ kompozit nanolifleri ve PAN nanolifine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir [19].



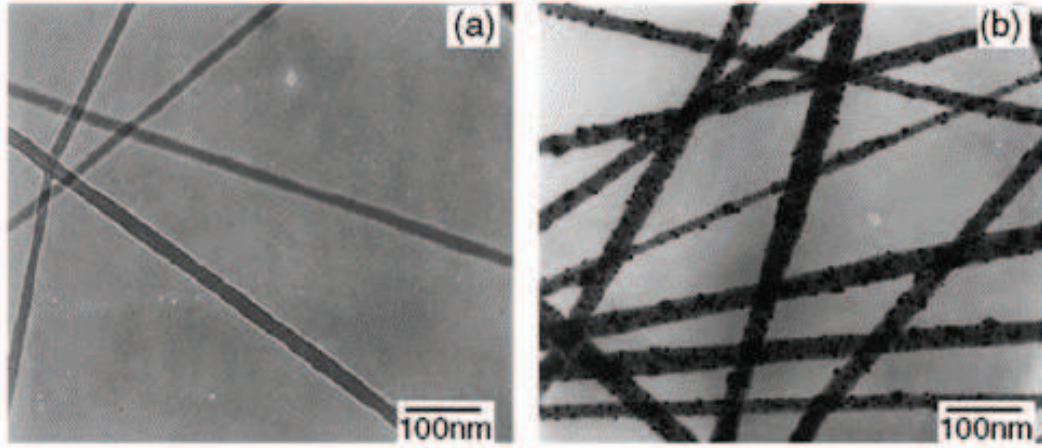
Şekil 4.12 : Nanoliflerin SEM görüntüleri a)PAN b) kütlece %1 FeCl₃ içeren FeCl₃/PAN c) kütlece %3 FeCl₃ içeren FeCl₃/PAN d) kütlece %5 FeCl₃ içeren FeCl₃/PAN [19].

Şekil 4.12’de açıkça görüldüğü üzere lifler uniform ve rastgele bir dağılım göstermekte ve herhangi bir boncuklu yapı gözlenmemektedir. Şekil a’ da PAN nanolifinin çap dağılımı 200 ile 400 nm arasında değişmektedir. FeCl₃ eklenmesi ile birlikte bu çaplarda daralma meydana gelmiş ve sırasıyla verilen değerler elde edilmiştir: kütlece %1 FeCl₃’de 150–300nm, kütlece %3 FeCl₃’de 100–250 nm, %5 FeCl₃’de 50–200 nm [19].

Lif çapındaki değişim genel olarak viskozite, yüzey gerilimi ve çözeltinin iletkenliği ile ilgilidir. Ortalama çap ve FeCl₃ konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gözlemek için tüm bu parametreler elektro eğirme koşullarında ölçülmüştür. Artan FeCl₃ konsantrasyonu ile birlikte viskozite ve yüzey geriliminde bir artış gözlenmiş ve bu durum şöyle açıklanmıştır: Lewis asitleri PAN’ın güçlü elektronegatif grupları ile birlikte koordine bir bağ oluşturmakta ve bu bağ PAN ile FeCl₃ arasındaki moleküler dolaşıklığı artırmaktadır. Ek olarak FeCl₃’ün çözelti iletkenliği üzerinde de artışa sebep olan bir etkisi olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artan FeCl₃ konsantrasyonu ile

84.6 $\mu\text{s}/\text{cm}^2$ den 149.3 $\mu\text{s}/\text{cm}^2$ 'e yükselmiştir. Bu durum ise FeCl_3 konsantrasyonu arttıkça çözelti içerisinde PAN'a kıyasla daha fazla serbest iyon bulunması ile açıklanabilir. Ek olarak Fe^{3+} iyonları gaz fazındaki alev geciktirici mekanizma yoluyla kompozit nanoliflerin ısıl bozunumu sırasında radikalleri yakalayabilir. Bu durumdan yola çıkarak nanoliflere FeCl_3 eklenmesiyle PAN nanoliflerin yanma özellikleri de iyileştirilmiştir [19].

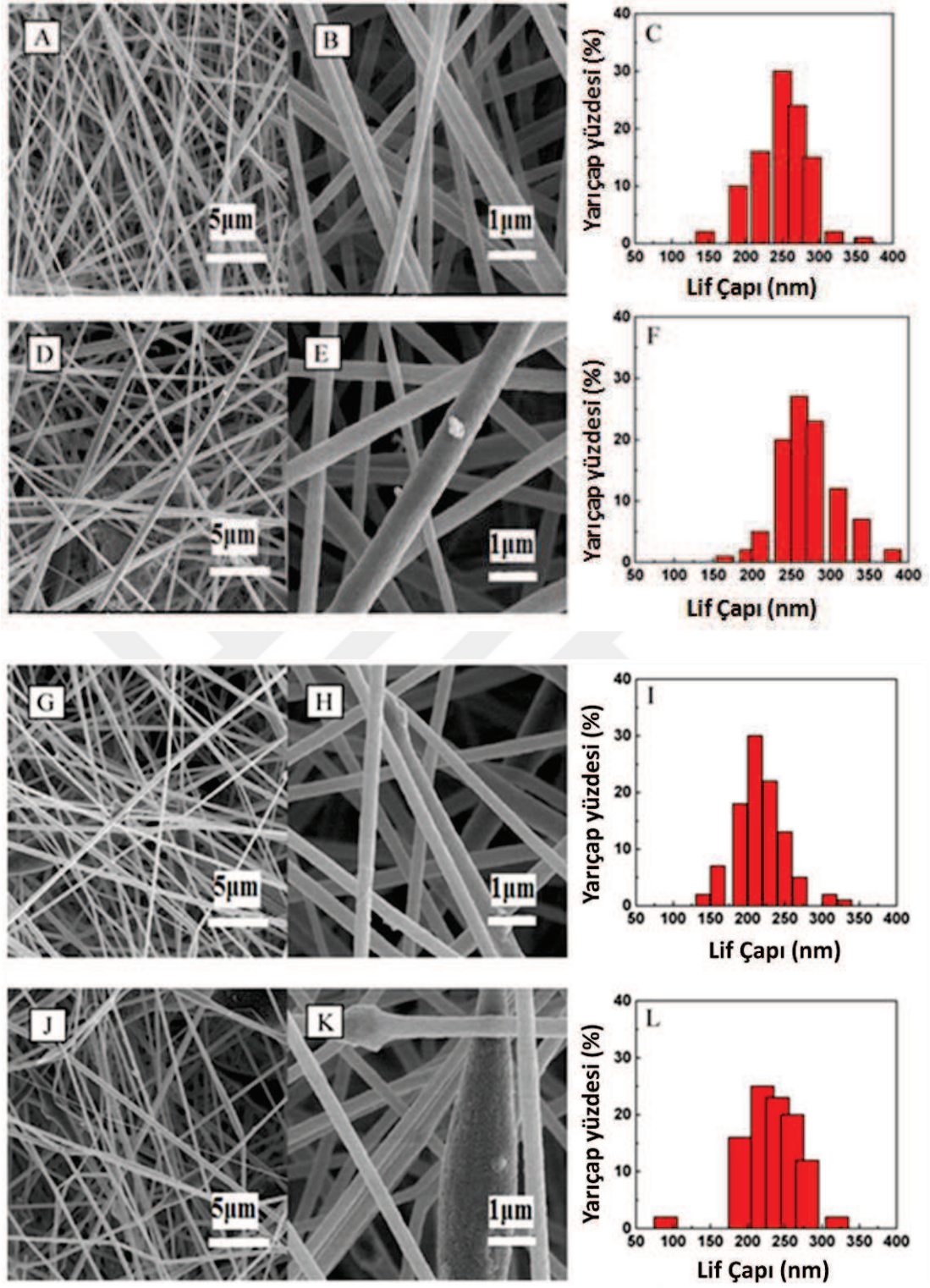
Yang ve arkadaşları, elektro eğirme yöntemi ile Ag içeren PAN nanolifler üretmişlerdir. Ag partiküllerinin topaklanmasını önlemek için yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Elektroegirme işlemi öncesi ve sonrası Ag nanopartiküllerinin yapısı ve özellikleri ölçülmüş ve Ag'nin PAN nanoliflerinin iletkenliği üzerine etkisi incelenmiştir. Nanoliflerin ve nanopartiküllerin çaplarının yanı sıra nanopartiküllerin dağılımı da geçirimli elektron mikroskobu ile tayin edilmiş ve görüntüleri aşağıda verilmiştir [20].



Şekil 4.13 : TEM görüntüleri a) PAN nanolif b)Ag/PAN nanolifi [20].

Şekil 4.13' de verilen görüntülerde DMF içinde kütlece %5 oranında çözülmüş PAN ve Ag/PAN nanoliflerinin TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında PAN nanolifin Ag/PAN nanolifine göre daha küçük lif çapına sahip olduğu gözlenmiştir. PAN molekülleri ile Ag partikülü arasında güçlü etkileşim gözlenmiş ve topaklanmanın yerinde polimerizasyon yöntemi ile engellendiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ag partikülünün PAN nanolifinde topaklanmadan dağılması yerinde polimerizasyon ile sağlanmış ve Ag eklenmesi ile lif çapında artış gözlenmiştir. Ayrıca nanoliflerin iletkenliği test edilmiş ve Ag eklenmesi ile iletkenliğin de arttığı belirtilmiştir [20].

Liang ve arkadaşları, elektro eğirme yöntemini kullanarak lityum alüminyum titanyum fosfat (LATP)/ PAN kompozit lif bazlı membranları üretmişler ve bu liflerin elektrolit alımını, lityum iyon iletkenliğini ölçerek lityum iyon pilleri için kullanılabilirliği üzerine çalışmışlardır. Yaygın olarak kullanılan gözenekli poliolefin membranların yerine kullanılabilacağı fikrinden yola çıkarak bu çalışmayı yürütmüşlerdir. Çalışmada ilk olarak LATP sentezi yapılmış ve liflerin eldesi için LATP/PAN çözeltisi içine dağıtılmıştır. Aşağıda verilen SEM görüntülerinde farklı konsantrasyonlarda LATP içeren polimer çözeltiler ile elde edilmiş lifler ve bu liflerin çap dağılımları görülmektedir. Şekil a'da da açıkça görüldüğü gibi partikül halde dolgu maddesinin eklenmesi lif çapı ve lifin yüzey özellikleri gibi morfolojik özellikleri etkilemektedir. PAN nanolifler 145 -360 nm arasında değişen lif çapına ve nispeten düzgün lif yapısına sahiptir. %5 LATP eklenmesi lif çapını çok fazla etkilemezken yüzey morfolojisinde nispeten düzensizliklere yol açmıştır. LATP oranı %10'a çıktığında ortalama lif çapında küçülmeler gözlenmiş %15' e kadar çıktığında ise yapıda kümelenmeler meydana gelmiş ve liflerin çap dağılımı daha geniş hale gelmiştir [21].

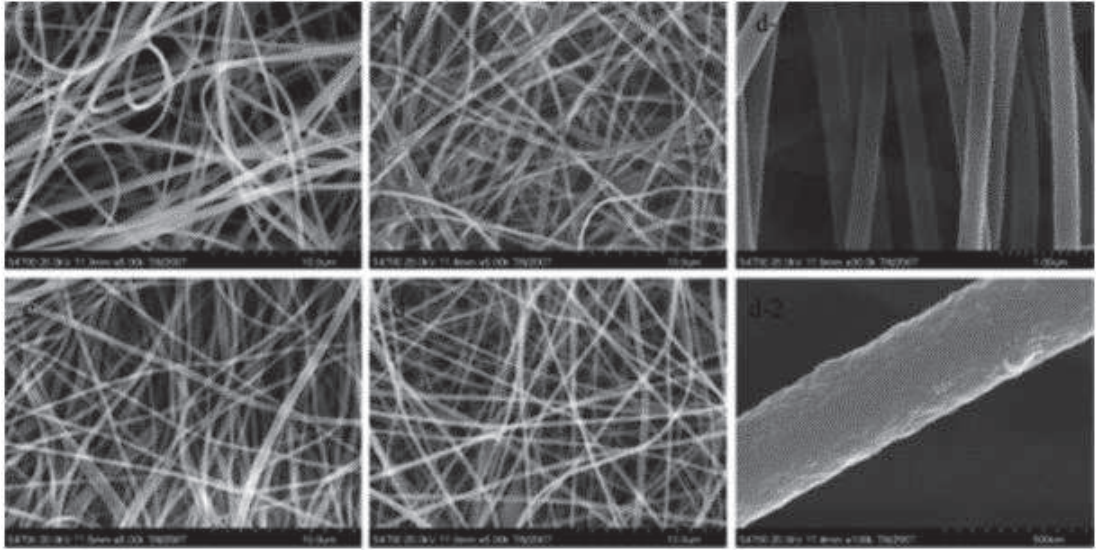


Şekil 4.14 : Farklı LTP içerikli PAN ve LTP / PAN kompozit lif bazlı membranların SEM görüntüleri ve çap dağılımları: (A – C) ağırlıkça% 0; (D – F) ağırlıkça % 5 ; (G --- I) ağırlıkça % 10 ve (J --- L) ağırlıkça % 15 [21].

Bu çalışmada, LTP/PAN kompozit lifi esaslı membranları elektroçirme tekniği ile üretilmiş ve sıvı elektrolit ile ıslatılmış kompozit liflerin morfolojik özellikleri ve

elektro kimyasal performansı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında bu liflerin yüksek iletkenlik gösterdiği ve iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Böylece LATP/PAN kompozit liflerinin lityum iyon pilleri için ayırıcı görevi görebileceği sonucuna ulaşılmıştır [21].

Yapılan birçok literatür çalışmasında polimerlerin termal dayanım özelliklerinin kullanılan dolgular ile birlikte değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde termal dayanımın iyileştirilmesi için karbon nanotüp (KNT), gümüş (Ag), halosit, molibden disülfür (MoS_2), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) gibi dolguların kullanıldığı gözlenmiş aynı zamanda dolgunun polimer matris ile etkin karışmasının sonuçları etkilediği vurgulanmıştır. Örneğin; Ma ve arkadaşları, elektro eğirme yöntemini kullanarak NaHCO_3 /PAN kompozit nanolifler üretmişlerdir. Elektro eğirme işleminden sonra lifler HCl ile reaksiyona sokulmuş ve yapısındaki NaHCO_3 uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucu elde edilen farklı oranlarda NaHCO_3 içeren PAN liflere ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 4.15’de verilmektedir [22].

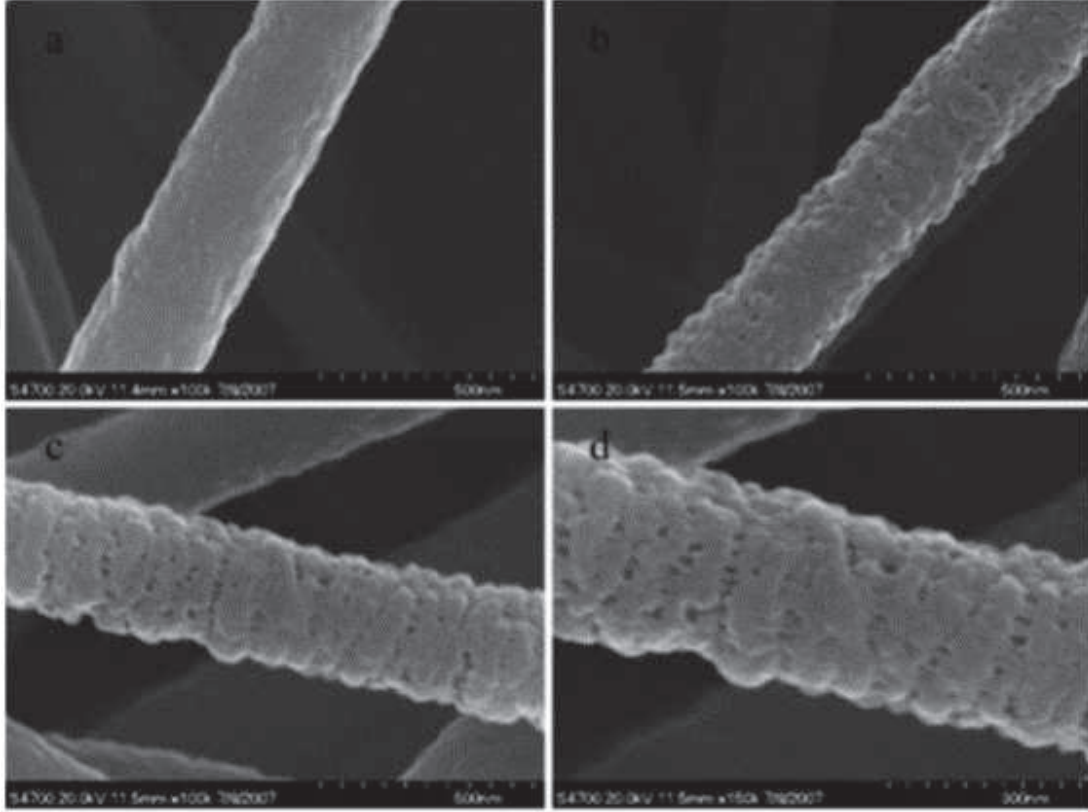


Şekil 4.15 : Farklı miktarlarda NaHCO_3 içeren NaHCO_3 / PAN kompozit liflerinin farklı büyüklükteki SEM görüntüleri(a, %0,x5 k; b, % 4, x5 k; c, %8, 5 k; d, %12, x5 k; d-1, %12, x30 k; d-2, % 12, x100 k) [22].

Şekil 4.15’de açık bir şekilde görüldüğü gibi NaHCO_3 oranı lif morfolojisinde önemli bir etkiye sahiptir. İçeriğe bağlı olarak lif morfolojisi ve lif çap dağılımı değişmektedir. Farklı NaHCO_3 içeriği ile hazırlanan PAN/ NaHCO_3 liflerinde NaHCO_3 içeriği %0 dan %12 ye doğru arttığında düzenli, sürekli ve pürüzsüz

kompozit lifleri üretilmiş ayrıca liflerin çaplarının 365nm, 325nm, 290nm 'den 275 nm'ye kadar azaldığı gözlenmiştir.

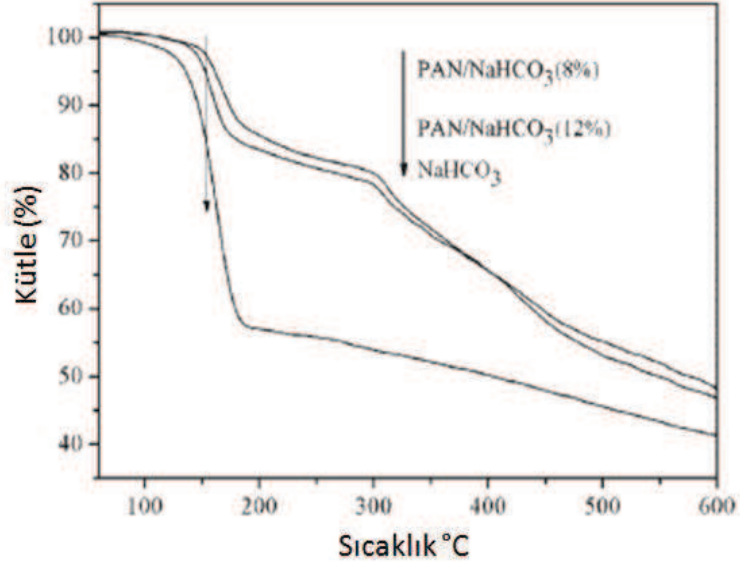
Araştırmacıların belirttiği üzere, NaHCO_3 ilavesi ile lif jetinin yük yoğunluğu artmaktadır. Bu yüzden eğrilmekte olan lif jeti elektriksel alanda daha fazla uzamakta daha ince lifler oluşmaktadır [22].



Şekil 4.16 : Farklı miktarlarda NaHCO_3 içeren PAN liflerinin SEM görüntüleri (a, ağırlıkça %8; b, ağırlıkça %8; c, ağırlıkça %12; d, ağırlıkça % 12) [22].

Şekil 4.16'da NaHCO_3 /PAN liflerinin yapısından NaHCO_3 'ün uzaklaştırılması sonrası elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Ekstraksiyon işleminden önce lif yapısı yuvarlak ve pürüzsüz iken, ekstraksiyon sonrasında yüzeyde porlar oluşmuştur. Bu işlemden sonra da lifler sürekli lif formunu korumuşlar ve lif çapında bir değişiklik gözlenmemiş, yani herhangi bir parçalanma olmamıştır. Boyutsal dağılımı oldukça dar olan gözenekler dairesel bir şekle sahiptir. NaHCO_3 konsantrasyonu %8'den %12'ye çıkarıldığında gözenek boyutunda bir artış gözlenmiştir [22].

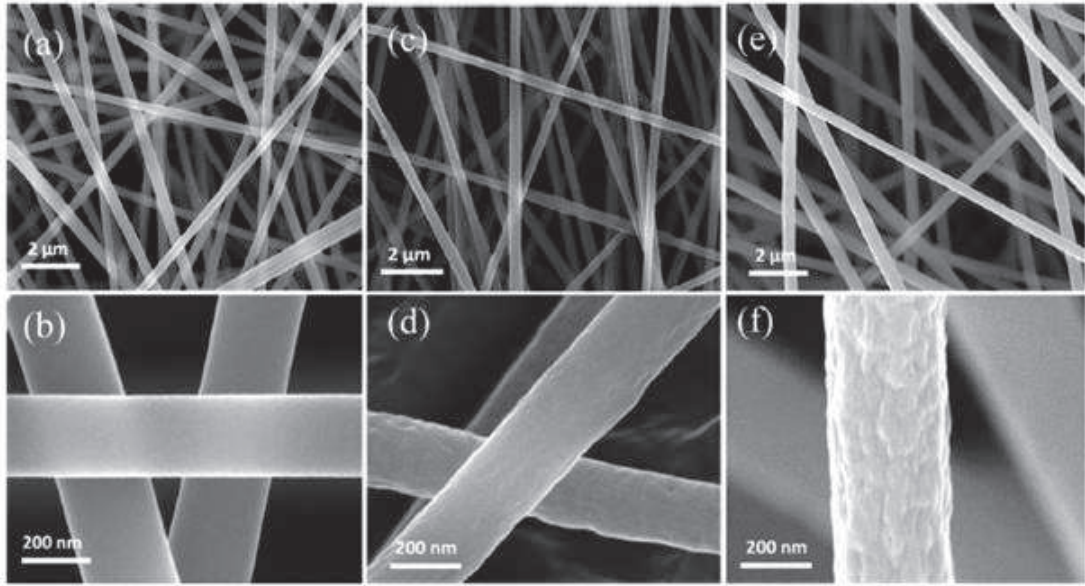
Yapılan çalışmada üretilen liflerin termogravimetrik analizlerine (TGA) de yer verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere ilk bozunmanın 130°C’ de gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte bozunmanın da arttığı gözlenmiştir. Araştırmacılar, toplam kütleinin %17’sinin kaybedildiğini ve NaHCO₃ kütleininin %12’ye artmasıyla birlikte kaybolan kütleinin %20’ye ulaştığını gözlemişlerdir [22].



Şekil 4.17 : NaHCO₃ ve NaHCO₃/PAN nanoliflerinin TGA termogramları [22].

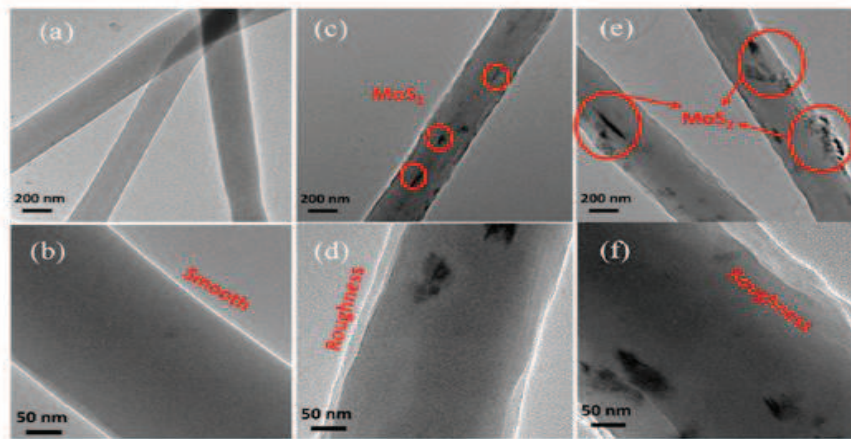
Yapılan çalışmanın en önemli eksikliği kullanılan PAN polimerinin moleküler ağırlığının verilmemesidir. Sonuçlara bakıldığında, elektro eğirme işleminde NaHCO₃'ün PAN çözeltisinde başarıyla kullanılabileceği gözlenmiş ve gözenekli yapılar başarıyla elde edilmiştir.

Yu ve arkadaşları, elektro eğirme metoduyla MoS₂/poliakrilonitril (PM) nanoliflerini üretmişlerdir. Çalışmada polimer çözeltisindeki iki boyutlu (2D) MoS₂ nano tabakaların dağılımının polimer matrisi içinde homojen bir dağılım elde etmek için önemli olduğu vurgulanmıştır. Çalışmacılar tarafından öncelikle MoS₂ tozu elde edilmiş ve farklı konsantrasyonlarda kullanılarak MoS₂/PAN çözeltisi hazırlanıp elektro eğirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oransal olarak %2, %4, %6, %8 MoS₂ içeren numuneler sırasıyla PM-2, PM-4, PM-6 ve PM-8 olarak isimlendirilmiştir. PAN nanoliflerinin ve PM nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri aşağıda verilmiştir [23].



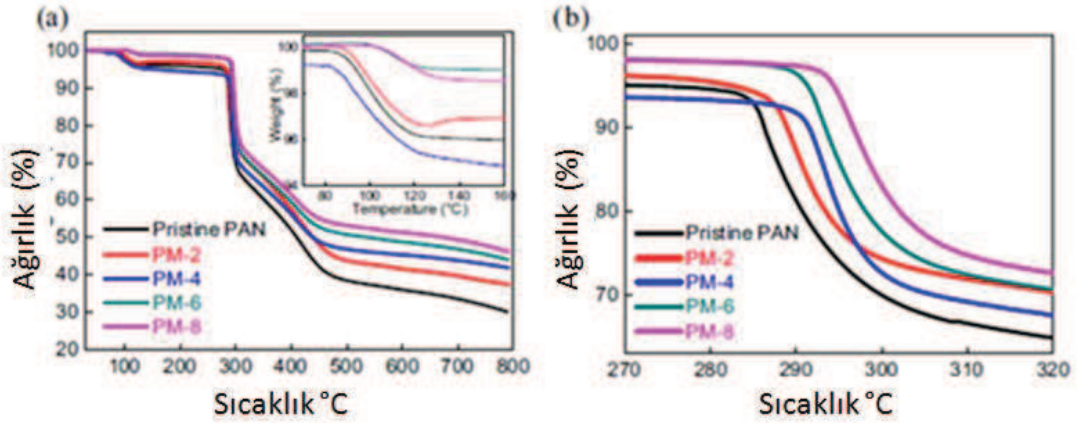
Şekil 4.18 : (a) ve (b) PAN nanoliflerin düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri. (c) ve (d) PM-4'ün düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri. (e) ve (f) düşük ve yüksek büyütme PM-8'in SEM görüntüleri [23].

Şekil 4.18' de verilen SEM görüntülerine göre PAN nanoliflerinin nispeten pürüzsüz yüzeylere ve 200 nm ile 240 nm arasında bir çap dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. Verilen sonuçlara göre MoS₂ eklenmiş nanoliflerin çaplarında biraz artış gözlenmiş fakat MoS₂ konsantrasyonun %8'i geçmesiyle beraber nanoliflerin yüzey morfolojilerinde bozulmalar olduğu saptanmıştır. MoS₂ dağılımının daha ayrıntılı görülebilmesi için geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri çekilmiştir.



Şekil 4.19 : a) ve b) PAN nanolifin düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri c) ve d) PM-4' ün düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri e) ve f) PM-8' in düşük ve yüksek oranda büyütülmüş TEM görüntüleri [23].

Şekil 4.19 incelendiğinde a ve b’de agregasyon olmayan pürüzsüz ve şeffaf yüzeye sahip PAN nanolifleri görülmektedir. C ve d’ ye bakıldığında MoS₂ tabakaları PAN nanolifinin yüzeyinin altına gömülmüş ve nanoliflerin yüzeyi pürüzlü bir hal almıştır. MoS₂ konsantrasyonu %8’e çıktığında ise e ve f’de görüldüğü gibi yüzeyde küçük parçacıklar agregasyon oluşturmaya başlamış ve yüzey daha pürüzlü bir hal almıştır. Bunun yanı sıra üretilen liflerin termal kararlılıklarının gözlenebilmesi için yapılan termal gravimetrik analiz sonuçları aşağıda verilmiştir [23].

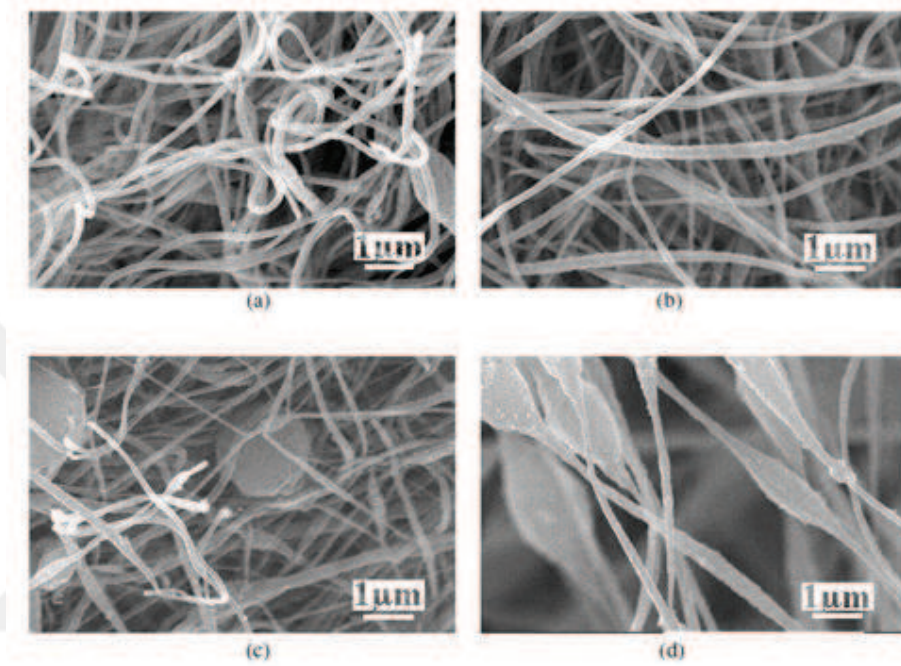


Şekil 4.20 : (a) PAN, PM-2, PM-4, PM-6 ve PM-8’in TGA eğrileri (Başlangıç: 50 ila 120 °C arasında yüksek büyütme TGA eğrileri) (b) Saf PAN, PM-2, PM-4, PM-6 ve PM-8’in 50 ila 120 ° C arasındaki yüksek büyütme TGA eğrileri [23].

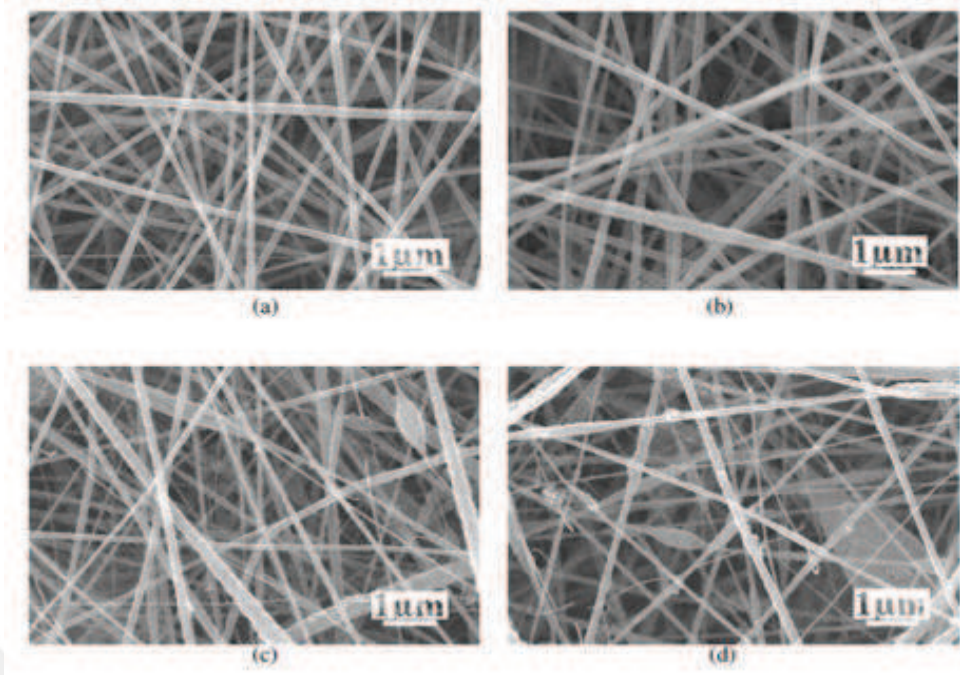
Şekil 4.20’ de açıkça görüldüğü gibi tüm liflerde ilk kütle kaybı yaklaşık 50°C ile 120 °C arasında çözücü buharlaşmasından kaynaklı olarak görülmüştür. En belirgin kütle kaybı ise yaklaşık 285 °C civarında PAN nanolifinin ısıl bozunmasından kaynaklı gözlenmektedir. Bu sonuç PM lifleri ile karşılaştırıldığında PAN liflerine MoS₂ eklenmesiyle birlikte kütle kaybında bir miktar azalma gözlenmektedir. Sunulan bu çalışma iki boyutlu MoS₂’nin tek boyutlu bir sisteme nano boyutta dahil edilmesi üzerine yapılan bir çalışma olmasından dolayı özgündür. Ulaşılan sonuçlara göre, MoS₂ eklenmiş MoS₂/PAN nanolifleri başarıyla üretilmiştir. Liflere MoS₂ eklenmesiyle birlikte iyileşen morfolojik özelliklerin yanı sıra malzemenin ısıl kararlılığının da geliştiği gözlenmiştir [23].

Ji ve arkadaşları, bu çalışmada silika nanopartiküller içeren PAN nanokompozit liflerini hazırlamışlar ve bu liflerin morfolojik yapıları ve termal özellikleri üzerinde incelemeler yapmışlardır. Çalışmada ilk olarak farklı konsantrasyonlarda silika

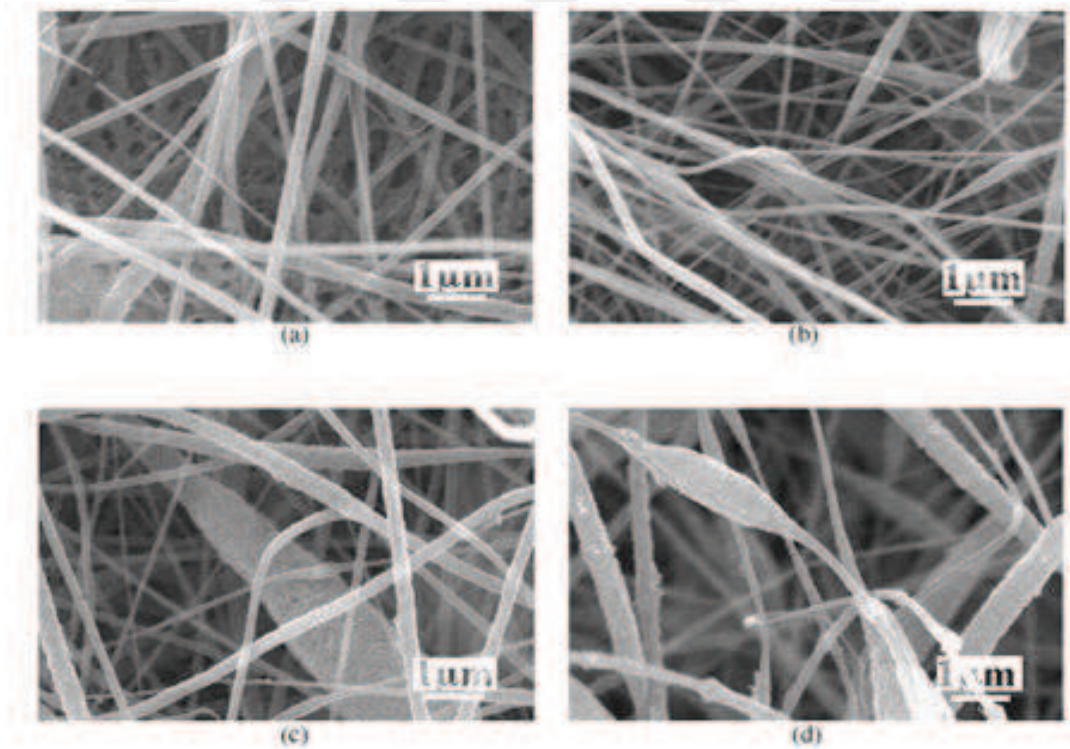
nanopartiküller içeren bir DMF/PAN çözeltisi hazırlanmış ve elektro eğirme işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada PAN'ın seçilme sebebinin yüksek dielektrik sabitine sahip olması olarak belirtilmektedir. Elektro eğirme yöntemi ile elde edilen lifler sonrasında kütlece %35'lik HF çözeltisinde 48 saat bekletilerek gözenekli yapılar elde edilmiştir. Aşağıda farklı konsantrasyonlara ait çözeltilerden üç farklı voltajda elde edilen liflerin SEM görüntüleri verilmektedir [24].



Şekil 4.21 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5.voltaj: 14 kV [24].

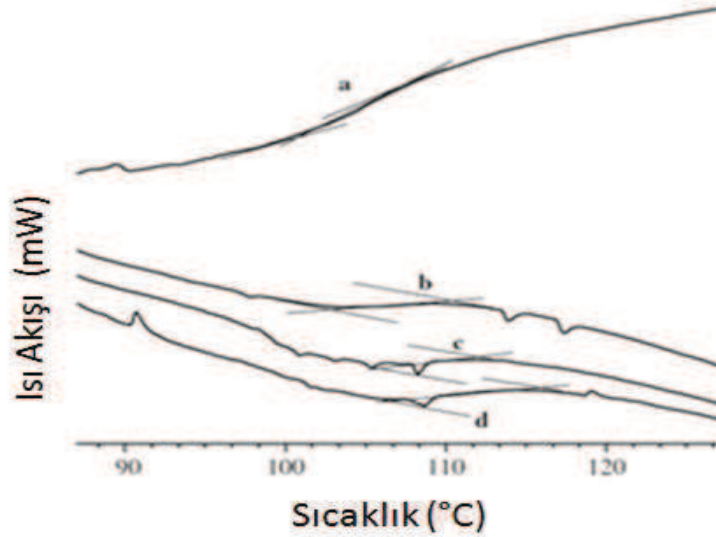


Şekil 4.22 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5.voltaj: 16 kV [24].



Şekil 4.23 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5.voltaj: 18kV [24].

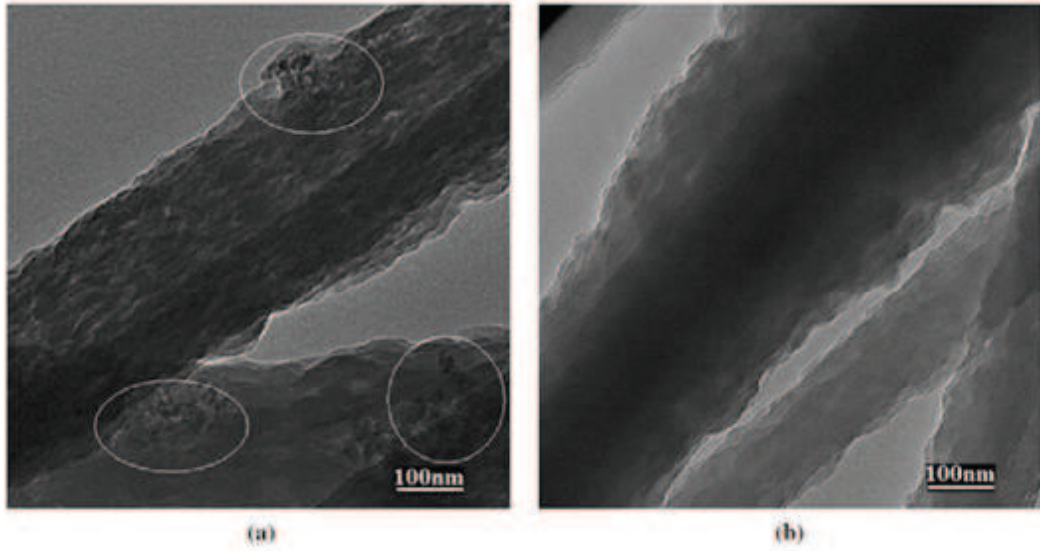
Şekil 4.21 incelendiğinde elde edilen nanoliflerden yüksek silika içerikli olanların yüzeyinde düzensizlikler ve boncuksu yapılar gözlenmektedir. Bu durum yüksek silika içeriğinden kaynaklı çözelti viskozitesinin artmasına bağlanmıştır. Çalışmada belirtilen bir diğer sonuç ise şöyledir; uygulanan 14kV voltaj değeri yüzey gerilimini aşmak ve viskoelastik kuvveti yenmek için yetersiz kalmış ve polimer jeti kararlı hale gelememiştir. Bu sebeple 14 kV ile üretilen lifler düzgün yüzey morfolojisine sahip değildir. Şekil 4.22’ de 16 kV ile üretilen liflerde nispeten daha gergin ve düzgün yüzey morfolojisi görülmektedir. Bu kompozit nanoliflerin çapları 200-300 nm arasında değişmekte ve silika içeriği %2’den daha az olduğunda boncuksu yapılar görülmemektedir. Diğer liflerle karşılaştırıldığında 16 kV ile üretilen liflerde görülen düzensizlikler nispeten daha azdır. Şekil 4.23’ de 18 kV ile üretilen lifler incelendiğinde nanoliflerin eşit olmayan çap dağılımına sahip olduğu ayrıca yapıda morfolojik düzensizlikler meydana geldiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre istikrarlı polimer jetinin oluşturulması ve düzgün morfolojik yapı için 16kV en uygun voltaj değeri olarak belirlenmiştir. Sonrasında elde edilen kompozit nanoliflerin termal dayanımlarını gözlemek için yapılan test sonucunda elde edilen DSC termogramı şekil 4.24’ de verilmiştir.



Şekil 4.24 : Farklı silika içerikli PAN / silika kompozit nano elyafların SEM görüntüleri. (a) ağırlıkça %0 (saf PAN), (b) ağırlıkça %1, (c) ağırlıkça % 2, ve (d) ağırlıkça %5. Alttaki şekil, cam geçiş sıcaklıklarının yerlerini göstermektedir [24].

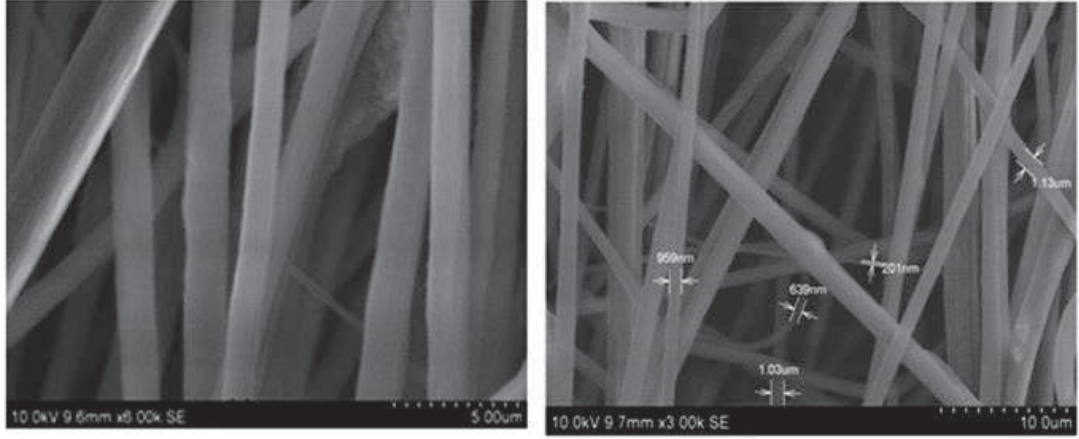
DSC diyagramına bakıldığında kompozit nanoliflerin yapısındaki artan silika konsantrasyonu beraberinde termal dayanımı da artırmıştır. Eklenen silika ile birlikte

polimerlerin camsı geçiş sıcaklığında bir artış gözlenmiş dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda bozunmalar gözlenmiştir. Silika içeriğinin kompozit nanolifler üzerindeki etkisi incelendikten sonra HF asidi ile lifler üzerindeki silikalar uzaklaştırılarak gözenekli yapıdaki lifler elde edilmiştir. Aşağıda verilen TEM görüntüleri gözenekli yapıdaki nanoliflere aittir. Şekil 4.25’de görüldüğü üzere HF ile uzaklaştırılan silika nanopartiküllerin yerinde boşluklu yapılar gözlenmiştir [24].



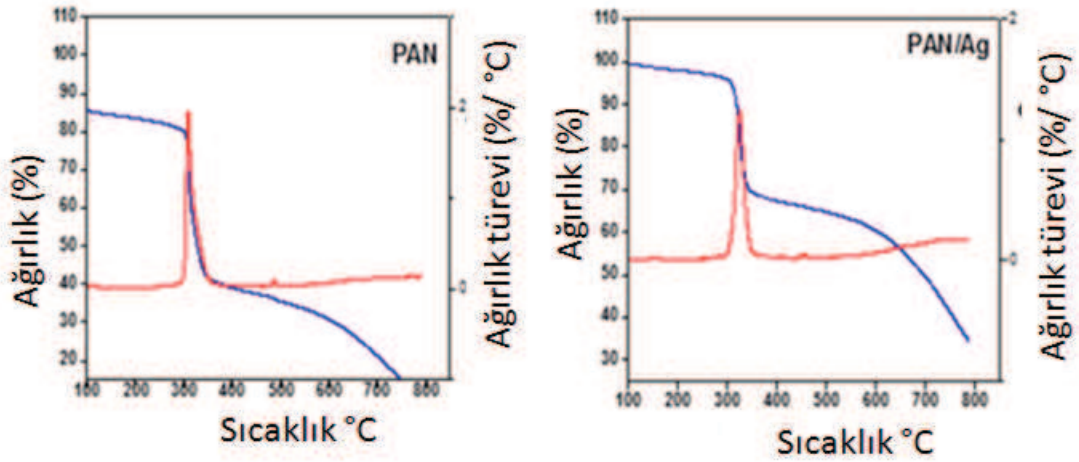
Şekil 4.25 : Ağırlıkça %5 silika içeren PAN/silika kompozit nanoliflerinin TEM görüntüleri a)silika nanopartiküllerinin çıkarılmasından önce b)silika nanopartiküllerinin çıkarılmasından sonra [24].

Sıyanbola ve arkadaşları, Ag/PAN kompozit nanolifini elektro eğirme yöntemiyle üretmiş ardından liflerin antibakteriyel ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. Elektro eğirme için çözücü olarak DMF kullanılıp ayrı ayrı PAN ve AgNO₃/PAN çözeltileri hazırlanmıştır. Elektro eğirme işlemi sonucu oluşan liflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmiştir [25].



Şekil 4.26 : PAN nanoliflerin SEM görüntüleri [25].

Şekil 4.26’da nanoliflerin 5 µm(a) ve 10 µm(b) büyütülmüş SEM görüntüleri mevcuttur. Verilen sonuçlara göre gözlenen lif çapı 1nm ile 150nm arasında değişmektedir. Eğrilen liflerin ısıl kararlılıklarını gözlemek için yapılan termal gravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre testlerine ait grafikler aşağıda verilmiştir [25].

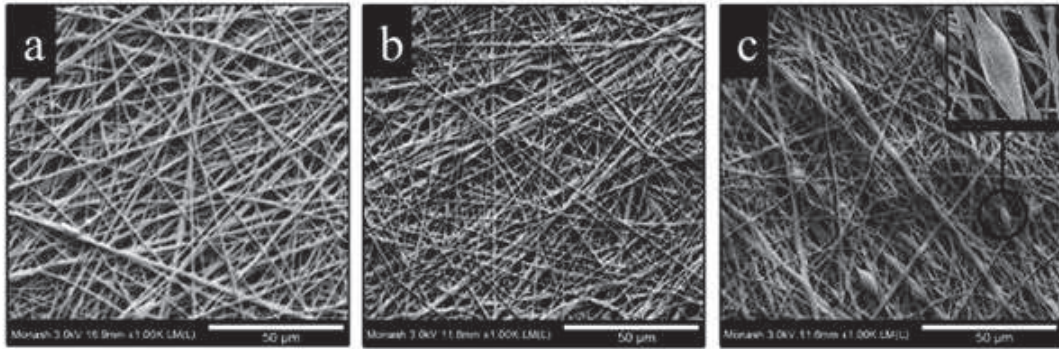


Şekil 4.27 : PAN ve AgNO₃/PAN liflerinin DSC ve TGA grafikleri [25].

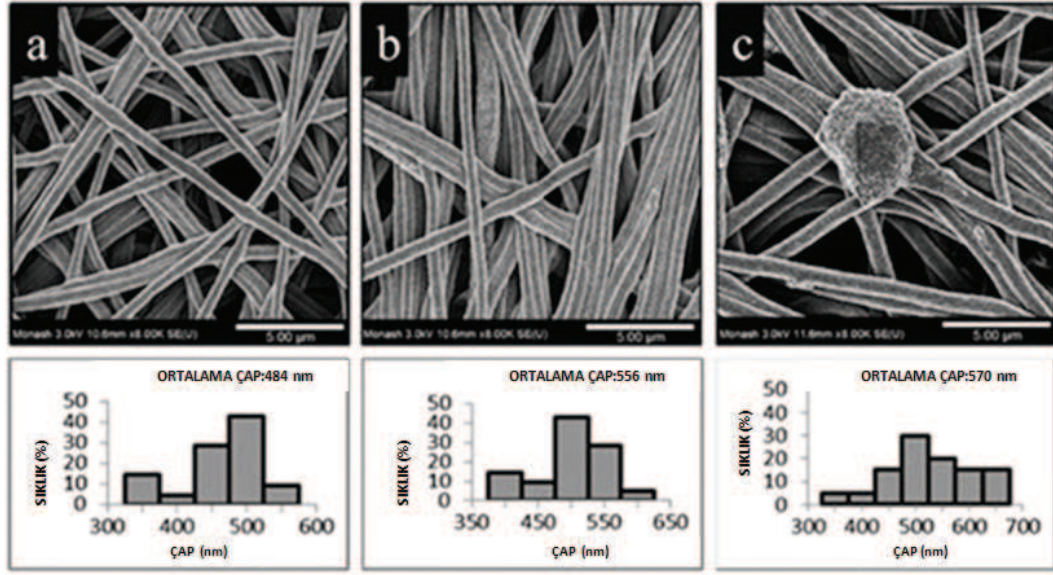
Şekil 4.27’ de verilen grafiklere göre, her iki TGA eğrisinde de 305-320 °C ve 600-740 °C 'de belirgin ağırlık kaybı göstermektedir. Birinci ağırlık kaybının PAN’daki metakrilatın dekarboksilasyonundan, ikinci ağırlık kaybının ise PAN makromoleküler zincirlerin termo oksidatif bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ag/PAN nanokompozit için ilk aşama bozunması yaklaşık 325 °C’ de, bununla birlikte PAN’ın ilk bozunması yaklaşık 309 °C civarında

gözlenmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında Ag/PAN kompozit nanolifleri PAN nanoliflerinden termal olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Yapılan testlere ek olarak nanokompozit liflerin antibakteriyel aktiviteleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ag⁺ iyonlarının bakteri gelişimi üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Sunulan bu çalışmada PAN ve AgNO₃/PAN nanolifleri başarıyla eğrilmiş ve sonuçlara bakıldığında AgNO₃ eklenmesiyle liflerin ısıl kararlılığında iyileşme gözlenmiştir. İdeal bir yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlenen AgNO₃/PAN nanoliflerin ayrıca antibakteriyel aktivitelerinin de yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [25].

Makaremi ve arkadaşları, su arıtma membranı için PAN polimerini kullanarak elektro eğirme yöntemi ile polimerik lifler elde etmişler ve membran yapımı için uygunluğunu test etmişlerdir. Çalışmanın temel amacı ise üretilen PAN liflerinin arıtma membranı yapımında kullanmak amacıyla mekanik özellikleri, ısıl kararlılığı ve filtrasyon performansını iyileştirmek için dolgu olarak halosit nanotüp (HNTs) kullanmışlardır. Kullanılan dolgu ile üretilen HNTs/PAN kompozit nanoliflere çeşitli mekanik ve morfolojik testler uygulanarak sonuçları değerlendirilmiştir. Aşağıda verilen şekilde nanolif ve kompozit nanoliflerin Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) sonuçları verilmiştir [26].



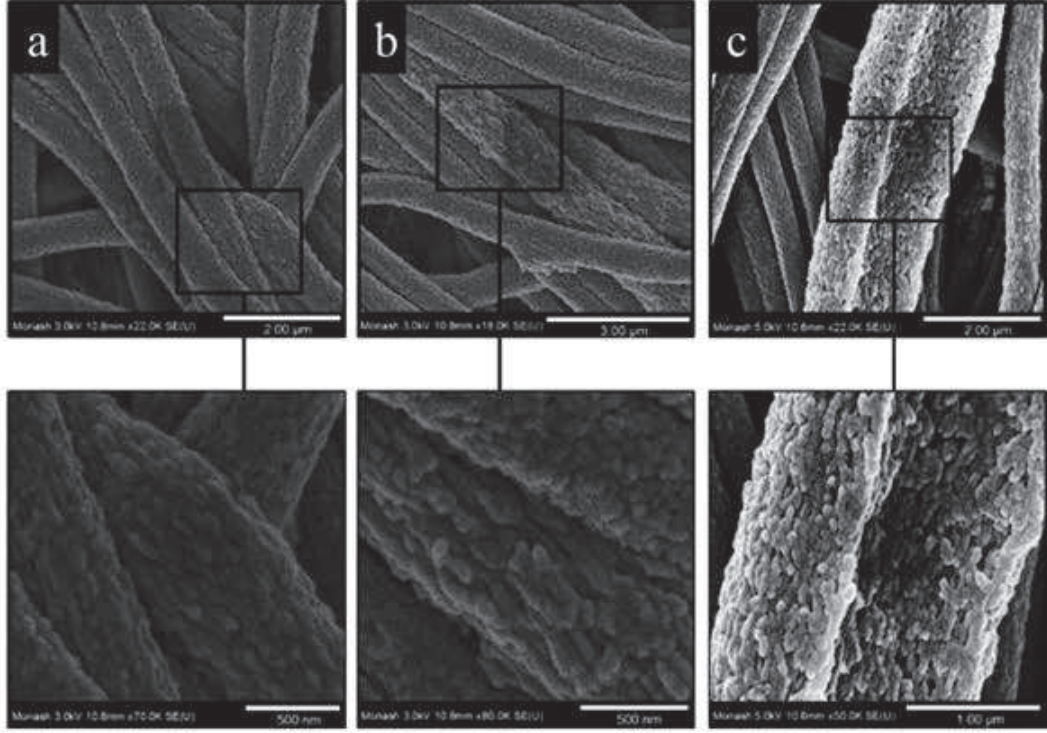
Şekil 4.28 : Nanoliflerin FESEM mikroskobu görüntüleri a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN [26].



Şekil 4.29 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren PAN nanoliflerin FESEM görüntüleri ve çap dağılımları a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN [26].

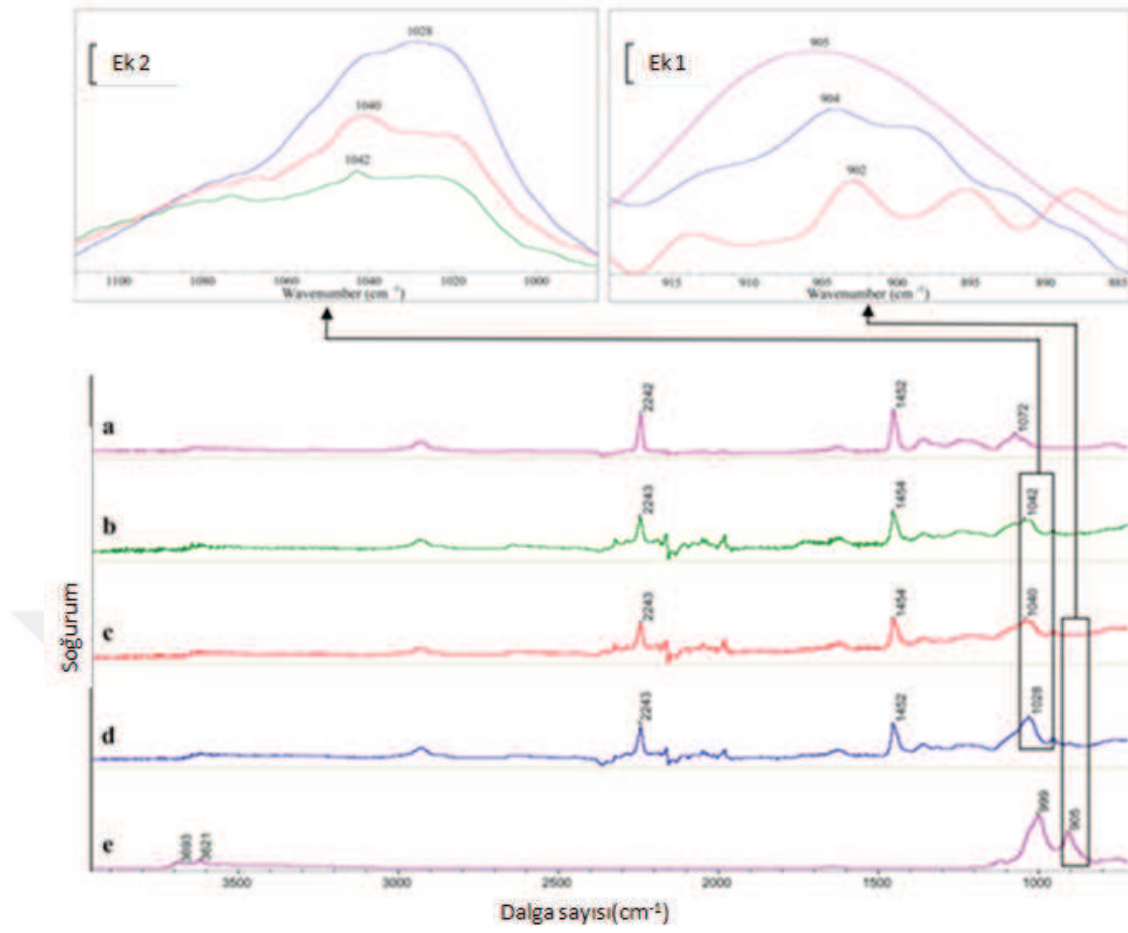
Şekil 4.28’de çeşitli konsantrasyonlarda HNTs içeren kompozit nanoliflerin morfolojik yapıları görülmektedir. Şekil a’da görülen PAN nanolifler rastgele yönlenmiş ince ve üniform bir yapı göstermektedir. Bu yapı %1 HNTs içeriği ile korunmuştur fakat lifler artan HNTs konsantrasyonu ile konik şekilde boncuksu yapılar göstermiştir. Elde edilen bu homojen olmayan lif yapısı ise HNTs’ nin PAN çözeltisi içindeki kötü dağılımın sebep olduğu topaklanmalardan kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca bu topaklanmalar elektro eğirme sırasında bölgesel olarak yük birikmesine sebep olmuş ve yapısal düzensizliklere yol açmıştır [26].

Şekil 4.29 HNTs/PAN membranların büyütülmüş bir kısmını göstermektedir. Belirtilen elektro eğirme koşullarında PAN nanoliflerin ortalama çapları 484 nm’dir. HNTs’ nin PAN nanoliflerine eklenmesi ile lif çaplarında artış gözlenmiştir. Ağırlıkça %1 HNTs içeriğinde ortalama nanolif çapı 556 nm, ağırlıkça %3 HNTs içeriğinde ise ortalama nanolif çapı 570 nm’dir. Bir elektro eğirme çözeltisinin özellikleri anyonik veya katyonik bir tür eklenmesinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Negatif yüklü HNTs polimer çözeltisine eklendiğinde eğirme jetinin yüzey yük yoğunluğu azalmaktadır. Sonuç olarak, çözeltinin elektriksel iletkenliğinde ve viskozitesinde artış gözlenmiş ve daha büyük çaplı liflerin oluşmasına sebep olmuştur [26].



Şekil 4.30 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren PAN nanoliflerin yüksek oranda büyütülmüş FESEM görüntüleri a) PAN b) kütlece %1 HNTs içeren PAN c) %3 HNTs içeren PAN [26].

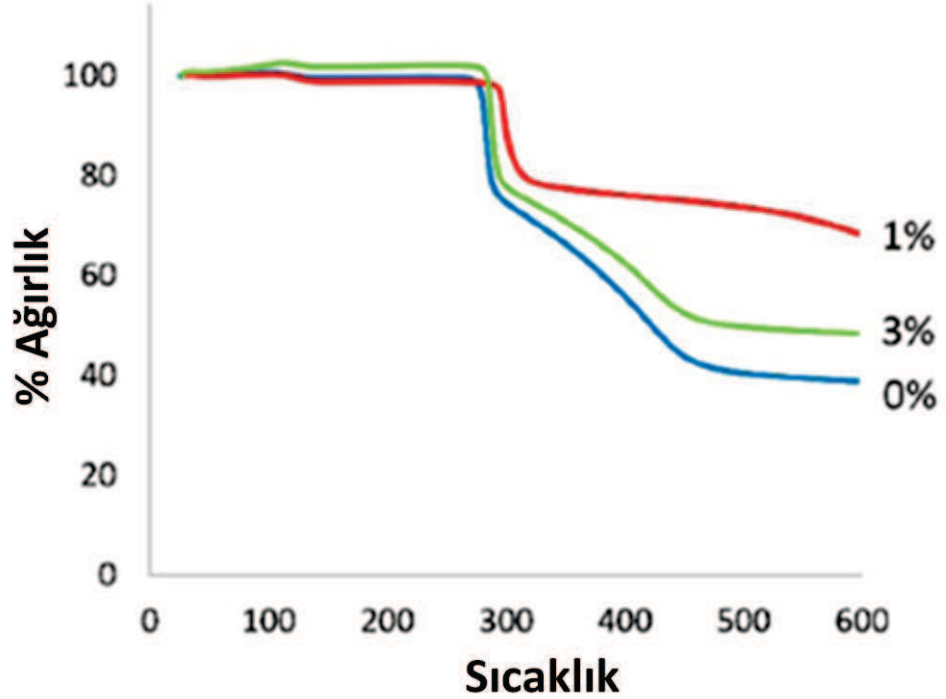
Şekil 4.30'da gösterilen nanoliflerin yüksek büyütme oranına sahip FESEM görüntülerine bakıldığında nanoliflerin yüzeyinin oldukça gözenekli ve pürüzlü bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Elektro eğirme işlemi sırasında çözücünün hızla buharlaştırılması bu şekilde gözenekli bir yapının oluşmasına sebep olmuş olabilir. Şekil 4.30'un b ve c kısımları yüksek oranda büyütülmüş PAN nanoliflerinin gözenekli yapısını göstermektedir ve HNTs'nin nanoliflere dahil edilmesiyle gözenek boyutundaki büyüme açıkça görülmektedir. Şekillere ek olarak eğrilen HNTs/PAN nanoliflerin, PAN nanolifinin ve HNTs'nin FTIR analizi sonuçları da verilmiştir.



Şekil 4.31 : FTIR Spektrumları (a) Toz PAN (b) Elektroğrılmış PAN nanolifleri (c) Ağırlıkça %1 HNTs içeren elektroğrılmış PAN nanolifleri (d) Ağırlıkça %3 HNTs içeren elektroğrılmış PAN nanolifleri (e) Saf HNTs Ek 1: 930-880 cm^{-1} aralığındaki spektrumlar Ek 2: 1110- 990 cm^{-1} aralığındaki spektrumlar [26].

Şekil 4.31’de verilen FTIR spektrumuna göre e’ de saf haldeki HNTs’nin analizi görülmektedir. Görülebilir ilk pik 3695 cm^{-1} ’de hidroksil gruplarının iç yüzeyindeki O–H geriniminden kaynaklanmaktadır. 3621 cm^{-1} ’ de hidroksil grupların içindeki O–H gerinimleri, 999 cm^{-1} ’ de Si–O–Si gerinimi ve 905 cm^{-1} ’ de hidroksil grupların içindeki O–H bozunmaları HNTs’nin varlığını kanıtlamaktadır. HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin sonuçları ise b ile d aralığında verilmiştir. 930–880 cm^{-1} spektrum aralığı HNTs ‘nin hidroksil grupları içindeki O–H deformasyonunun bir sonucudur. Ek olarak, 1042 cm^{-1} ’deki C-N gruplarının titreşim pikleri ağırlıkça %3 HNTs ilavesi ile 1028 cm^{-1} ’e kaymıştır. Bu durum ise PAN’ın C-N grupları ile HNTs’ nin O–H grupları arasında oluşan H bağı etkileşimi ile açıklanmaktadır.

Açıkcası, HNTs/PAN nanoliflerinin mekanik ve termal özelliklerini etkileyen bu etkileşimlere bakıldığında HNTs ve PAN matrisi arasında etkili bir yapışma olduğu söylenebilir [26].



Şekil 4.32 : HNTs/PAN nanolifli membranların TGA analizi [26].

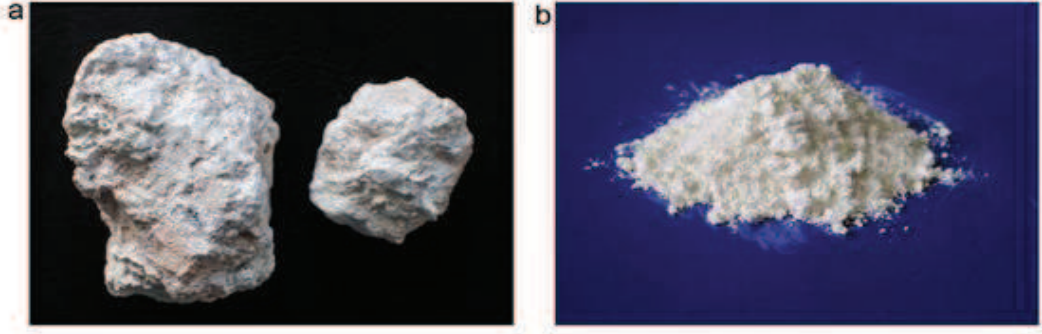
Şekil 4.32’de farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren liflerin TGA analizi verilmiştir. Grafiğe bakıldığında PAN nanolifin ilk bozunma sıcaklığı 276 °C iken ağırlıkça %1 ve %3 HNTs eklenmesiyle nanoliflerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 292 °C ve 282 °C olarak gözlenmiştir. -CN grupları arasında halka bileşiklerinin oluşması nedeniyle nanolifler bu aşamada keskin bir ağırlık kaybı yaşamıştır. Grafik ayrıntılı incelendiğinde ağırlıkça %0 ve %3 HNTs içeren HNTs/PAN nanoliflerin bozunmaları sırasıyla %61.4 ve %51.6 olarak gözlenmekte ve bozunma 300 °C’den sonra da devam etmektedir. Ağırlıkça %1 HNTs içeren HNTs/PAN nanolifine bakıldığında ise 600 °C’ye kadar %31.5’lik bir bozunma gözlenmiştir. Ağırlıkça %1 HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanolifinde, diğer konsantrasyonlara kıyasla dolgunun hemen hemen hiç aglomere olmadan dağıldığı gözlenmiştir. Nanokompozit liflerin termal özelliklerinin dolgu maddesinin polimer matris içinde dağılımı ile oldukça ilgili olduğu belirtilmiştir. Başka bir ifade ile ağırlıkça %1 HNTs

içeren HNTs/PAN nanolifinin daha iyi termal özellik göstermesi dolgunun polimer matris içerisinde etkin karışmasından kaynaklanmaktadır [26].

Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN membranların akış hızı test edildiğinde HNTs konsantrasyonu arttıkça membranın su geçirgenliğinin arttığı gözlenmiştir. Çünkü, membranın yüzey alanı HNTs eklenmesiyle artmış böylece iç kanalların sayısı artmış ve akış hızlanmıştır. Genel olarak çalışma sonuçlarına bakıldığında HNTs katkılı PAN nanolif membranları elektroçirme yöntemi ile başarıyla üretilmiş, HNTs'nin etkilerini tespit etmek için polimerik liflerin mekanik ve morfolojik özellikleri, filtrasyon performansı ve termal özellikleri test edilmiştir. Eğrilen lifler genel olarak 350nm ile 650nm aralığında çap dağılımı göstermekte ve yüksek gözenekli bir yapıya sahiptir. Çalışmacıların ulaştığı sonuca göre su filtrasyonu için üretilen bu membranın endüstriyel ölçekli bir üretimde kullanılması için üzerinde çalışılması gerekmektedir [26].

5.HALOSİT NANOTÜPLER

Halosit, nano boyutta t p şeklinde bir yapıya sahiptir. Doğadan elde edilen bu nanotüpler, tarihte ilk defa 1826 yılında Berthier tarafından kullanılmıştır. Saf halde elde edilen halosit nanotüpler genellikle beyaz renktedir ve taş benzeri bu hammadde kolaylıkla toz hale getirilebilmektedir [1].



Şekil 5.1 : Halositlerin görüntüleri a) ham hali b)  g t lm Ő hali [1].

Halosit nanotüpler, kolay erişilebilirlik, yüksek fonksiyonalitye, yüksek mekanik dayanım gibi birçok olumlu özelliğe sahiptir. Bu  zellikler sayesinde katalizör, adsorban ve polimer dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Halosit nanotüplerin boy aralığı 0,2-2 nm arasında, i  ve dış çap aralıkları 10-40 nm ve 40-70 nm aralığında değişim göstermektedir. Nanot plere ait bazı özellikler aŐađıdaki tabloda verilmiştir [1].

Çizelge 5.1 : HNT'nin Analiz Verileri. [1]

Kimyasal Formül	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$
Uzunluk	0.2 – 2 μm
Dış Çap	40 – 70 nm
İç Çap	10 – 40 nm
En-Boy Oranı	10-50
Elastik Modül (teorik değer)	140 GPa (230- 340 GPa)
Sulu Çözeltideki Ort. Parçacık Boyutu	143 nm
Sulu Çözeltideki Parçacık Boyut Aralığı	50-400 nm
Boşluk Hacmi	%14- %46.8
Lümen Boşluğu	%11- %39
Yoğunluk	2.14 – 2.59 g/cm ³
Ortalama Gözenek Büyüklüğü	79.7 – 100.2 Å
Yapısal Su Salınım Sıcaklığı	400-600 °C

Yeşil malzemeler olarak da bilinen halosit nanotüpler, çevre dostu malzemelerdir ve Çin, Amerika, Brezilya gibi ülkelerdeki doğal depolardan kolaylıkla elde edilebilmektedir. Çok çeşitli avantajlara sahip olan bir malzemenin düşük maliyet ile elde ediliyor olması halosit nanotüplerin endüstriyel alanda kullanımını yaygınlaştırmaktadır [1].

Halosit nanotüplerin proses özellikleri incelendiğinde, çözelti prosesi HNTs / polimer nanokompoziti üretimi için daha uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Proseste polimer ve nanodolgunun uygun bir çözücünde hassas bir şekilde karıştırılarak iyice dağıtılması gerekmektedir. Eriyikten işleme prosesi incelendiğinde termoplastik ve kauçuklar için daha etkin bir yöntemdir. Eriyik proseste temelde HNTs'nin eritilmiş bir polimer içine kayma kuvveti kullanılarak karıştırılması ilkesine dayanmaktadır [1].

5.1 Halositin Kimyasal Yapısı

Kaolin ile aynı kimyasal bileşime sahip olan halosit nanotüpün kimyasal bileşimi $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ şeklindedir. Yapıda bulunabilen demir oksitler ve bazı mineraller gibi safsızlıklardan kaynaklı olarak halositin kimyasal bileşimi zaman

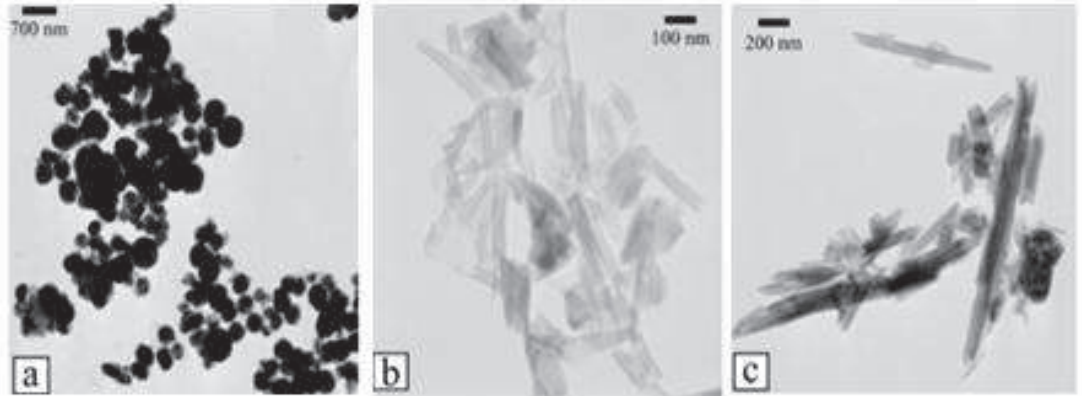
zaman az miktarda değişim göstermektedir [27]. Örneğin Maksimovica ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada Sırbistandan elde edilen Halositlerin ağırlıkça %1,96 ile %12 arasında değişen Cr₂O₃ içerdikleri saptanmıştır. Ayrıca Al³⁺ ile Cr³⁺ iyonlarının oktohedral pozisyonda olmasının Halositin boyutunda artışa neden olduğunu saptamışlar ve bu durumu Cr³⁺ 'un Al³⁺ 'dan daha buyk olmasıyla açıklamışlardır [28].

Temelde halositlerin yapısında nanotuplerin tutunmasını sağlayan iki tur hidroksil gurubu mevcuttur. Bunlardan biri lumen yapının içine bulunan i hidroksil grupları diğeri tuplerin kenar veya koşelerinde bulunan dış hidroksil gruplarıdır [29].

5.2 Halositin Morfolojisi

Halosit nanotuplerin morfolojik yapıları ortohebral ve tetrahedral olmak üzere iki temel tabakadan oluşmaktadır [29].

Halosit parçacık yapısı genel olarak tup şeklinde yapılardan oluşsa da, kristalleşme koşulları ve jeolojik oluşum durumuna gore morfolojik yapılarında değişimler gorlmektedir. Örneğin, volkan kl topırağından, kırmızı kilden oluşanlar yassı yapıda, volkanik cam yada taşlardan veya mikalardan elde edilen halositlerin ise uzun yada ince tup şeklinde elde edildiği bilinmektedir [27]. Genel olarak halositler iki tip morfolojik sınıfa sahiptir. Bunlar:



şekil 5.2 : a)Küresel Halosit b) Kısa Tup Halosite c) Uzun Tup Halosit [27].

5.2.1.Küresel halositler

Yaygın olarak gorlen bu tur parçalanmış volkanik kllerden elde edilmektedir. kürelerin çapları 0.05m ile 0.5 m arasında değişim göstermektedir [27].

5.2.2 Tüp şeklinde halositler

Bu türde halositler mika gibi kristalimsi minerallerden elde edilmektedir. Oluşan tüpler uzun,ince veya kısa olarak değişmektedir. Halosit tüplerin uzunlukları 0.02 µm ile 30 µm arasında, genişlikleri ise 0.05 µm ile 0.2 µm arasında değişim göstermektedir [27].

Halosit temelde yıpranmış veya hidrotermal olarak değiştirilmiş kayalardan, topraklardan meydana gelmektedir. Ek olarak, granit, gnays benzeri granit, dolan taşı, yeşil taş gibi birçok taştan da elde edilebilmektedir. Halositler özellikle yeni oluşan volkanik kül topraklarında çok yaygın olarak bulunmaktadır [27].

5.3 Kullanım Alanları

Halositler tarihsel olarak çini ve porselen ürünlerinde kaliteli sofrta takımları üretmek için kullanılmıştır. Sonrasında mühendislik uygulamaları için ideal bir malzeme haline gelmiştir. Zamanla boyalar için katkı maddeleri, yağlayıcılar, zararlı böcek kovucu, kozmetik,eczacılık gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır [27]. Diğer kil türevli nanodolgu malzemeleri ile karşılaştırıldığında, halosit nanotüpler yüzeyindeki nispeten düşük hidroksil grup içeriği sebebiyle daha hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu sebeple polar olmayan polimerlerde kolayca dağıtılabilmektedir. Nanoboyutta olması ve yüksek en/boy oranı sayesinde farklı birçok polimer için ideal bir dolgu malzemesidir. % 5 gibi düşük miktarlarda eklenmesi bile polimerlerin modül, sertlik, darbe dayanımını nispeten artırmaktadır. Ayrıca nanotüp yapısından kaynaklı olarak ısı ve kütle taşınımını yüksek ölçüde engellemekte ve nanokompozit yapısında alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [1].

6. MATERYAL VE METOD

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Poliakrilnitril (Mw: 150 g/mol), ve çözücü olarak kullanılan dimetil formamit Merck' den satın alınmıştır. Halosit nanotüpler ESAN Eczacıbaşı'ndan temin edilmiştir. Halosit nanotüplerin boyutları 100 nm altında ve bileşenleri şu şekildedir: minimum %35 oranında Al_2O_3 , minimum %46 oranında SiO_2 , maksimum %0.7 oranında Fe_2O_3 ve maksimum %1.2 oranında SO_3 .

6.2 Yöntemler

6.2.1 Çözeltilerin hazırlanması

Farklı konsantrasyonlara sahip PAN/DMF ve HNT/PAN/DMF çözeltilerinin hazırlanması için ilk olarak HNT ve PAN vakumlu bir fırında (Daihan Wisd) 80 °C' de 24 saat kurutulmuştur.

PAN/DMF ve HNT/PAN/DMF çözeltileri hazırlanırken malzemeler adım adım eklenerek homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler 24 saat mekanik karıştırıcıda karışıktan sonra yaklaşık 2 saat kadar da ultrasonik karıştırıcıya alınmıştır. %15 konsantrasyona sahip PAN/DMF çözeltileri ve belirli oranlarda (%10, %20, %30, %40) halosit nanotüp içeren %15 derişimde beş adet PAN/DMF çözeltisi hazırlanmıştır.

6.2.2. Elektroğirme prosesi

Elektroğirme prosesi için şekilde 6.1'de gösterilen yatay Inevenso elektroğirme sistemi kullanılmıştır. 5 ml'lik şırınga ve 0,9 mm çapında iğne kullanılmıştır. Elektroğirme prosesi sırasında ilk olarak en uygun eğirme koşullarının belirlenmesi için PAN/DMF çözeltisi kullanılarak bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında kullanılan voltaj değeri 15 kV, iğne ucu-toplama ünitesi arası mesafe 15 cm, besleme hızı 1 ml/saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen lifler metal toplama ünitesine alüminyum folyo üzerine toplanarak elde edilmiştir.



Şekil 6.1: Inevenso Elektroğirme Düzeneği.

6.3 Karakterizasyon

6.3.1 Alan emüsyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

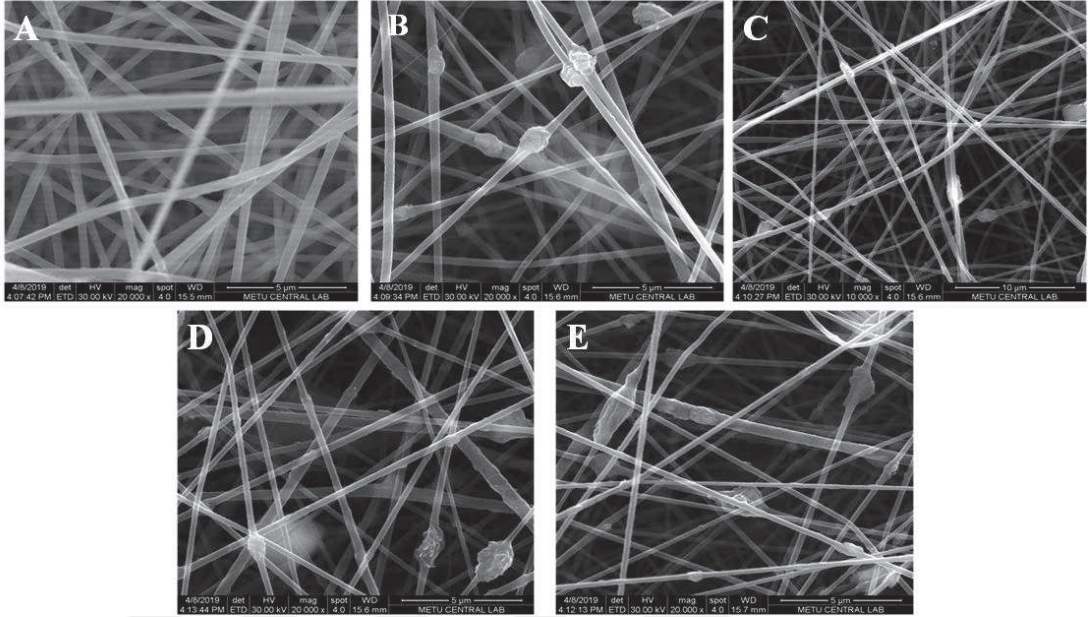
Liflerin morfolojik analizleri QUANTA 400F FESEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

6.3.2 Termal gravimetrik analiz (TGA)

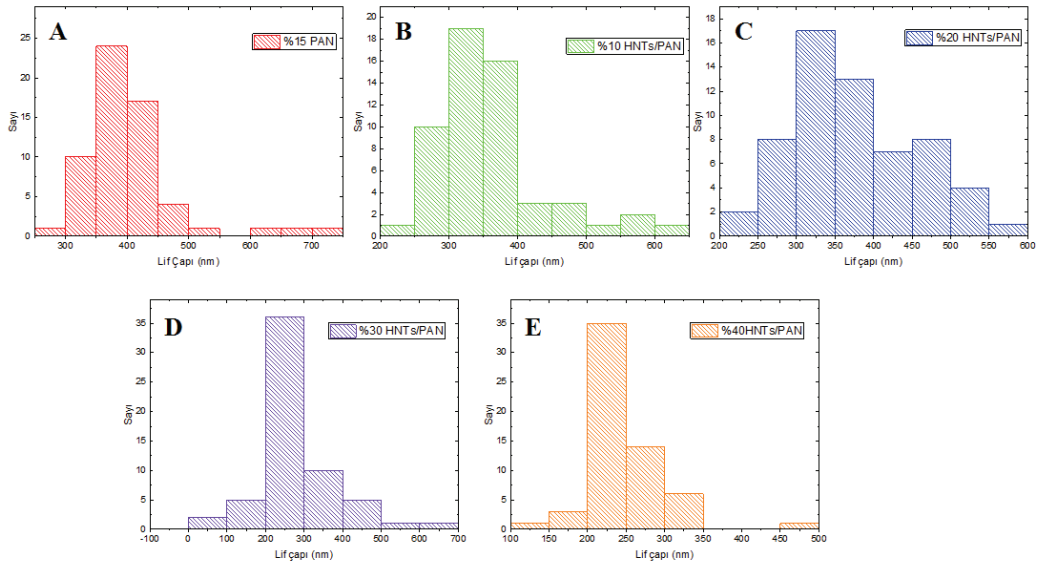
Termogravimetrik analiz (TGA), TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler azot gazı ortamında 30 °C- 600 °C aralığında dakikada 10 °C derece ısıtma hızında test edilmişlerdir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Alan Emüsyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizleri



Şekil 7.1 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin FESEM görüntüleri A) Ağırlıkça %0 HNTs (saf PAN) B) Ağırlıkça %10 HNTs C) Ağırlıkça %20 HNTs D) Ağırlıkça %30 HNTs E) Ağırlıkça %40 HNTs.



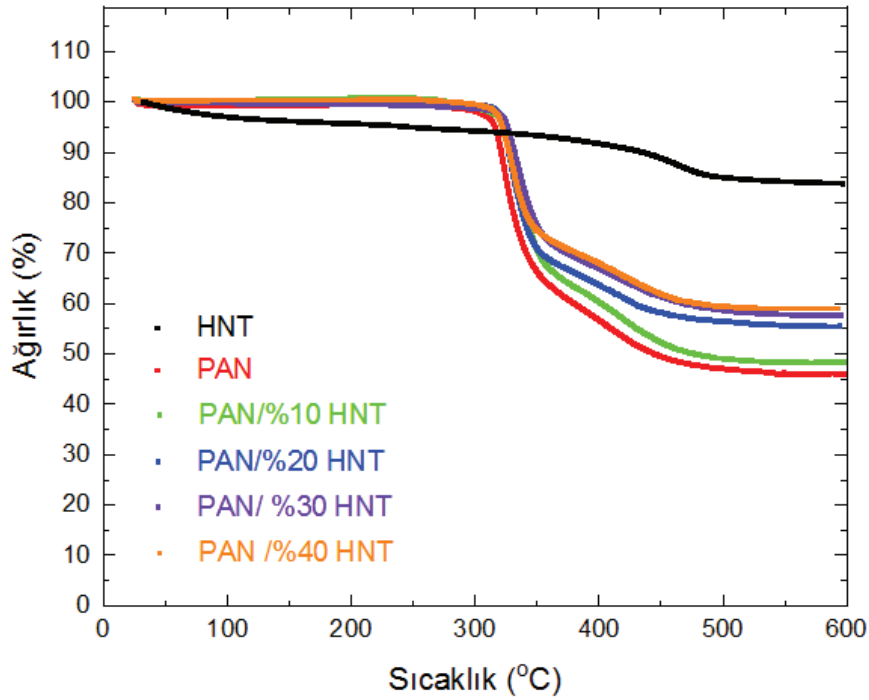
Şekil 7.2 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin FESEM görüntülerine ait histogramlar.

Üretilen liflerin morfolojik yapıları ve lif çapları SEM analizi kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen liflerin ortalama çapları 245 nm ile 400 nm aralığında

değişim göstermektedir. Yukarıda verilen SEM analizlerinde saf halde PAN lifleri ve farklı konsantrasyonlarda (%10, %20, %30, %40) halosit nanotüp içeren kompozit nanoliflerin görüntüleri verilmiştir. Şekil A'da verilen saf PAN'dan elde edilen nanolifler rastgele yönlendirilmiş, morfolojik yapıları ve yüzey özellikleri oldukça başarılıdır. Saf PAN'dan elde edilen liflerin ortalama çap değeri 400,78 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri ise şu şekildedir: %10 HNTs/PAN kompozit nanolifin 357,53nm, %20 HNTs/PAN kompozit nanolifin 375,51nm, %30 HNTs/PAN kompozit nanolifin 284,33 nm, %40 HNTs/PAN kompozit nanolifin 245,65 nm. Elde edilen sonuçlara göre PAN nanoliflerine HNTs ilavesi ile liflerin çap değerlerinde genel olarak bir düşüş gözlenmiştir. Lif çapındaki değişim genel olarak viskozite, yüzey gerilimi ve çözeltinin iletkenliği ile ilgilidir. HNTs'nin yapısındaki Fe_2O_3 ' den gelen Fe^{+3} iyonunun çözelti iletkenliğini bir miktar artırabileceği ve dolayısıyla artan iletkenlikle beraber liflerin daha fazla çekime maruz kalarak incelebileceği sonucuna varılmıştır. Literatürdeki daha önceki çalışmalara bakıldığında bu durumu destekleyen görüşler mevcuttur. Örneğin, Cai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, liflere $FeCl_3$ eklenmesiyle birlikte çözelti iletkenliğinde bir miktar artış gözlemiş ve lif çaplarındaki daralmanın sebebini iletkenlikteki artış ile açıklamışlardır.[19]

Lif morfolojisine bakıldığında HNTs eklenmesi ile birlikte liflerde boncuklu yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Saf halde PAN'dan elde edilen lif morfolojisi ise oldukça pürüzsüzdür. Artan HNTs miktarının çözelti içerisinde homojen dağılmaması sonucunda , elde edilen liflerde lif eksenine boyunca boncuklu yapılar gözlenmektedir. Makaremi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzer sonuçları elde etmiş ve bu durumu şu şekilde açıklamışlardır: düşük miktarda HNTs takviyesi (ağırlıkça %1) ile liflerin yapısal bütünlüğü korunabilmekte ancak yüksek konsantrasyon değerinde (ağırlıkça %3) lif eksenine boyunca boncuklar görülmektedir. Yüksek HNTs konsantrasyonlarında dolgunun polimer matris içerisinde homojen olarak dağılımının tam anlamıyla sağlanamadığı dolayısıyla çözelti içerisinde bulunan bir miktar HNTs topaklanmasının lif morfolojisinde boncuklu yapılara sebep olduğu sonucuna varmışlardır. [26]

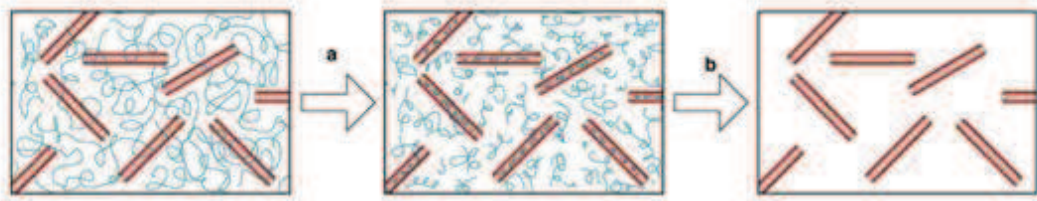
7.2 Termogravimetrik analizler (TGA)



Şekil 7.3 : Farklı konsantrasyonlarda HNTs içeren HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin TGA grafikleri A) Ağırılıkça %0 HNTs (saf PAN) B) Ağırılıkça %10 HNTs C) Ağırılıkça %20 HNTs D) Ağırılıkça %30 HNTs E) Ağırılıkça %40 HNTs.

Elde edilen nanoliflerin ve kompozit nanoliflerin termal özellikleri TGA ile ölçülmüştür. Şekil 7.3’de HNTs, PAN ve HNTs/PAN kompozit nanoliflerinin termal dayanım sonuçları görülmektedir. Saf halde PAN’ın termal olarak bozunmaya başladığı sıcaklık değeri 275.5 °C olarak gözlenmiştir. % 10 HNTs eklenmiş kompozit nanolifler için bozunma sıcaklığı 290.2 °C, % 20 HNTs eklenmiş kompozit nanolifler için bozunma sıcaklığı 310 °C, % 30 HNTs eklenmiş kompozit nanolifler için bozunma sıcaklığı 298.84 °C, % 40 HNTs eklenmiş kompozit nanolifler için bozunma sıcaklığı 302.6 °C olarak belirlenmiştir. Grafikteki kütle kayıpları incelendiğinde 580 °C sıcaklığın sonunda saf halde PAN’da % 53.93, %10 HNTs içeren liflerde % 52.14, %20 HNTs içeren liflerde %44.87, %30 HNTs içeren liflerde % 42.5, %40 HNTs içeren liflerde %41.59 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Saf haldeki HNTs incelendiğinde ise 609.9 °C sıcaklığın sonunda %16.28’ lik bir kütle kaybı görülmüştür. Yukarıda verilen analiz sonuçlarından da açıkça görüldüğü üzere HNTs ilavesi nanoliflerin termal özelliklerini iyileştirmiştir. HNTs’nin saf haldeki termal dayanımı grafikte de açıkça görüldüğü gibi oldukça yüksektir. Bu

yüksek dayanımın sebebi ise halositin nanotüp yapısı olduğu bilinmektedir. HNTs'nin tüp şeklindeki yapısı sayesinde bozunma yavaşlamakta böylece alev geciktirici olarak kolaylıkla kullanılabilir. Daha önce yapılan literatür araştırmaları incelendiğinde nano boyuttaki dolgu maddelerinin bariyer özelliklerinin nanokompozitlerin termal özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Örneğin, Du ve arkadaşları HNTs kullanarak yaptıkları çalışmada benzer bir sonuç elde etmişlerdir. Termal bozunma sürecinde tüp şeklindeki yapının, uçucu ürünlerin geçişini yavaşlatarak bir bariyer görevi gördüğü ve böylece termal dayanımı artırdığı sonucuna varmışlardır. Aşağıda şekil 7.4' de verilen görselde termal bozunma süresince bozunma ürünlerinin HNTs lümenleri tarafından tutulması ve salınması görülmektedir. Du ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bariyer etkiye ek olarak HNTs'nin polimer matris içerisinde homojen bir dağılım göstermesinin termal dayanım için önemli olduğunu görmüşlerdir [30].



Şekil 7.4 : PP / HNT nanokompozitlerin termal ayrışma tutma mekanizmasının şeması: (a) bozunma ürünlerinin HNT lümenleri tarafından tutulması ve (b) bozunma ürünlerinin HNT lümenlerinden kaçması [30].

Yapılan diğer bir araştırmada Kashiwagi ve arkadaşları, artan termal dayanımı HNTs' nin içeriğindeki demir oksitlerin (Fe_2O_3) alev geciktirici katkı maddesi olarak görev gördüğü sonucuna dayandırmışlardır [31].

Yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler ve literatür taramalarına bakıldığında halosit nanotüplerin termal dayanımı artırıcı etkisinin boru şeklindeki yapısından, bariyer özelliğinden ve içerisinde bulunan demir oksitten kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [30-31].

8.SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Sonuç

Ağırlıkça % 15 oranında PAN içeren PAN/DMF çözeltisi ve ağırlıkça %10,%20,%30,%40 oranında HNTs içeren HNTs/PAN/DMF çözeltileri hazırlanmıştır. PAN nanolifleri ve farklı konsantrasyonlarda HNTs (%10,%20,%30,%40) içeren kompozit nanolifleri elektroegirme yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen nanoliflerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile termal özellikleri ise TGA ile yapılmıştır. Elde edilen nanoliflerin çap değerlerinin 245 nm ile 400 nm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre HNTs'nin eklenmesinin lif çaplarında azalmaya neden olduğu gözlenmiş ve liflerde boncuksu yapılar görülmüştür. Bunun yanısıra nanoliflere HNTs eklenmesiyle birlikte termal özelliklerinde bir artış olduğu gözlenmiştir.

Literatür taramaları ve elde edilen veriler ışığında aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Liflere HNTs eklenmesiyle birlikte HNTs'nin yapısındaki Fe^{+3} iyonlarının çözelti iletkenliğine etki etmiş dolayısıyla lif çaplarında azalma gözlenmiştir.
- Lif morfolojilerine bakıldığında, HNTs konsantrasyonunun yüksek olması sebebiyle, HNTs çözelti içerisinde tam homojen karışmamış ve liflerde boncuklu yapılar gözlenmiştir.
- HNTs'nin boru şeklinde yapısı ve içerdiği SiO_2 ve Fe_2O_3 sayesinde liflerin termal dayanımını artırdığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Çevre dostu ve ucuz bir malzeme olan HNTs'nin yeni nesil çalışmalar için umut verici bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.
- Halosit nanotüpler PAN ile oldukça uyumlu bir dolgu maddesidir.

8.2 Öneriler

Elektroegirme prosesi birçok parametrenin birbirine bağlı olduğu hassas bir yöntemdir. Dolayısıyla düzgün lif morfolojisi için proses boyunca oldukça hassas çalışılmalı, sıcaklık, nem, çözelti viskozitesi gibi birçok parametreye dikkat edilmelidir.

Halosit nanotüpler literatür çalışmaları için umut vaad eden bir malzemedir. PAN veya diğer polimerle çalışmalar da HNTs kullanılması sonucu elde edilen termal dayanım değerleri daha üst kademelere ulaştırılabilir.

Yapılan literatür çalışmalarında dolgu maddesinin polimer matris içinde homojen olarak dağılmasının lif morfolojisi için önemli olduğu vurgulanmaktadır. Yapılan çalışmanın ilerletilebilmesi için çözeltilerin karışma süreleri artırılmalı, halosit nanotüpler çözelti içerisinde homojen olarak dağıtılmalıdır.

PAN liflerinin medikal uygulamalar, dokuma sanayi gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olmasının yanısıra, literatür çalışmalarına bakıldığında HNTs eklenmiş PAN nanoliflerinin membran teknolojisi için umut vaad eden bir malzeme olduğu ön görülmüştür. Bu çalışma sonucu elde edilen liflerin membran teknolojisine uyarlanabilmesi için liflerin mekanik testlerinin yapılması çalışmaya büyük katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Liu M., Jia Z., Jia D. ve Zhou C.**, 2014: Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite, *Progress in Polymer Science* 39, 1498-1525.
- [2] **Backer S., Hersh S.P., Pearce E.M., Preston J., Simionescu C., Stannett V.T., Sookne A.M., ve Werber F.X.**, 2006: *Handbook of Fiber Chemistry*, Third Edition, Edited by Lewin M., New York: Polytechnic University.
- [3] **Saçak M.**, 1994: *Lif Kimyası*, Ankara Üniversitesi.
- [4] **Wu Q., Chen X., Wan L. ve Xu Z.**, 2012: Interactions between Polyacrylonitrile and Solvents: Density Functional Theory Study and Two-Dimensional Infrared Correlation Analysis, *The Journal of Physical Chemistry* 116, 8321-8330.
- [5] **Başer İ.**, 2002: *Elyaf Bilgisi*, İkinci Baskı, Marmara Üniversitesi 687 (2002).
- [6] **ParisTech M., Materiaux C., Cedex E.**, 2018: *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibers*, Second Edition, Edited by Bunsell R.B., The Textile Institute Book Series.
- [7] **Merve G.**, 2012: *Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri İle Elde Edilmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [8] **Çaydamlı Y.**, 2012: *Elektrospinning Yöntemi İle Biyopolimer Esaslı Nanoyapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [9] **Chronakis I.S.**, 2005: *Novel Nanocomposites And Nanoceramics Based On Polymer Nanofibers Using Electrospinning Process*, *Journal of Materials Processing Technology* 167, 283-293
- [10] **Doshi J., Reneker D.H.**, 2006: *Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers*, *Journal of Electrostatics* 35, 151-160.
- [11] **Kozanoğlu G.S.**, 2006: *Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [12] **Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z.**, 2005: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing, Singapore.
- [13] **Khan Z., Kafiah F., Shafi H.Z., Nufaii F., Furquan S.A., Matin A.**, 2015: *Morphology, Mechanical Properties and Surface Characteristics of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats*, *International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology*, Volume 2, 2347-6389.
- [14] **Gu S.Y., Ren J., Wu Q.L.**, 2005: *Preparation and Structure of Electrospun PAN Nanofibers As A Precursor of Carbon Nanofibers*, *Synthetic Metals* 155, 157-161.
- [15] **Jalili R., Morshed M., Ravandi S.A.H.**, 2006: *Fundamental Parameters Affecting Electrospinning of PAN Nanofibers as Uniaxially Aligned Fibers*, Wiley InterScience.
- [15] **Wang T., Kumar S.**, 2005: *Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofibers*, Georgia Institute of Technology.
- [17] **Mottaghitlab V., Haghı A.K.**, 2011: *A Study on Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofibers*, *Korean J. Chem. Eng.*, 28(1), 114-118.

- [18] **Zussman E., Chen X., Ding W., Calabri L., Dikin D.A., Quintana J.P., Ruoff R.S.**, 2005: Mechanical And Structural Characterization of Electrospun PAN-derived Carbon Nanofibers, *Carbon* 43,2175-2185.
- [19] **Cai Y., Gao D., Wei Q., Gu H., Zhou S., Huang F., Song L., Hu Y., Gao W.**, 2011: Effect of Ferric Chloride on Structure, Surface Morphology and Combustion Property of Electrospun Polyacrylonitrile Composite Nanofibers, *Fibers and Polymers*, Vol.12, No.1, 145-150.
- [20] **Yang Q.B., Li D.M., Hong Y.L., Li Z.Y., Wang C., Qiu S.L., Wei Y.**, 2003: Preparation and Characterization of a PAN Nanofibre Containing Ag Nanoparticles via Electrospinning, *Synthetic Metals* 137,973-974.
- [21] **Liang Y., Lin Z., Qiu Y., Zhang X.**, 2011: Fabrication and Characterization of LATP/PAN Composite Fiber-Based Lithium-Ion Battery Separators, *Electrochimica Acta* 56, 6474-6480.
- [22] **Ma G., Yang D., Nie J.**, 2008: Preparation of Porous Ultrafine Polyacrylonitrile Fibers by Electrospinning, *Polymer Advanced Technologies*.
- [23] **Yu X., Park H.S.**, 2016: Synthesis and Characterization of Electrospun PAN/2D MoS₂ Composite Nanofibers, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34, 61-65.
- [24] **Ji L., Saquing C., Khan S., Zhang X.**, 2008: Preparation and Characterization of Silica Nanoparticulate- Polyacrylonitrile Composite and Porous Nanofibers, *Nanotechnology* 19.
- [25] **Siyambola T.O., Gurunathan T., Akinsola A.F., Adekoya J.A., Akinsiku A.A., Aladesuyi O., Rajiv S., Mohanty S., Natarajan T.S., Nayak S.K.**, 2016: Antibacterial and Morphological Studies of Electrospun Silver-Impregnated Polyacrylonitrile Nanofibre, *Oriental Journal of Chemistry*, vol.32 159-164.
- [26] **Makaremi M., Silva R.T., Pasbakhsh P.**, 2015: Electrospun Nanofibrous Membranes of Polyacrylonitrile/Halloysite with Superior Water Filtration Ability, *The Journal of Physical Chemistry*, 7949-7958.
- [27] **Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.**, 2005: Halloysite Clay Minerals- A review, *The Mineralogical Society*,40 383-426.
- [28] **Maksimovic A.Z.J., White J.L.**, 1973: Infrared study of chromium-bearing halloysites. Pp.61-73 in :Proceedings of the International Clay Conference (J .M.Serratos, editor). Division de Ciencias ,C.S.I.C.,Madrid,Spain.
- [29] **Saif M.J., Asif H.M., Naveed M.**, 2018: Properties and Modification Methods of Halloysite Nanotubes: A State of The Art Review, *J. Chil. Chem. Soc.*,63, no:3
- [30] **Du M., Guo B., Jia D.**, 2006: Thermal Stability and Flame Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on Polypropylene, *European Polymer Journal* 42,1362-1369.
- [31] **Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J.**, 2002: Thermal Degradation and Flammability Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Composites, *Macromol Rapid Commun*,23,761-765.

- [32] **Zhan L., Xixi Q., Dunzhong Q., Zhilin C.**, 2017: Preparation and Mechanical Properties of PAN/HNTs Composite Nanofibers, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, vol.19,no.1,92-98.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Muhsine ZORCAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Afyonkarahisar – 06.06.1992

Adres: Otogar Mah. 2. Başak Sk. No:21
Dinar/AFYONKARAHİSAR

E-Posta: muhsinezorcan@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Akkim Yapı Kimyasalları –
ARGE Uzman Yardımcısı



TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Muhsine ZORCAN, Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI*, Ozan TOPRAKÇI, 'Fabrication and Morphological Characterization of Electrospun Nanocomposite Polyacrylonitrile Fibers', IVth International Ege Composite Materials Symposium, 2018, Full Manuscript, p.888-891(Poster+Full metin)