

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAMİD NANOKOMPOZİT LİFLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zühal YURTBAŞI**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2019**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAMİD NANOKOMPOZİT LİFLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zühal YURTBAŞI  
(165101001)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI**

**HAZİRAN 2019**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165101001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Zühal YURTBAŞI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POLİAMİD NANOKOMPOZİT LİFLER**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI**  
Yalova Üniversitesi

.....  

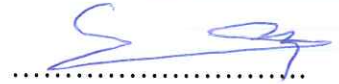

**Jüri Üyeleri :** **Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI**  
Yalova Üniversitesi

.....  


**Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ**  
Yalova Üniversitesi

.....  


**Doç. Dr. Abdullah AKSU**  
İstanbul Üniversitesi

.....  


**Teslim Tarihi :** **16 Mayıs 2019**  
**Savunma Tarihi :** **17 Haziran 2019**





*Alp Eren'e,*





## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın oluşturulmasında fikir veren, yol gösteren ve tüm süreçte yardımcı olan tez danışmanım sevgili Dr. Öğr. Üyesi H.Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya  
Ve yine çalışmanın oluşum aşamasında bilgisini paylaşan ve yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI'ya , mekanik testleri yapan ve taramalı elektron mikroskop analizinde, çözelti oluşturma aşamasındaki yardımlarından dolayı Polimer Mühendisi Ayşe TURGUT'a yapılan bu çalışma için fedakarlıkta sınır tanımayan ve benim kadar emeklerinin geçtiğine inandığım aileme; anneme, babama ve kardeşlerime (CÖMERT ailesine), aynı şekilde her daim yanımda olan beni destekleyen eşim Hayati YURTBAŞI'na ve o küçücük bedeniyle annesine destek vermeyi bilen oğlum Alp Eren YURTBAŞI'na ayrıca “Bu proje Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2018/YL/0020 proje numarası ile desteklenmiştir.” bu sebeple Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi’ne desteğinden ötürü

TEŞEKKÜR EDERİM.

Haziran 2019

Zühal Yurtbaşı  
(Polimer Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|   |      |
|---|------|
| ÖNSÖZ.....  | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....   | ix   |
| KISALTMALAR .....   | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....  | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....  | xv   |
| ÖZET.....   | xvii |
| SUMMARY .....   | xix  |
| 1. GİRİŞ .....  | 1    |
| 2. TEORİK BİLGİ .....   | 3    |
| 2.1 Nanolifler .....  | 3    |
| 2.2 Nanolif Üretim Yöntemleri .....                                   | 3    |
| 2.2.1 Elektroegirme yöntemi.....                                      | 4    |
| 2.2.1.1 Çözeltilerden elektroegirme .....                             | 4    |
| 2.2.1.2 Eriyikten elektroegirme yöntemi.....                          | 11   |
| 2.2.2 Santrifüj jet egirme.....                                       | 12   |
| 2.2.3 Üfleli/şişirli egirme .....                                     | 14   |
| 2.2.3.1 Çözeltilerden üfleli/şişirli egirme .....                     | 14   |
| 2.2.3.2 Eriyikten üfleli/şişirli egirme .....                         | 15   |
| 2.2.4 Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) lazerli süpersonik çekim ..... | 16   |
| 2.2.5 Sonokimyasal yöntem ile nanolif üretimi .....                   | 17   |
| 2.2.6 Şablon ile nanolif üretimi.....                                 | 19   |
| 2.2.7 Kendiliğinden nanolif oluşumu (Self assembly).....              | 20   |
| 2.2.8 Faz ayrımı yöntemi ile nanolif üretimi .....                    | 22   |
| 2.2.9 Denizde adalar.....   | 23   |
| 2.3 Nanoliflerin Karakterizasyonu .....                               | 26   |
| 2.3.1 Morfoloji analizi .....   | 26   |
| 2.3.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....                      | 26   |
| 2.3.1.2 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) .....                   | 28   |
| 2.3.1.3 Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) .....                        | 30   |
| 2.3.2 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu .....                     | 32   |
| 2.3.2.1 Mikroçekme testi.....   | 32   |
| 2.3.2.2 Tek nanolife yapılan mekanik test .....                       | 34   |
| 2.3.3 Isıl özelliklerin karakterizasyonu .....                        | 35   |
| 2.3.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....                  | 36   |
| 2.3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA) .....                           | 37   |
| 2.3.4 Yapısal karakterizasyon .....                                   | 39   |
| 2.3.4.1 X Işını kırınımı (XRD).....                                   | 39   |
| 2.3.4.2 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....       | 40   |
| 2.3.4.3 RAMAN spektroskopisi.....                                     | 43   |
| 2.3.5 Brunauer–Emmett–Teller analizi (BET).....                       | 45   |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.6 Hava geçirgenliği .....  | 47        |
| 2.3.7 Filtrasyon.....  | 47        |
| 2.4 Poliamid Nanolifleri .....   | 49        |
| 2.4.1 Poliamid sentezi .....   | 49        |
| 2.4.1.1 Polikondenzasyon reaksiyonu ile poliamid eldesi .....  | 51        |
| 2.4.1.2 Laktamların polimerizasyonu .....  | 52        |
| 2.4.1.3 Poliamid hazırlamanın çeşitli yolları.....   | 52        |
| 2.4.2 Poliamid türleri ve özellikleri.....   | 53        |
| 2.4.3 Poliamid nano lifleri ile yapılan çalışmalar.....  | 56        |
| 2.5 Halloysit Kili .....   | 63        |
| 2.5.1 Halloysit ve polimerlerle yapılan çalışmalar.....  | 65        |
| 2.5.1.1 Halloysitin kompozit ürünlerde mekanik ve termal özelliklerin geliştirilmesine yönelik kullanımı ..... | 65        |
| 2.5.1.2 Halloysitin membranlarda kullanımı.....  | 66        |
| 2.5.1.3 Halloysitin nano lif üretiminde kullanımı .....  | 67        |
| <b>3.MATERYAL VE METOD.....</b>  | <b>71</b> |
| 3.1 Kullanılan Kimyasallar.....  | 71        |
| 3.2 Yöntemler .....  | 71        |
| 3.2.1 Polimer çözeltisinin hazırlanması .....  | 71        |
| 3.2.2 Elektrosponning işlemi.....  | 71        |
| 3.3 Karakterizasyon.....   | 72        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>   | <b>73</b> |
| 4.1 Elektroegirme koşulları .....  | 73        |
| 4.2 Lif Özellikleri .....  | 73        |
| <b>5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>  | <b>81</b> |
| <b>KAYNAKÇA .....</b>  | <b>83</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>91</b> |

## KISALTMALAR

|             |  |
|-------------|--|
| <b>MAEE</b> | :Manyetik alan elektroğirme                  |
| <b>YAEE</b> | : Yakın alan elektroğirme                    |
| <b>MEE</b>  | : Mekano elektroğirme                        |
| <b>PVDF</b> | : Polivinilidendiflorür                      |
| <b>ETFE</b> | : Etilentetrafloretilen                      |
| <b>PTFE</b> | :Politetrafloroetilen                        |
| <b>PLA</b>  | :Polilaktik asit                             |
| <b>PET</b>  | : Polietilen tereftalat                      |
| <b>PGA</b>  | : Poliglikolik asit                          |
| <b>SEM</b>  | : Taramalı elektron mikroskobu               |
| <b>TEM</b>  | : Transmisyon elektron mikroskobu            |
| <b>AFM</b>  | : Atomik kuvvet mikroskopisi                 |
| <b>XRD</b>  | : X Işını kırınımı                           |
| <b>FTIR</b> | : Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi |
| <b>BET</b>  | :Brunauer, Emmett ve Teller                  |
| <b>PA</b>   | : Poliamid                                   |
| <b>HNT</b>  | : Halloysit nanotüp                          |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>Çizelge 2.1:</b> Çeşitli nano lif üretim yöntemlerinin kıyaslaması.....                | 25           |
| <b>Çizelge 2.2:</b> Nanoliflerin karakterizasyonu.....                                    | 26           |
| <b>Çizelge 2.3:</b> Amid bağlarına ait karakteristik infrared bantları.....               | 42           |
| <b>Çizelge 2.4:</b> Çeşitli poliamid türlerine ait monomerleri ve erime sıcaklıkları..... | 51           |
| <b>Çizelge 2.5:</b> Çeşitli poliamid türlerine ait mekanik özellikler.....                | 54           |
| <b>Çizelge 2.6:</b> Poliamid çeşitlerine ait monomer(ler) ve erime noktaları.....         | 54           |
| <b>Çizelge 2.7:</b> Poliamid 6 'nın çözücü dayanımı.....                                  | 55           |
| <b>Çizelge 2.8:</b> Halloysit kilinin genel bilgileri.....                                | 64           |
| <b>Çizelge 4.1:</b> Elektroğirme koşulları.....   | 73           |
| <b>Çizelge 4.2:</b> PA6,6 ve PA6,6/HNT nanokompozit liflerin ortalama çap değerleri.....  | 76           |
| <b>Çizelge 4.3:</b> Nano liflerin Young modülleri değerleri.....                          | 78           |





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1 : Nanolif Üretim Yöntemleri .....  | 4  |
| Şekil 2.2 : Elektroğirme yönteminin gelişim evreleri .....   | 5  |
| Şekil 2.3 : Temel elektroğirme sitemi .....  | 6  |
| Şekil 2.4 : Manyetik alan elektro eğirme yönteminin uygulaması .....   | 8  |
| Şekil 2.5 : Yakın alan elektro eğirme yöntemi ile elde edilmiş farklı şekilli tek lifler.<br>.....                       | 9  |
| Şekil 2.6 : Yakın alan elektro eğirme sistemi, kullanılan prob ve polimer çözeltisinde<br>meydana gelen değişimler ..... | 10 |
| Şekil 2.7 : Mekano elektro eğirme yönteminin sistemin genel elemanları ve<br>uygulaması .....                            | 11 |
| Şekil 2.8 : Eriyikten elektro eğirme yönteminin sistem şeması .....  | 12 |
| Şekil 2.9 : Santrifüj jet eğirme besleme sistemi .....   | 13 |
| Şekil 2.10 : Santrifüj jet eğirme yönteminin genel şeması .....  | 14 |
| Şekil 2.11 : Üfleli/şişirmeli eğirme yönteminin şeması .....   | 15 |
| Şekil 2.12 : Eriyikten üfleli/şişirmeli eğirme yönteminin şeması .....   | 16 |
| Şekil 2.13 : Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) lazerli süpersonik çekim şeması .....                                      | 17 |
| Şekil 2.14 : Sonokimyasal yöntem ile elde edilen nano liflerin görüntüsü .....   | 18 |
| Şekil 2.15 : Sonokimyasal yöntemin şeması .....  | 18 |
| Şekil 2.16 : Şablon ile nanolif üretim şeması .....  | 20 |
| Şekil 2.17 : Self assembly yöntemi ile nano yapı oluşumu ve aşamaları .....  | 21 |
| Şekil 2.18 : Self-assembly yöntemi ile elde edilen nano liflerin oluşum aşamaları .....                                  | 22 |
| Şekil 2.19 : (a) Faz ayrımı yöntemi ile nano lif eldesi, (b) elde edilen lif<br>örneklerinden SEM görüntüsü .....        | 23 |
| Şekil 2.20 : Denizde adalar yöntemi ile elde edilen nano lif örnekleri .....   | 24 |
| Şekil 2.21 : SEM cihazının şematik diyagramı .....   | 27 |
| Şekil 2.22 : TEM cihazının şematik diyagramı .....   | 29 |
| Şekil 2.23 : (A,B,C,D) Nano liflere ait SEM görüntüsü, (E,F,G,H) nano liflere ait<br>TEM görüntüsü .....                 | 29 |
| Şekil 2.24 : AFM cihazının şematik diyagramı .....   | 31 |
| Şekil 2.25 : Çeşitli AFM problemlerinin SEM görüntüleri .....  | 31 |
| Şekil 2.26 : AFM ile ölçüm yapılmış nano lif görüntüsü .....   | 32 |
| Şekil 2.27 : Mikroçekme testine ait Gerilim-Gerinim eğrileri .....   | 33 |
| Şekil 2.28 : Mikroçekme test cihazı .....  | 34 |
| Şekil 2.29 : Tek nano life uygulanan çekme testi sonuç eğrisi .....  | 35 |
| Şekil 2.30 : AFM probu ile yapılan tek lif çekme testinin SEM görüntüsü .....  | 35 |
| Şekil 2.31 : DSC cihazının şematik gösterimi .....   | 36 |
| Şekil 2.32 : DSC ölçüm sonucu grafiği .....  | 37 |
| Şekil 2.33 : TGA cihazının şematik gösterimi .....   | 38 |
| Şekil 2.34 : TGA analiz sonuç grafiği .....  | 38 |
| Şekil 2.35 : XRD çalışma prensibi. ....  | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 2.36 : Poliamid 6'ya ait XRD analiz sonucu.....   | 40 |
| Şekil 2.37 : Basit interferometre düzeneği.....   | 41 |
| Şekil 2.38 : Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....   | 42 |
| Şekil 2.39 : FTIR ölçümü sonuç örneği.....  | 43 |
| Şekil 2.40 : RAMAN spektroskopisi enerji seviyesi diyagramı.....  | 44 |
| Şekil 2.41 : Benzenin RAMAN ve IR spektroskopisi sonuç eğrileri kıyaslaması ....  | 45 |
| Şekil 2.42 : BET analiz sonuç örneği .....  | 46 |
| Şekil 2.43 : (a) Hava geçirgenlik test diyagramı ve (b) test sonuç grafiği. ....  | 47 |
| Şekil 2.44 : Filtrasyon test diyagramı .....  | 48 |
| Şekil 2.45 : (a) Temiz filtre, (b,c,d) artan basınç değerleri ile kirlenen filtrenin SEM görüntüsü.....   | 48 |
| Şekil 2.46 : Dünyadaki Poliamid 6 ve Poliamid 6,6 polimerlerine ait tüketim tablosu .....   | 49 |
| Şekil 2.47 : Dünyadaki sentetik liflerdeki tüketim oranları.....  | 50 |
| Şekil 2.48 : Poliamidin genel yapısı .....  | 50 |
| Şekil 2.49 : Poliamid uygulama alanları, örnek ürünler ve faydalanılan özellikler... 56   |    |
| Şekil 2.50 : Harlin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait liflerin SEM görüntüsü..57  |    |
| Şekil 2.51 : Supaphol ve arkadaşlarının çalışmasındaki polimer konsantrasyonundaki artış ile (a-d) oluşan yapıların SEM görüntüleri .....   | 58 |
| Şekil 2.52 : Formenti ve arkadaşlarının çalışmasına ait ortalama lif çapı (a) ve logaritmik ortalama lif çapı (b) eğrileri.....   | 59 |
| Şekil 2.53 : Wang ve arkadaşlarının yaptığı poliamid/organokil çalışmasına ait SEM ((a)düşük konsantrasyonlu organokil, (b) yüksek konsantrasyonlu organokil içerir) görüntüleri, TEM ((c)düşük konsantrasyonlu organokil,(d) yüksek konsantrasyonlu organokil içerir) görüntüleri ve (e)organokil içeriğine göre ortalama lif çapı grafiği ..... | 61 |
| Şekil 2.54 : Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait ((a) PA6, (b) PA6/O- MMT, (c) PA6/MMT) SEM görüntüleri .....  | 62 |
| Şekil 2.55 : Çeşitli halloysit örneklerinin TEM görüntüsü. (a) yuvarlak, (b) kısa çubuk ve (c) uzun çubuk .....   | 63 |
| Şekil 2.56 : (a) Halloysit kimyasal yapısı, (b) halositin iç ve dış yüzey yapısı (c) halositin TEM görüntüsü ve (d) halositin AFM görüntüsü.....  | 65 |
| Şekil 2.57 : Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait (a) HNT, (b) silanlanmış HNT ve (c) bakır iyonlu HNT TEM görüntüleri (d) saf PES membranın (e) ise bakır iyonlu membranın SEM görüntüleri .....   | 67 |
| Şekil 2.58 : Qi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait SEM görüntüleri ((a-c) artan halloysit konsantrasyonları içerir).....   | 68 |
| Şekil 2.59 : Makaremi ve arkadaşlarının çalışmalarına ait SEM görüntüleri ((a-c) artan HNT konsantrasyonu içermektedir.) .....  | 69 |
| Şekil 2.60 : Haroosh ve arkadaşlarının çalışmasından elde edilen SEM görüntüleri ((a-d) artan değerinde HNT konsantrasyonu içerir) .....  | 70 |
| Şekil 4.1: (a)PA6,6 (b)PA6,6/%5HNT (c)PA6,6/%10HNT (d) PA6,6/%15HNT ve (e) PA6,6/%30HNT nano liflerinin SEM görüntüleri .....   | 75 |
| Şekil 4.2: (a)PA6,6 (b)PA6,6/%5HNT (c)PA6,6/%10HNT (d) PA66/%15HNT ve (e)PA6,6/%30HNT nano liflerinin çap dağılım grafikleri.....   | 76 |
| Şekil 4.3: PA6,6 ve PA6,6/HNT liflerine ait TGA analiz sonuçları.....   | 78 |
| Şekil 4.4: Elde edilen nano liflere ait mekanik çekme testi sonuçları.....  | 79 |

## POLİAMİD NANOKOMPOZİT LİFLER

### ÖZET

Lifler, boy çap oranı oldukça büyük olan ipliğimsi ürünlerdir ve çaplarının boyutuna göre mikro veya nano lifler olarak sınıflandırılmaktadır. Mikro lifler 1µm çapından daha büyük çapa sahip lifler olup en çok tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Nano lifler ise 500 nm'nin altında bulunan liflerdir ve bunun sonucunda yüksek yüzey alanı, yüksek porozite gibi avantajlara sahip olmaktadır. Bu durum malzemenin mekanik, termal, yapısal özelliklerde etkisini belirgin şekilde göstermekte ve nano liflerin filtrasyon, yara örtücüler, ilaç taşıma sistemleri, sensörler gibi birçok alanda kullanımını sağlamaktadır.

Nano boyuta sahip malzemelerin uygulamalardan birisi polimerik nanokompozit liflerdir. Nanokompozit lifleri oluşturan bileşenlerden en az birisi nano boyuttadır. Nano liflerde, nano dolgu malzemelerinin kullanılması durumunda elde edilen fonksiyon, mikro boyuttaki dolgu malzemelerine kıyasla daha belirgin şekilde görülebilmektedir. Bu durum yüksek yüzey alanının getirdiği avantajdır.

Nanokompozit liflerde amaç matrisin özelliklerinin geliştirilmesidir. Termal, mekanik ve yapısal özellikleri geliştirmek için birçok dolgu maddesi (organokil, montmorillonit gibi) kullanılmaktadır. Bu dolgu malzemelerinden birisi de halloysittir. Halloysit doğal bir kildir. Halloysitin polimer esaslı kompozitlerin termal, mekanik ve yapısal özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir.

Bu çalışmada poliamid 6,6 ve halloysit nano tüpleri kullanılmıştır. Formik asit, çözücü olarak kullanılmış ve çözelti hazırlanmıştır. Çözelti için poliamid 6,6 polimeri %15 konsantrasyonda ve halloysit dolgusu ağırlıkça % 5-10-15-30 konsantrasyon değerlerinde kullanılmıştır. Çözelti nano lif üretiminde en yaygın yöntem olan elektroçirime yöntemi kullanılarak eğrilmiştir. Çalışmada poliamid 6,6 polimerinin mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Üretilen liflerin taramalı elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz ve mekanik testleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu analizine göre elde edilen poliamid 6,6 ve poliamid,6,6/halloysit nanokompozit liflerin morfolojilerine bakıldığında düzgün şekilli lifler elde edildiği görülmektedir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; halloysit konsantrasyonunun artması termal stabiliteyi artmaktadır. Mekanik çekme sonuçlarına göre %5 ve % 10 halloysit nano tüp dolgulu nanokompozit liflerin mekanik dayanımı ve Young modülleri poliamid 6,6 nano liflerine göre artış sergilemektedir. Ancak %15 halloysit dolgulu nanokompozit liflere bakıldığında mekanik dayanımda artış görülmesine karşılık Young modülünde düşüş görülmüştür. Buna ek olarak %30 halloysit konsantrasyonundaki nanokompozit liflerine bakıldığında mekanik dayanım ve Young modülünün poliamid 6,6 nano liflerine göre düşük değerde olduğu belirlenmiştir. Özetlemek gerekirse halloysit nano tüp dolgusu poliamid 6,6'nın termal dayanımını arttırmaktadır ve mekanik dayanım halloysit nano tüp konsantrasyonuna göre değişmektedir.



## POLYAMIDE NANOCOMPOSITE FIBERS

### SUMMARY

Fibers are thread-like products with a large diameter ratio and are classified as micro or nanofibers according to the size of their diameters. Micro fibers are fibers with diameters larger than 1  $\mu\text{m}$  diameter and are mostly used in textile industry. Nano fibers are fibers below 500 nm and as a result have high surface area, high porosity. This situation shows the effect of material on mechanical, thermal and structural properties and provides the use of nano fibers in many fields such as filtration, wound dressing, drug transport systems and sensors.

One of the applications of nano-sized materials is polymeric nanocomposite fibers. At least one of the components forming the nanocomposite fibers is nano-sized. In the case of nanofibers, the function obtained in the case of using nano-fill materials can be seen more clearly than the fillers in the micro-size. This is the advantage of high surface area.

The purpose of nanocomposite fibers is to improve the properties of the matrix. Many fillers (such as organoclay, montmorillonite) are used to improve thermal, mechanical and structural properties. One of these filling materials is halloysite. Halloysite is a natural clay. Halloysite is known to improve the thermal, mechanical and structural properties of polymer based composites.

Polyamide 6,6 and halloyite nano tubes were used in this study. Formic acid was used as solvent and the solution was prepared. For the solution, polyamide 6,6 polymer was used at a concentration of 15% and halloysite filler at concentrations of 5-10-15-30% by weight. The solution was spun by electrospinning, the most common method in nano fiber production. The aim of the study was to improve the mechanical and thermal properties of polyamide 6,6 polymer. Scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and mechanical tests of the produced fibers were performed. The morphology of polyamide 6,6 and polyamide 6,6 / halloyite nanocomposite fibers obtained according to the scanning electron microscopy analysis shows that the morphological fibers are obtained. According to the results of Thermogravimetric analysis; The increase in the concentration of halloysite increases the thermal stability. Mechanical strength and young modules of 5% and 10% halloysite nano tube filled nanocomposite fibers have increased compared to polyamide 6,6 nano fibers. However, when looking at the nanocomposite fibers at a concentration of 15% and 30% halloysite, it was determined that the mechanical strength and the young modulus were low compared to the polyamide 6,6 nano fibers. To summarize, halloysite nano-tube filler increases the thermal resistance of polyamide 6,6 and the mechanical strength varies according to the halloyite nano tube concentration.



## 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji birçok alanı (fizik, kimya, biyoloji, tıp, mühendislik, elektronik gibi) kapsamaktadır. Polimerik malzemelerden elde edilen nano yapılara en güzel örneklerden birisi nano liflerdir.

Yapılan araştırmalarda polimerik nanoliflerin elde edilmesinde kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler: elektroğirme, santrifüj jet eğirme, üfleli/şişirmeli eğirme, karbondioksit lazerli süpersonik çekim, sonokimyasal, şablon, kendiliğinden oluşum ve faz ayrımı yöntemleridir.

Yöntemler arasında en yaygın olanı elektroğirme yöntemidir. Bu yöntemde polimer çözeltisi veya eriyiği bir şırınga yardımı ile sisteme beslenmektedir. Şırınga ile kolektör arasına yüksek voltaj uygulanmaktadır. Uygulanan voltajın etkisi ile polimer çözeltisi/eriyiği kolektöre doğru yönelmektedir. Sistem çözeltiden oluşuyorsa çözücünün buharlaşmasıyla, eriyikten ise ısının uzaklaşması ile polimer katılaşmaktadır. Bu yöntemde elde edilen lifler sürekli liflerdir. Elektroğirme birçok yönüyle avantaj sağlamasıyla oldukça rağbet gören bir yöntemdir.

Bu yöntem ölçeklendirilebilir bir yöntem olmakla hem laboratuvar hem de endüstriyel boyutta lif elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca birçok proses parametresi ile elde edilen liflerin çapının ayarlanabilirliği, tekrarlanabilirliği ve yeniden yapılabilirliği sağlanmaktadır. Ancak her yöntemde olduğu gibi bazı dezavantajları (çözücü, termal bozunma gibi) da bulunmaktadır.

Poliamid, lif, kaplama, kalıplama gibi birçok uygulama alanına sahip mühendislik polimeridir. Poliamid birçok türünün olmasıyla birlikte iyi mekanik, bariyer, kristallik özellikleriyle elektroğirme yöntemide tercih edilen polimerler arasında yer almaktadır. Poliamid ile hem katkısız hem de nanokompozit lifler elde edilebilmektedir. Bunlara örnek olarak; poliamid/organokil ve poliamid/montmorillonit nanokompozit çalışmaları verilebilmektedir. Seçilen bu nanokompozit bileşenlerinden killer son yıllarda doğal ürün olmaları sebebiyle sıkça tercih edilen kompozit dolgularını oluşturmaktadır. Killer arasında halloysit termal ve mekanik özellikleri iyileştirmesi yönüyle son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu çalışmadaki amaç; halloysit dolgusu ile poliamidin termal ve mekanik dayanımının

artmasını sağlamaktır. Yapılan araştırmalarda poliamid ve haloysit birleşiminden oluşan elektroğirme yöntemi ile elde edilmiş nanokompozit lif çalışmasına rastlanılmamaktadır. Bu yönüyle yapılan çalışma zgn bir çalışmadır.





## **2. TEORİK BİLGİ**

### **2.1 Nanolifler**

Genel olarak ince, uzun, iplik benzeri yapılara lif denilmektedir. Lifler makroskopik açıdan homojen olmakla birlikte genellikle lif inceliği, lif çapı, lif uzunluğu ve aspek oranı olarak adlandırılan boy/çap oranları ile kategorize edilebilmektedir (Saçak 1994, Seeramramakrishna, Kazutoshifujihara et al., 2005). Lifler çaplarına göre mikro ve nano olarak sınıflandırılmaktadır. Mikro lifler mikron boyutunda çapa sahipken, nanoliflerin çapı nanometrik boyutlardadır. Nano ön eki yunanca kökenli olup 'cüce' anlamına gelmektedir. 1 nanometre (nm)  $10^{-9}$  metreye eşittir. Literatürde nano malzemeler en az bir boyutu 1 ile 500 nm arasında, bulunan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda nanolifler lif çapı 500 nm'nin altında olan lifler olarak tanımlanmaktadır (Seeramramakrishna, 2005, Zhou and Gong, 2008, Mohapatra, Chatterjee et al., 2013). Nanolifler gözle görülmeyen lif yapılarını ifade etmektedir (Kozanoğlu 2006). Nano yapılar, yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olmaları sebebiyle elektronik, biyoteknolojik ve medikal uygulamalarda kullanılabilir. Nanobilim ve nanoteknoloji çok geniş bir alanı (kimya, fizik ve biyoloji, tıp, mühendislik ve elektronik) kapsamı sebebiyle son yıllarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (Kozanoğlu 2006, Süpüren, Kanat et al., 2007, Mohapatra, Chatterjee et al., 2013, Rogalski, Bastiaansen et al., 2017).

### **2.2 Nanolif Üretim Yöntemleri**

Nanolif üretim yöntemleri aşağıda verilen Şekil 2.1'de belirtilmiştir (Lim, 2017). Yöntemler alt başlıklarda açıklanacaktır. Yöntemlerin kıyaslaması Çizelge 2.1'de verilmektedir.



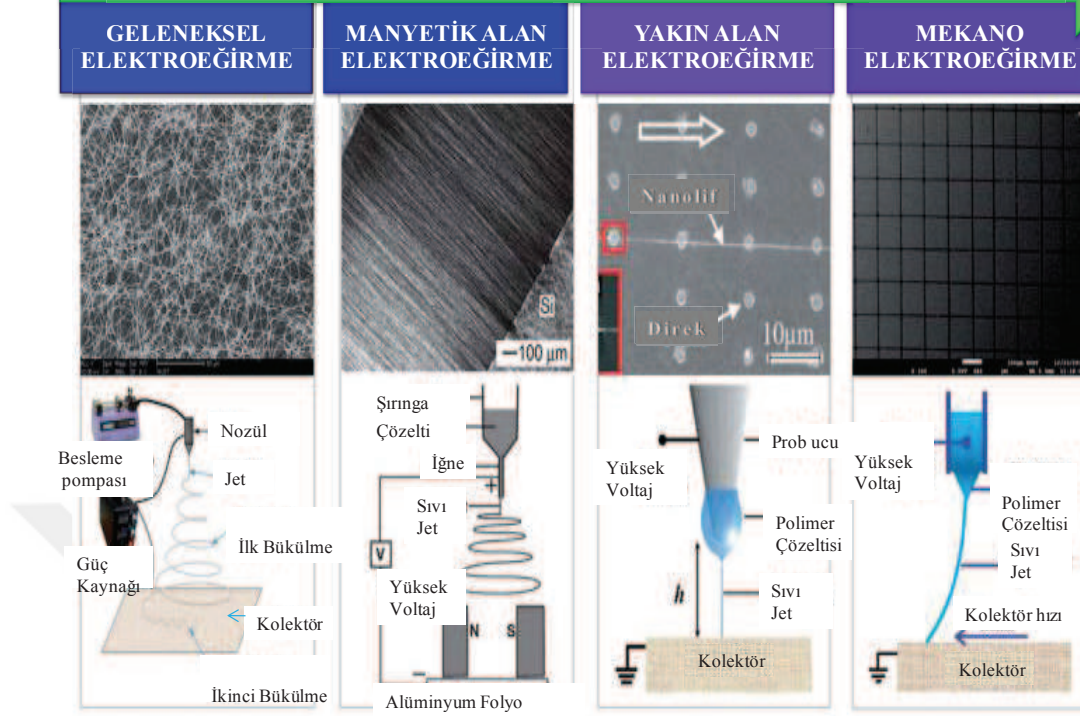
Şekil 2.1 : Nanolif Üretim Yöntemleri (Lim, 2017)

## 2.2.1 Elektroegirme yöntemi

### 2.2.1.1 Çözülden elektroegirme

Elektroegirme yönteminin tarihsel gelişimi Şekil 2.2'de gösterildiği üzere dört aşamayı içermektedir. Bu yöntemler geleneksel elektroegirme, manyetik alan elektroegirme (MAEE) , yakın alan elektroegirme (YAEE) ve mekano elektroegirme (MEE) teknikleridir (Huang, Bu et al., 2013).

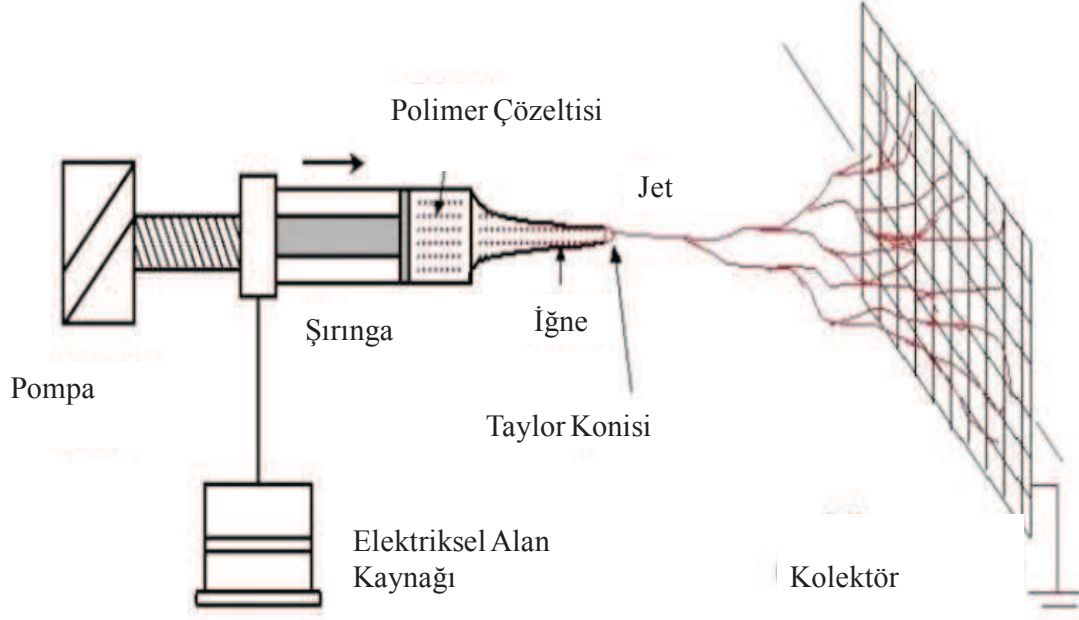
## ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİNİN GELİŞİMİ



Şekil 2.2 : Elektroeğirme yönteminin gelişim evreleri (Huang, Bu et al., 2013)

Geleneksel elektroegirme yöntemine bakılacak olursa; Elektroegirme, nanometreden alt-mikron ölçeğine kadar değişen çaplarda ultra ince veya nanolif üretmek için kullanılan en yaygın tekniklerden birisidir. Diğer nanolif üretim tekniklerine kıyasla maliyet ve verimlilik açısından da avantajlı bir yöntemdir (Zhu, Wei et al., 2010, Zhang, Liu et al., 2016). Temel bir elektroegirme sistemi Şekil2.3'te görüldüğü gibi besleme, eğirme ve biriktirme bölgeleri olmak üzere temelde üç kısımdan oluşmaktadır. Besleme kısmı, bir şırınga pompası ve iğneden oluşmaktadır. Eęirmenin gerçekleştiği kısım iğnenin ucu ile kolektör arasındaki bölgedir. Bu bölgede polimer jetinin oluşumu için yüksek voltajlı bir elektrik kaynağını ile elektriksel alan uygulanmaktadır. Üçüncü kısım ise üretilen ultra ince veya nanolifleri biriktirmek kullanılan bir kollektörden oluşmaktadır (Huang, Chen et al., 2006, Van der Schueren, Mollet et al., 2010, Zhu, Wei et al., 2010, Zhang, Liu et al., 2016). Genel olarak elektroegirme prosesi açıklanacak olursa; polimer çözeltisi iğneden belirli bir debide beslenilmektedir ve iğne ile kolektör arasına uygulanan elektriksel alan sonucunda polimer çözeltisi Taylor Konisi (Taylor Cone ) olarak bilinen konik şekli alarak bir jet oluşturmaktadır. Oluşan jet incelmekte, elektriksel

olarak yüklenmekte, çözücü buharlaşmakta ve oluşan ultra ince veya nanolifler, topraklanmış kolektör üzerinde birikmekte ve dokusuz bir yüzey elde edilmektedir (Agarwal, Wendorff et al. 2008, Van der Schueren, Mollet et al., 2010, Jahangiri, 2013, Zhang, Liu et al., 2016, Rogalski, Bastiaansen et al., 2017).



Şekil 2.3 : Temel elektroğirme sistemi (Jahangiri, 2013)

Elektroğirme prosesine etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler sınıflandırılacak olursa (Thompson, Chase et al., 2007).

1)Malzeme Etkisi: Polimer çeşidi, moleküler ağırlık, viskozite, konsantrasyon, iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzey gerilimi, dolgu cinsi ve konsantrasyonu , çözücü cinsi ve saflığı, farklı çözücülerin karışım oranları

2) Proses Parametreleri: İğne - kolektör mesafesi, iğne yapısı, yardımcı elektrotlar, uygulanan voltaj, akış hızı ve kolektör türü ve hareketli ise hızı.

3) Çevresel Faktörler: Sıcaklık, nem, basınç.

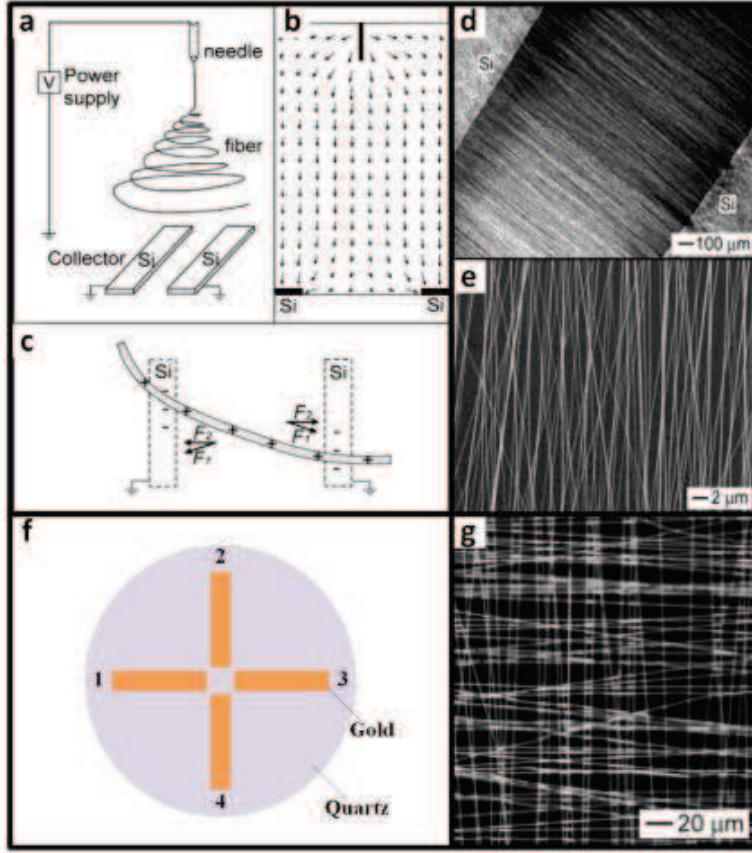
Literatürde poliamid (Supaphol, Mit-Uppatham et al., 2005, Heikkilä and Harlin, 2008, Li, Gao et al., 2010, Wang, Yan et al., 2012, Formenti, Castagna et al., 2016), poliimid (Nah, Han et al., 2003, Miao, Zhu et al., 2013), polistiren (Casper, Stephens et al., 2004, Wannatong, Sirivat et al., 2004), poliakrilonitril (Ji, Yao et al., 2010, Zhang, Aboagye et al., 2014) dahil olmak üzere çeşitli polimerlerin elektroğirilmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Polimer nanolifler birçok mühendislik uygulamasında, sadece doku iskeleleri (Liang, Hsiao et al., 2007) ve sensörler

(Zhang, Kim et al., 2014) için değil, aynı zamanda yüksek gözeneklilik ve büyük yüzey/hacim oranı gibi üstün avantajları nedeniyle filtrasyon (Gopal, Kaur et al., 2006) ve enerji depolama sistemleri (Cavaliere, Subianto et al., 2011) için de kullanılmaktadır (Agarwal, Wendorff et al., 2008, Huang, Bu et al., 2013, Zhang, Liu et al., 2016). Bunlara ek olarak, elde edilecek nanolifin morfolojik (lif boyutları, gözeneklilik, kalınlık vb.) ve diğer özelliklerinin (ısı, mekanik, optik, vb.) ayarlanılabilir olması açısından da önemli bir yöntemdir.

Bir diğer elektroçürme çeşidi olan manyetik alan elektroçürme yöntemi, geleneksel elektroçürme sisteminde olduğu gibi temel olarak besleme birimi, güç kaynağı birimi ve kolektör birimlerinden oluşmaktadır. Geleneksel elektroçürmede rastgele dizilmiş dokusuz nanolifler elde edilirken manyetik alan elektroçürme yönteminde elde edilen nanolifler hizalı veya desenli şekilde oluşmaktadır. Bu şekilde nanolifleri elde edebilmek için temel sisteme ek olarak paralel veya belirli açıda bir boşlukla düzenlenmiş elektrotlar kullanılmaktadır. Bu şekilde konumlandırılan elektrotlar sayesinde oluşan nanoliflerin düzeni geliştirilmekte ve iyi düzenlenmiş nanoliflerin oluşturulabilmesi sağlanmaktadır (Liu, Zhang et al., 2010).

Elektroçürme işleminde polimer çözeltisi jeli yüksek bir voltaj uygulanması sonucunda yönlenir ve çözücü havada buharlaştıkça yükler yüzeye transfer olmaktadır. Harici bir elektrik alanı uygulandığında, yüksek oranda yüklü nano liflere uygulanan elektrostatik kuvvet, liflerin kolektör üzerinde hizalanmasına sebep olmaktadır. Lifleri paralel doğrultuda hizalamanın basit bir yolu Şekil 2.4(a)'te şematik olarak gösterilmektedir. Jet ve kolektör arasındaki yüksek voltaj, Şekil 2.4(b)'de gösterildiği gibi bir çift topraklanmış elektrot düzenli yönlendirilmiş bir elektrik alanı oluşturmaktadır. Bu nedenle, pozitif yüklü nano lifler, elektrik alanından (F1) ve Coulomb etkileşimi (F2) sonucu oluşan elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile (Şekil 2.4(c)) çekilmektedir. Nano liflerin üzerindeki elektron hemen transfer edilememektedir, nano lifler, kolektöre biriktirildiklerinde bile yüksek oranda yüklenmeye devam etmekte ve bunlar arasındaki elektrostatik itme, iki elektrot boyunca paralel hizalanma oranını artırabilmektedir. Sonuç olarak bir yönde iyi hizalanmış nano lifler oluşturulabilmektedir. Şekil 2.4(d)'de bu durum gösterilmektedir. Şekil 2.4(e)'de de Şekil 2.4(d)'nin büyütülmüş hali gösterilmektedir. Benzer şekilde, iki ortogonal hizalanmış nano lif tabakasını elde etmek için, Şekil 2.4 (f)'de gösterildiği gibi aynı kolektör üzerinde iki çift elektrot yerleştirilmektedir. 1 ve 3 numaralı elektrotlar topraklandığında, yatay yönde bir nano lif tabakası

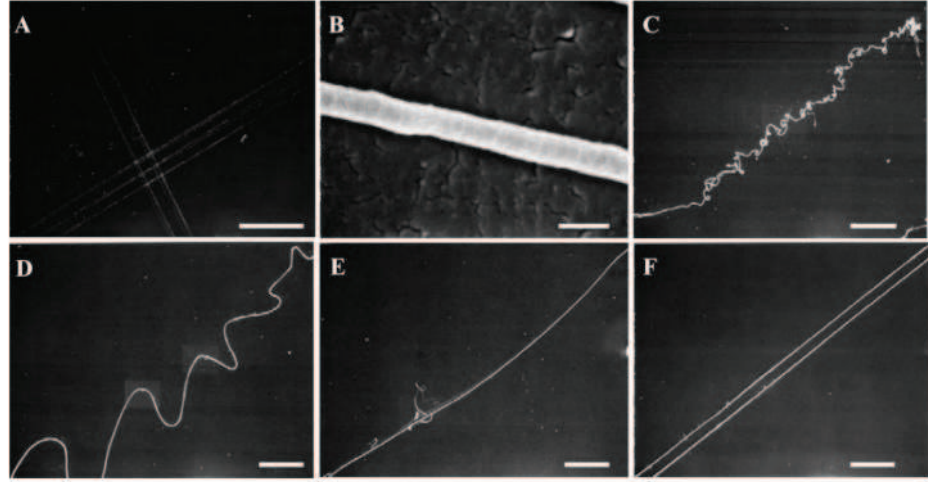
hizalanmakta ve buna alternatif olarak, 2 ve 4 numaralı elektrotlar topraklandığında, Şekil 2.4(g)'de gösterildiği gibi, bir başka nano lif tabakası dikey doğrultuda hizalanarak biriktirilebilmektedir (Chen, Liu et al., 2018).



Şekil 2.4 : Manyetik alan elektro eğirme yönteminin uygulaması (Chen, Liu et al., 2018)

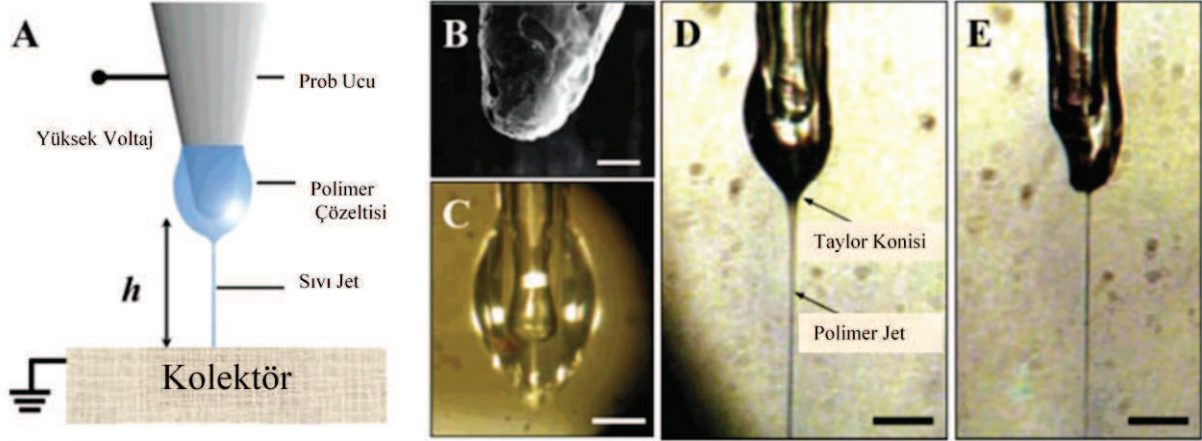
Yakın alan elektroēirmesinde ise mikro ve nano ölçekli tek lif yapılarının elde edebilmesi için iğne-kolektör mesafesinin 10 cm'den 1 cm'ye düşürülmüş olmasıyla uygulama voltajı düşürülmüş olup bu durum elektroēirme alanındaki en büyük gelişmelerden biri olarak kayda geçmektedir (Sun, Chang et al. 2006). Geleneksel elektroēirme sisteminde çözülden çıkan lif jetleri sürekli bir şekilde rastgele olarak kolektörde toplandığı için sonsuz uzunluktaki lifler elde edilmektedir. Yakın alan elektroēirmesinde ise tek lifler üretilebilmektedir. Bunun çeşitli örnekleri Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Yakın alan elektroēirme yöntemi sadece uygulama voltajını düşürmekle kalmayıp, elde edilen nanoliflerin boyutlarının kontrol edilebilir bir şekilde kolektör üzerinde biriktirilmesini sağlamaktadır. Bu etki ile nanoliflerin pozisyonu da kontrol edilebilmektedir. Böylece kontrollü bir şekilde üretilen tek lifler nano jeneratörler, nano cihazlar, mikro elektromekanik sistemler, giyilebilir

sensörler ve doku mühendisliği gibi birçok alanda kullanılabilir (Sun, Chang et al., 2006)



**Şekil 2.5 :** Yakın alan elektro eğirme yöntemi ile elde edilmiş farklı şekilli tek lifler (Chen, Liu et al., 2018)

Şekil 2.6(a)'da YAEE'ye ait bir sistem verilmektedir. Bu sistemde elektrottan kolektöre olan uzaklık ( $h$ )  $500\mu\text{m}$  ile  $3\text{mm}$  aralığında olup, iğne ile kolektör mesafesi oldukça yakındır. Şekil 2.6(b)'de görüldüğü gibi probun ucu yaklaşık olarak  $25\mu\text{m}$  çapındadır. Polimer çözeltisi elde edilecek nanolifler buradan sağlanmaktadır. Azalan iğne-kolektör mesafesine paralel olarak sisteme uygulanan voltaj değeri azalmaktadır. Bu durumda geleneksel elektroegirme yönteminde olduğu gibi birim alana düşen voltaj değeri korunmaktadır. Sistemde liflerin üretilmesi için kullanılan prob şekil 2.6(a)'da görüldüğü gibi polimer çözeltisinin içine daldırıp çıkartılmaktadır. Bu işlem sonunda Şekil 2.6(c)'de de görüldüğü gibi probun ucunda yaklaşık  $50\mu\text{m}$  çapında bir damla elde edilmektedir. Şekil 2.6(d)'de YAEE işlemi esnasında optik mikroskop altında gözlemlenen Taylor konisi görülmektedir. Şekil 2.6(e)'de ise işlem ilerledikçe polimer çözeltisinin tüketilmesi ile çaptaki azalma daha küçük Taylor konisi ve oluşan deformasyon görülmektedir (Sun, Chang et al., 2006).

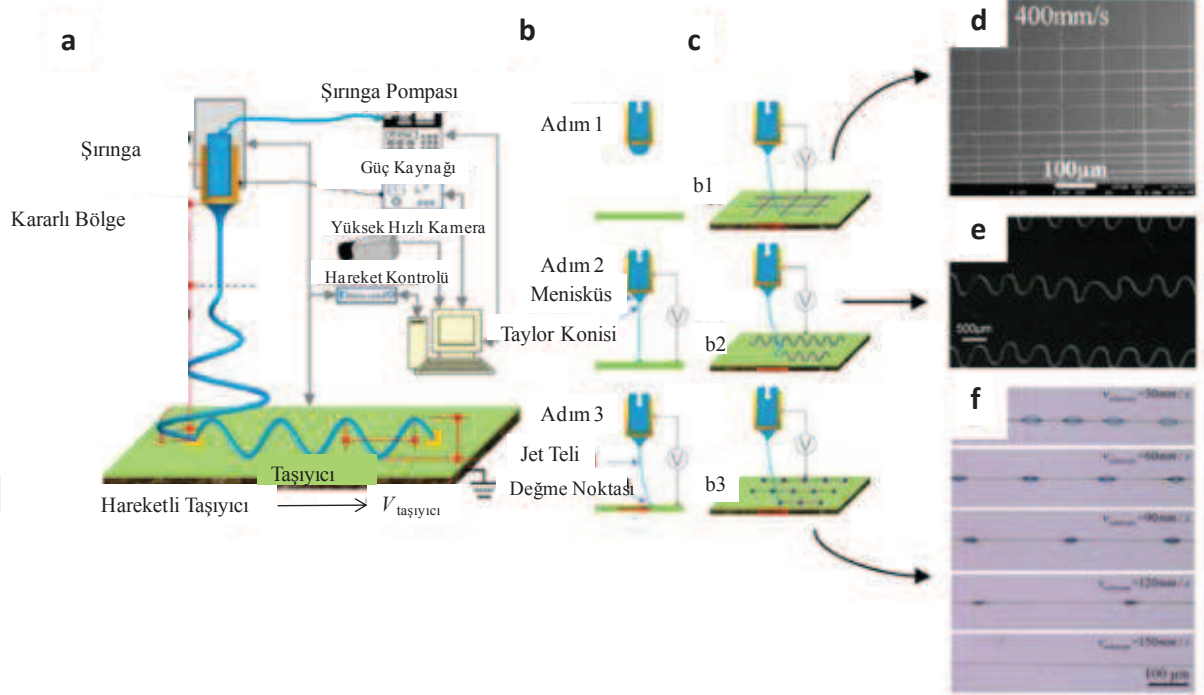


**Şekil 2.6 :** Yakın alan elektro eğirme sistemi, kullanılan prob ve polimer çözeltisinde meydana gelen değişimler (Sun, Chang et al., 2006)

YAAE sisteminde çeşitli modifikasyonlar yapılabilmektedir. Mekano elektro eğirme (MEE) sistemi buna örnek olarak verilebilmektedir. Burada hem mekanik hem de elektriksel kuvvetlerden faydalanılarak bir sistem oluşturulmaktadır. Bu sistemle birlikte elde edilen nanoliflerden her birinin morfolojisi, pozisyonu ve boyutu ayarlanabilmektedir (Lim, 2017). Prensipte olarak, MEE direkt yazma tekniği, dört önemli operasyonel özelliğe sahiptir bunlar: (1) elektrik alanının ve mekanik çekme kuvvetinin ayarlanması yoluyla her bir nano lifin pozisyon, boyut ve morfolojisinin aynı anda ayarlanabilir olması, (2) nozül-taşıyıcı mesafesinin ayarlanabilir olması, (3) uygulanan voltajın ayarlanabilir olması ve (4) taşıyıcı tabakanın hareketliliğinin dijital olarak kontrol edilebilir olması olarak ifade edilebilmektedir. Şekil 2.7 (a)'da genel olarak sistem şematize edilmektedir. MEE sisteminin operasyonel süreci üç aşamada özetlenebilmektedir. Şekil 2.7(b) (1) fonksiyonel çözeltinin şırınga nozülüne doldurulması, (2) uygulama voltajının artması sonucunda oluşan gerilmeden dolayı nozülde lif jetinin meydana gelmesi (3) taşıyıcı yüzeyi ile menisküs arasında ince bir jet oluşumu olarak ifade edilebilmektedir. Anahtar işleme parametrelerinin kontrol edilmesiyle, farklı lif yapılarının üretilmesi için MEE işleminde çeşitli proses parametreleri ile farklı lif yapıları üretilmektedir. Şekil 2.7'de verilen c-d-e-f yapıları örnek olarak verilebilmektedir. Bu yapılar açıklanacak olursa; doğrusal yapıları için d, heliks veya dalgalı yapılar için e, dizili boncuk yapıları için f örnekleri gösterilmektedir. Özetlemek gerekirse; geniş bir alana uygulama yapılabilmesi ve ayarlanabilir esneklik, ayarlanabilen baskı çözünürlüğü, biriktirilmiş nano liflerin konumu ve morfolojisi üzerinde eşzamanlı kontrol



imkanının olması, düz hiyerarşik ve karmaşık nano lifli yapıların doğrudan biriktirilebilmesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Jahangiri 2013, Lim, 2017).



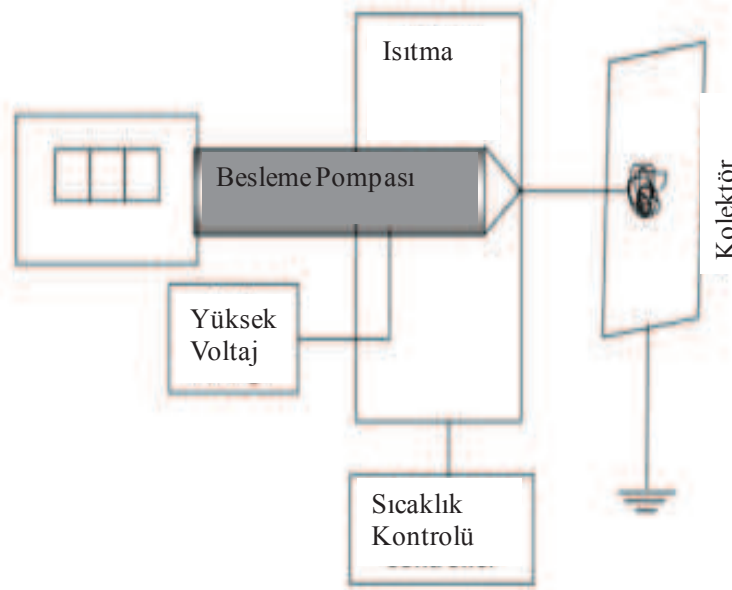
**Şekil 2.7 :** Mekano elektro eğirme yönteminin sistemin genel elemanları ve uygulaması (Lim, 2017)

### 2.2.1.2 Eriyikten elektro eğirme yöntemi

Eriyikten elektro eğirme işlemi çözelti elektro eğirme işlemine ile kıyaslandığında çözücü geri kazanımı, toksisite gibi problemlerin olmamasının dışında, polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polietilen tereftalat (PET) gibi oda sıcaklığında uygun bir çözücüde çözünmeyen polimerlerden elektro eğirme yöntemi ile nano lif elde edilmesini sağlayan avantajlı bir uygulamadır. Bu yöntem ile polimerlerin organik çözücülerde çözünmesi ve çözücülerin daha sonra uzaklaştırılması gerekmemektedir. Bu nedenle, ekstra çözücü maliyeti ve çözücü geri dönüşüm ekipmanlarının gerekmemesi sebebiyle de avantajlı olmaktadır (Nayak, 2017).

Eriyikten elektro eğirme sistemi Şekil 2.8'de verilen bileşenlerden oluşmaktadır: yüksek voltajlı güç kaynağı, ısıtma düzeneği, şırınga pompası, sıcaklık kontrolü ve kolektör. Aslında sistem çözüciden elektro eğirme yöntemi ile aynı mantıkta çalışmaktadır. Besleme pompasından polimer eriyiği beslenmektedir. Polimeri eğirme işlemine uygun viskoziteye getirmek için öncesinde ısıtma düzeneği ile (ısıtma elemanı, ısıtma tabancası, lazerli ısıtma ve ultrasonlu ısıtma gibi) polimer

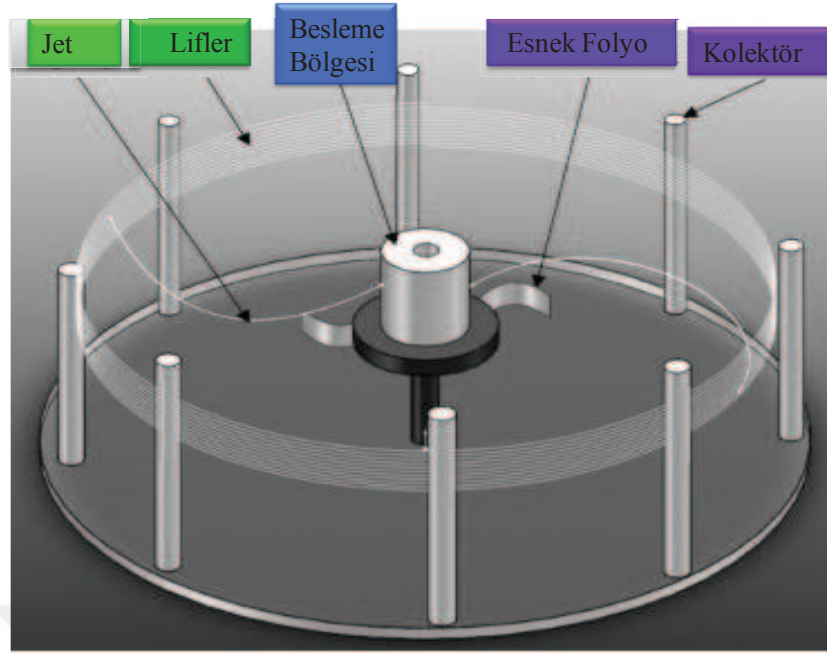
erilmektedir. Yüksek güç kaynağı ise erimiş polimerden nano lif elde edilmesi için polimer eriyiğinin kolektöre doğru yönlendirilmesini sağlamaktadır (Nayak, 2017).



**Şekil 2.8 :** Eriyikten elektro eğirme yönteminin sistem şeması (Nayak, 2017)

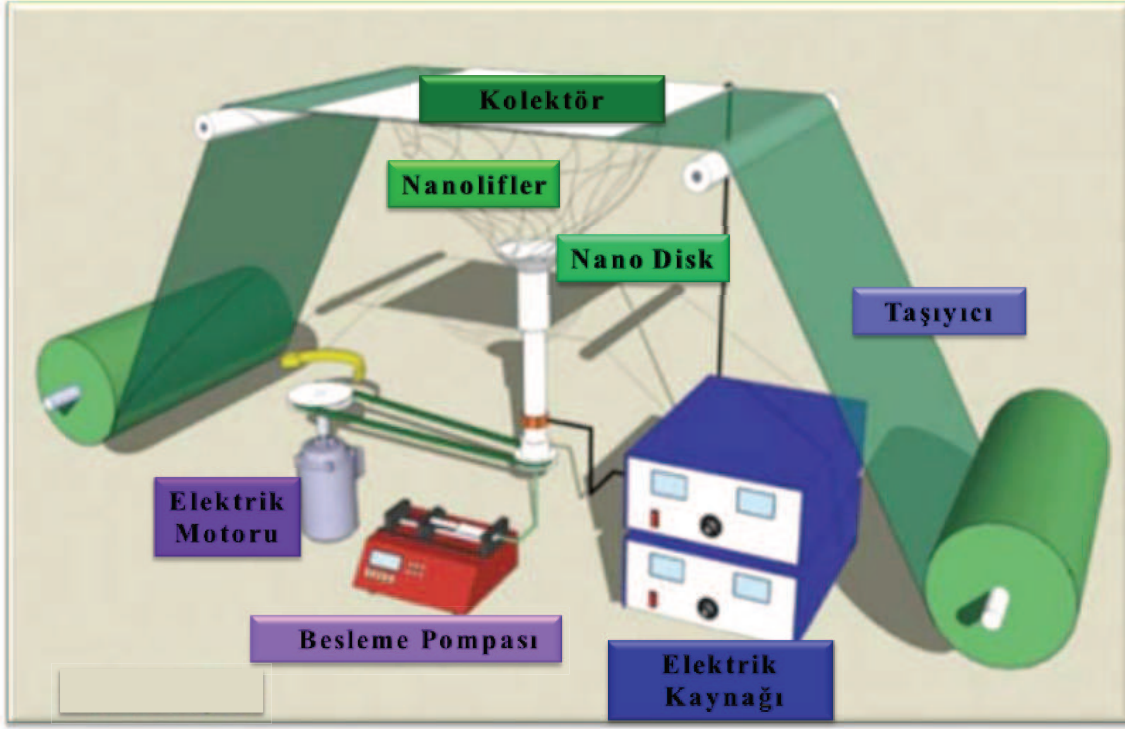
### 2.2.2 Santrifüj jet eğirme

Santrifüj eğirme sistemi merkezinde eğirme çözeltisinin beslendiği bir bölge ve bu bölgeye bağlantılı düze/düzelerden oluşmaktadır. Sistemin etrafında liflerin toplanması için radyal olarak konumlandırılan plaka veya çubuk şeklindeki kolektörler bulunmaktadır. Beslemenin yapıldığı bölgede düzelerle yakın yerlerde türbülansı arttırmak amacıyla esnek folyolar yerleştirilebilmektedir. Sisteme beslenen polimer çözeltisi dönme hızının (rpm) belirli bir seviyeye ulaşmasından sonra merkezkaç kuvveti ile kolektörler üzerine birikmektedir (Lu, Li et al., 2013, Rogalski, Bastiaansen et al., 2017). Sistem üretim maliyeti bakımından ucuz, verimliliği yüksek ve elektriksel alan kuvvetinin kullanılmaması sebebiyle geleneksel elektro eğirme yönteminden daha avantajlıdır (Engström and Hagström, 2009, Lu, Li et al., 2013). Elektro eğirme prosesine etki eden parametrelerin (viskozite, ortamın nemi, iğne-kolektör mesafesi gibi) yanında dönme hızı (rpm) ve merkezkaç kuvveti de etki eden parametreler arasına girmektedir (Rogalski, Bastiaansen et al., 2017). Sistem Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.9** : Santrifüj jet eğirme besleme sistemi (Rogalski, Bastiaansen et al., 2017)

Bu lif üretim tekniği daha sonra santrifüj eğirme ve elektroegirme yöntemlerinin bir sentezi şeklinde modifiye edilmiştir. Son yıllarda santrifüj jet eğirme sistemi ile poliakrilonitril (Lu, Li et al., 2013), polietilen oksit (Padron, Patlan et al., 2012), polimetil metakrilat (Weitz, Harnau et al., 2008) ve polikaprolakton (Weitz, Harnau et al., 2008), poliviniliden florür (Vazquez, Vasquez et al., 2012) gibi polimerlerden mikro/nano liflerin başarılı bir şekilde üretildiği görülmektedir. Bu yöntemin çalışma şekli ise şöyledir; bir polimer çözeltisi hızla dönen bir disk üzerine pompalanmakta ve sistemin merkezinde biriktirilmektedir. Hız kritik değere ulaştıktan sonra polimer çözeltisi, santrifüj kuvvetlerinin etkisiyle merkezkaç kuvveti tarafından yüzey geriliminin kırılması sonucu lif formuna dönüşmekte ve kolektör üzerine birikmektedir. Elektrik alanın uygulanması sonucunda polimer çözeltisi jet formunu alır, kolektöre doğru yönelir ve çözücünün buharlaşması sonucunda da kolektör üzerinde kuru formda nanoliflerin birikmesi sağlanmaktadır (Engström and Hagström, 2009, Lu, Li et al., 2013). Bu yöntem ile ilgili yapılan araştırmalarda şematize edilmesi ve uygulanması farklılıklar gösterse de temel prensip bu şekilde olmaktadır. Şekil 2.10'da merkezde dönen bir besleme ünitesi bulunmaktadır. Besleme bir nano diskten yapılmaktadır ve kolektör ve disk arasında elektriksel alan uygulanmaktadır.

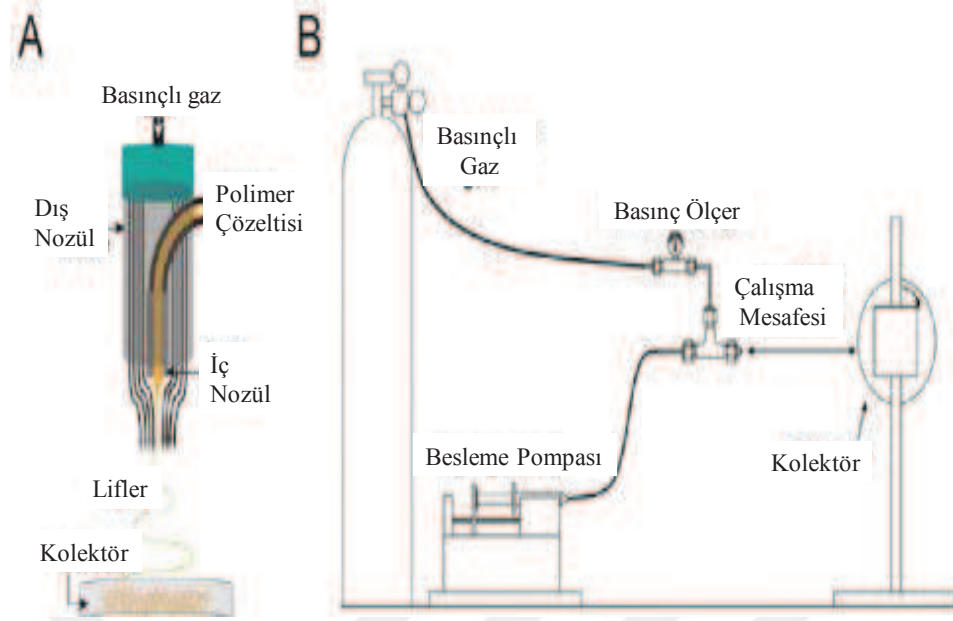


Şekil 2.10 : Santrifüj jet eğirme yönteminin genel şeması (Engström and Hagström, 2009)

## 2.2.3 Üfleli/şişirmeli eğirme

### 2.2.3.1 Çözüldiden üfleli/şişirmeli eğirme

Çözüldiden üfleli/şişirmeli eğirme yöntemi, iki paralel konsantre akışkan akımı gerektiren bir lif üretim prosesidir. Uçucu bir çözücü içinde çözünen polimer çözeltisi hazırlanmaktadır. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi etrafında basınçlı gaz akışı olan polimer çözeltisi, gaz akışı yönünde beslenerek lif oluşturmaktadır. Bu sistem polimer çözeltisi, üfleli/şişirmeli eğirme düzeneği, taşıyıcı gazı oluşturmak için sıkıştırılmış bir gaz kaynağı, polimer çözeltisini beslemek için bir şırınga pompası ve liflerin biriktirilmesi için bir kolektörden oluşmaktadır. Bu yöntemle elde edilen lifler, elektronik, filtrasyon ve doku mühendisliği dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.



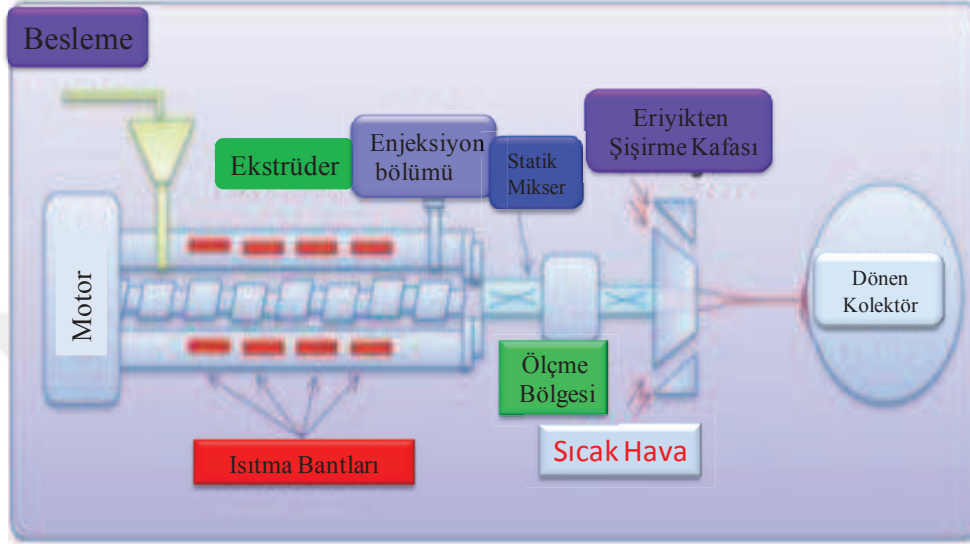
**Şekil 2.11** : Üfleli/şişirmeli eğirme yönteminin şeması (Weitz, Harnau et al., 2008)

### 2.2.3.2 Eriyikten üfleli/şişirmeli eğirme

Eriyikten üfleli üretim yönteminin şematize hali Şekil 2.12'de verilmektedir. Sistem dört ana bileşenden oluşmaktadır: ekstruder, kalıp/kafa, ağ oluşturma ve sarım kısımlarından oluşmaktadır. Ekipmanlar yatay ve dikey yönde konumlandırılabilir. Ekstrüder uygun viskoziteyi elde etmek için polimerin erimesinden sorumlu birimi oluşturmaktadır. Burada polimer (toz, granül gibi) ekstrüdere beslenir ve ısıtma bölgesinde aşamalı olarak ısıtılarak eritilmektedir. Bu sebeple ısıtma bölgesi birçok bölümden oluşmakta ve her bir bölüm kontrol edilebilir haldedir. Dönen vida (lar), polimeri, bir ölçme pompası ile ölçülen kalıp düzeneğine doğru taşımaktadır. Kalıp düzeneği, kaliteli liflerin üretilmesinden sorumludur. Bu bölümde, liflerin incilmesi soğuk havanın hareketiyle sağlanmaktadır. Daha sonra, lifler ağ halinde toplanarak sarım bölümünde sarılmaktadır. Bu yöntem ile üretilen dokunmamış yapılar, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Küçük gözenek boyutu ve yüksek yalıtım değeri, eritilerek şişirilmiş, filtrasyon ortamı, termal yalıtkanlar ve akü ayırıcılar gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmasını sağlamaktadır. Bu yöntem elektroegirme yöntemi ile kıyaslandığında eriyikten üfleli üretim verimlilik açısından daha yüksektir.

Proses parametreleri ve etkileri özetlenecek olursa; kolektör mesafesi, lif çapını ve ağın özelliklerini etkileyen önemli bir parametre olup araştırmalara göre; lif çapının

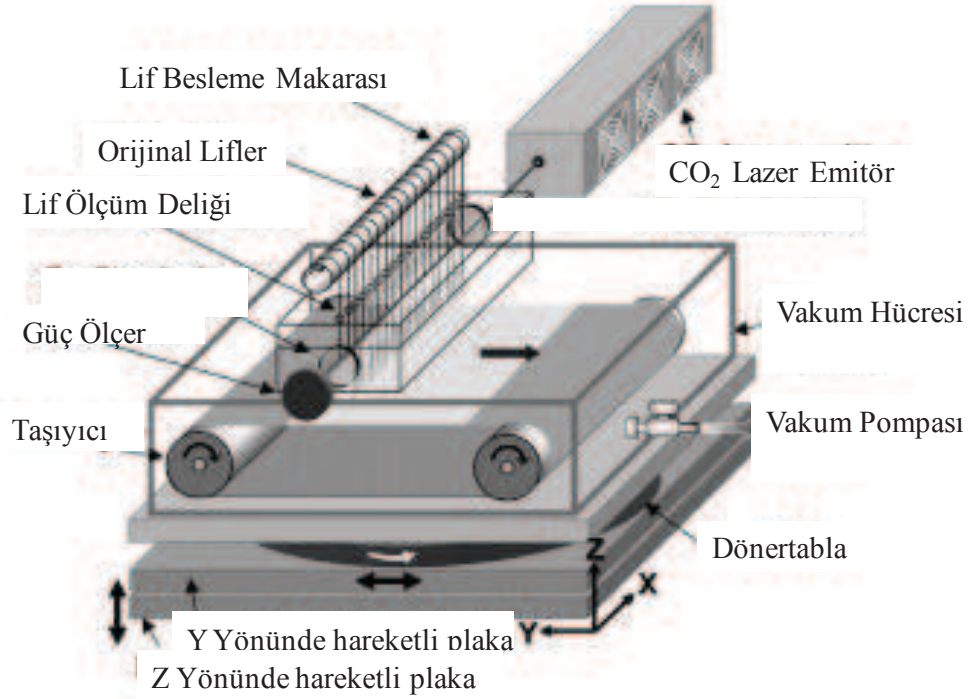
kolektör mesafesindeki artışla azaldığı görülmektedir. Polimer akış hızındaki artışın lif çapını arttırdığı gösterilmiştir. İşlem sıcaklığındaki artış, eriyik viskozitesinin azalmasından dolayı lif çapını azaltmaktadır. Hava akış hızındaki bir artışın ortalama lif çapını azalttığı belirtilmektedir. Hava sıcaklığındaki bir artış, ortalama lif çapında bir azalmaya neden olmaktadır (Nayak, 2017)



Şekil 2.12 : Eriyikten üfleli/şişirmeli eğirme yönteminin şeması (Nayak, 2017)

#### 2.2.4 Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) lazerli süpersonik çekim

CO<sub>2</sub> lazer kullanarak, 100 ila 200 µm arasındaki çaplara sahip lifler eritilmektedir. Daha sonra süpersonik bir hava akışından geçirilerek nanoliflerin oluşumu sağlanmaktadır (Lim, 2017). Sistemin şematize hali Şekil 2.13 'te verilmektedir. CO<sub>2</sub> lazerli süpersonik çekim işleminin belirgin avantajlar bulunmaktadır. Bunlardan ilki çözücü kullanılmasına gerek olmamasıdır. Polivinilidendiflorür (PVDF), etilentetrafloroetilen (ETFE), politetrafloroetilen (PTFE), vb. gibi flor içeren polimerlerin çözünmesi ve erimesi zor olabildiği için bu yöntemle yüksek verimle nanolifler üretilebilmektedir (Fukuhara, Yamada et al., 2012). Aynı zamanda polilaktik asit (PLA), polietilen tereftalat (PET) ve poliglikolik asit (PGA) dahil olmak üzere çok çeşitli termoplastik polimerlere de uygulanabilmektedir (Lim, 2017). Diğer bir avantaj ise ise; nanoliflerin kapalı bir sistemde üretilmesi sonucu havaya karışma riskinin olmamasıdır (Fukuhara, Yamada et al., 2012).

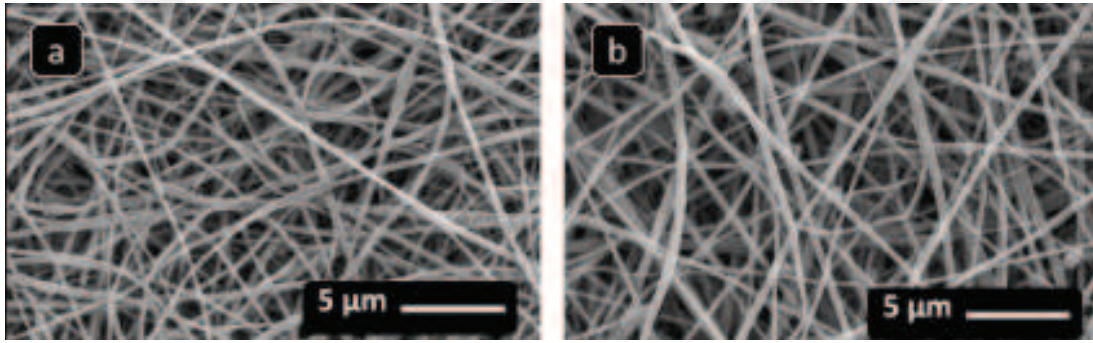


**Şekil 2.13 :** Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) lazerli süpersonik çekim şeması (Fukuhara, Yamada et al., 2012)

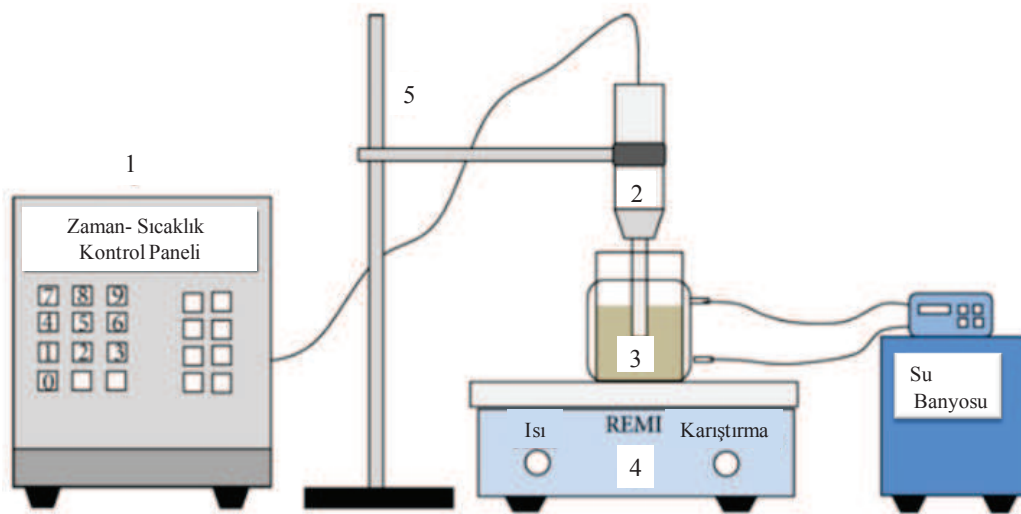
### 2.2.5 Sonokimyasal yöntem ile nanolif üretimi

Sonokimya, toz kimyasalların sentezinde, hastalık tedavisinde ve birçok çeşit nanoyapıların hazırlanması gibi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Ultrason prosesinin kimyasal etkileri öncelikle akustik etki ile oluşan kavitasyondan kaynaklanmaktadır. Bu proses temel olarak sıvıda bir kabarcığın oluşturulması, büyümesi ve çökmesi aşamalarını içermektedir (Aşık, 2012). Kabarcığın büyümesine yol açan aşama çözünen buharın, kabarcık hacmine difüzyonu yoluyla gerçekleşmesiyle ortaya çıkmaktadır. Son aşamada kabarcık büyüklüğü maksimum değerine ulaşarak çökmektedir. Çökme mekanizmasını açıklanması sıcak nokta mekanizması ile adlandırılmaktadır. Bu teori ultrasonik dalgaların etkisi ile oluşan kabarcıkların çökmesi sonucunda ortaya çok yüksek bir sıcaklığın (4726-24726 °C) ortaya çıktığını ifade etmektedir. Çökme olayı bir nanosaniyeden daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Dolayısıyla soğuma hızı da 738 °C / sn'den daha yüksek sıcaklık değerlerine denk gelmektedir. Soğutma hızının yüksek olması sebebiyle kristalleşme gerçekleşmemekte ve oluşan ürünler amorf yapıya sahiptir. Son birkaç yıl içinde, sonokimya işleminin yeni nanopartiküller ve tek boyutlu nano lifler, nanoteller ve nanorodlar üretmek için benzersiz ve etkili bir teknik olduğu görülmektedir. Nano

liflerin farklı konsantrasyonlarda mineral veya organik asit katkıları ile katkılanarak sentezlenmesi sonucunda nanolifler oluşmaktadır (Lu, Mao et al., 2006). Sonokimya uygulaması, sıvı bir fazdan nano yapıları malzemeler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde bir çözelti oluşturulmaktadır. Oluşturulan çözelti sonrasında sonokimyasal bir reaktör yardımıyla çöktürülmektedir. Reaksiyon sonucunda elde edilen lifler uygun çözücü ile yıkanarak elde edilmektedir. Elde edilen nano lif örneğinin görüntüsü Şekil 2.14'te verilmektedir Yapılan ön karıştırma, reaktör geometrisi, besleme borularının konumları prosesin önemli parametrelerini oluşturmaktadır. Sonokimyasal yöntem ile yüksek reaksiyon hızı ve yüksek reaksiyon verimliliğinin yanında çeşitli malzemelerin yüzeylerinin kaplanabilmesine imkan sağlaması sebebiyle yöntemin nanolif üretimi için avantajlı olduğu söylenebilmektedir (Gedanken, 2004, Aşık, 2012). Yöntemin şematize hali Şekil 2.15'te verilmektedir.



Şekil 2.14 : Sonokimyasal yöntem ile elde edilen nano liflerin görüntüsü (Khatri, Ahmed et al., 2016)

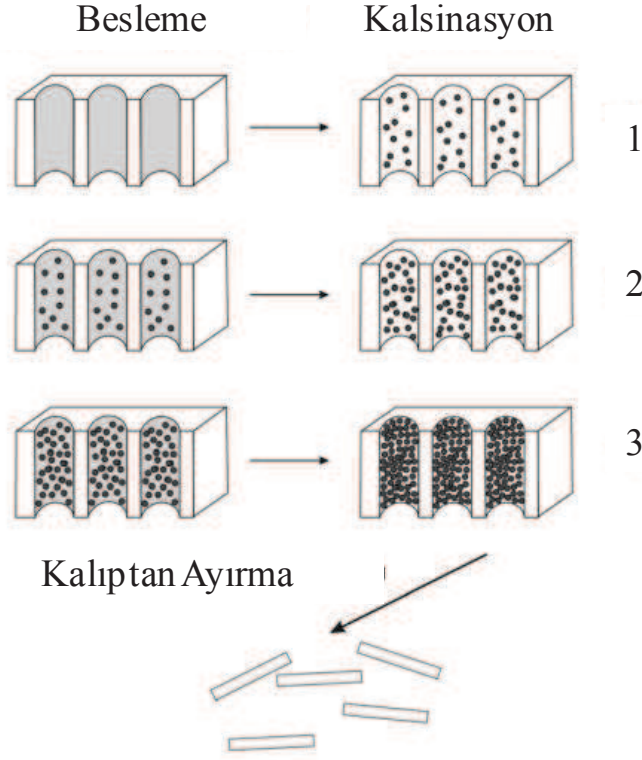


Şekil 2.15 : Sonokimyasal yöntemin şeması (Goswami, Choudhury et al., 2013)



### 2.2.6 Şablon ile nanolif üretimi

Şablon ile nanolif elde etme yöntemi geleneksel litografi yöntemlerine alternatif olarak düşünülebilmektedir. Sistemin şeması Şekil 2.16'da verilmektedir. Bu yöntemde nanolifler, dar bir boyut dağılımına sahip çok sayıda düz silindirik delik içeren gözenekli bir şablon doldurularak elde edilmektedir (Schönenberger, Van der Zande et al. 1997). Şablon ile nanolif sentezinde genellikle nanoporoz membran yapılar kullanılarak katı nanolif veya içi boş tüp şeklinde nanolifler üretilebilmektedir. Elde edilecek olan yapılar iletken polimerlerden (Huang, Virji et al. 2003), metallere (Huang, Virji et al. 2003), yarı iletkenlerden (Zelenski and Dorhout 1998) ve karbondan (Che, Lakshmi et al., 1998) elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile kesikli nanolifler elde edilmektedir, sürekli nanolifler elde edilememektedir (Ko and Wan, 2014). Elektron alan yayıcıları, biyosensörler (Vidal, Garcia-Ruiz et al., 2003) yeni manyetik disk materyali (Terrones, López-Urías et al., 2006), dev manyeto-direnç etkisine dayanan manyetik sensör (Blondel, Meier et al. 1994), anizotropik optik filtreler (Al-Rawashdeh, Sandrock et al., 1998) ve monodispers metalik koloidal çubukların sulu dispersiyonlarının sentezi (Van der Zande, Böhmer et al., 2000) şablon ile nanolif üretim yönteminin uygulamaları arasında bulunmaktadır (Schönenberger, Van der Zande et al., 1997).



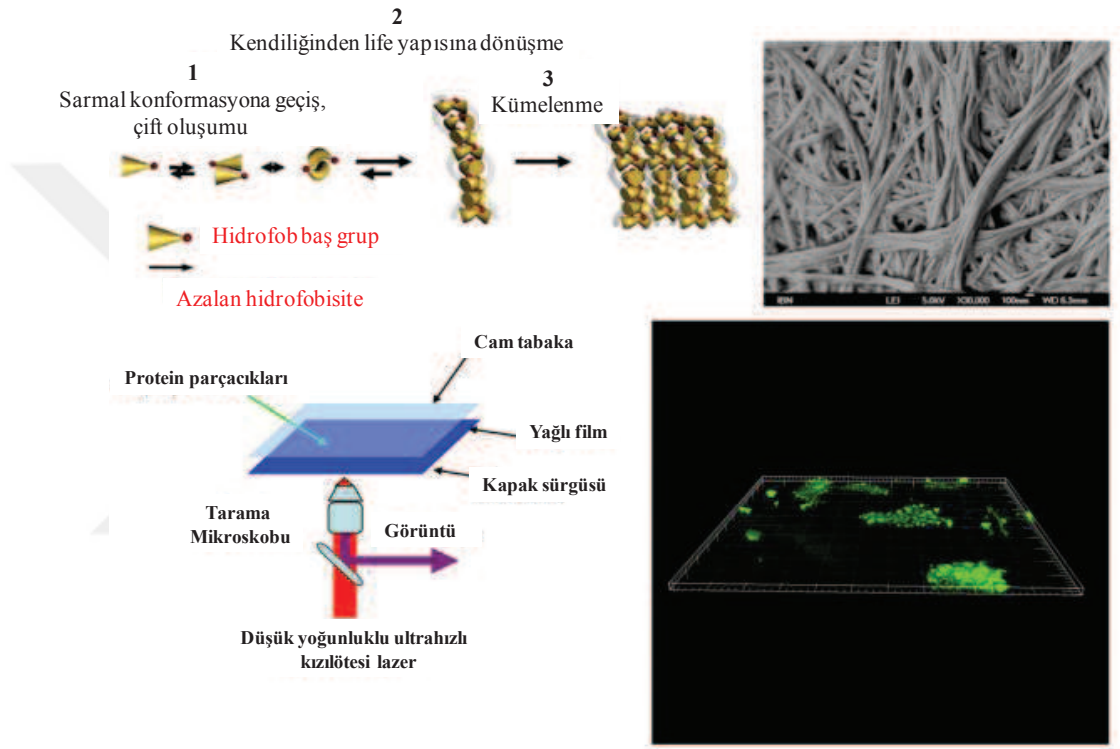
**Şekil 2.16 :** Şablon ile nanolif üretim şeması (Zhang, Guo et al., 2006)

### 2.2.7 Kendiliğinden nanolif oluşumu (Self assembly)

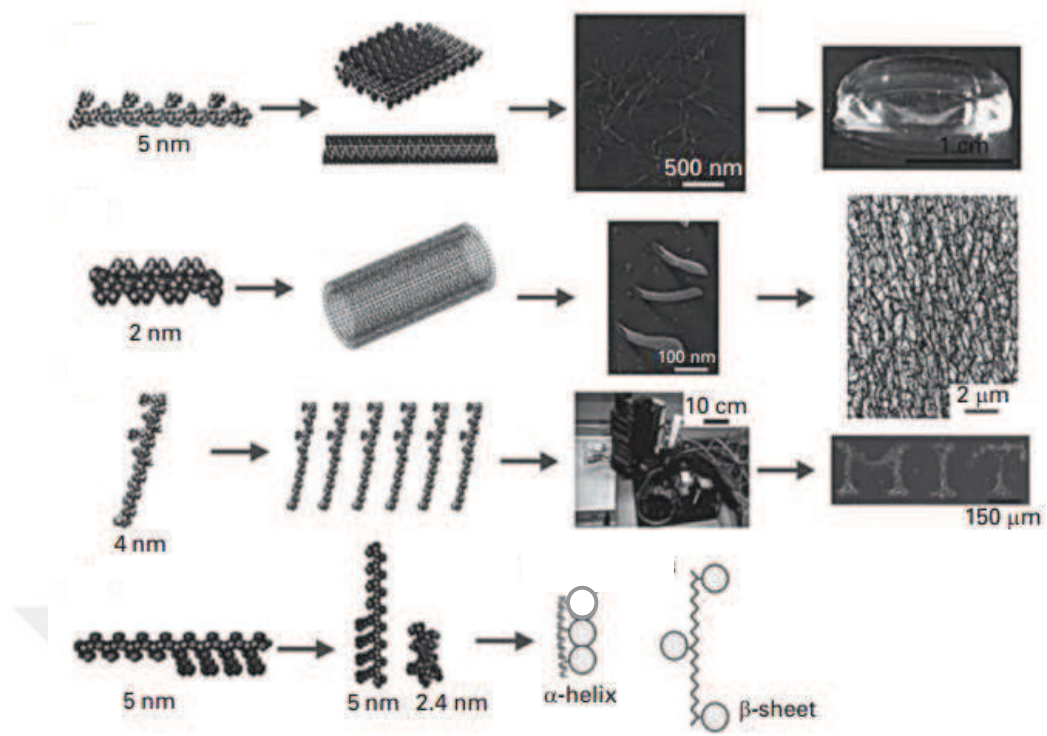
Self-assembly önceden var olan bileşenlerin istenilen modele ve işlevlerine göre düzenlendiği bir süreci içermektedir. Çeşitli peptitler ve proteinlerden bu yöntem ile olağanüstü düzenlilikte kararlı nanolif üretildiği görülmektedir (Ko and Wan 2014). Bu yöntem akıllı malzemeler, kendi kendini iyileştiren yapılar, biyomedikal ürünler ve sensör ağları gibi birçok uygulamada kullanılabilir (Whitesides and Grzybowski 2002, Ko and Wan, 2014). Moleküler boyutta Self-assembly, organik moleküllerin kovalent bağı olmadan, zayıf ikincil etkileşimler ile (van der Waals, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler, hidrojen ve koordinasyon bağları) gerçekleşmektedir. Kullanılacak olan her bir bileşenin kodlanmış bilgileri (yük, şekil, kutuplanabilirlik, yüzey özellikleri, kütle, manyetik dipol vb.), bileşenler arasındaki etkileşimi ve Self-assembly sisteminin nasıl olacağını belirlemektedir (Whitesides and Grzybowski, 2002). Self assembly yöntemi ile nano yapı oluşumu ve aşamaları Şekil 2.17 ve Şekil 2.18'de verilmektedir.

İki ana self-assembly türü vardır: Bunlar statik ve dinamik self-assembly yöntemleridir. Statik self-assembly(S) bölgesel veya toplam dengede olan ve enerjisi dağıtmayan sistemleri içermektedir. Örnek olarak, moleküler kristaller (globüler

proteinler) verilebilmektedir. Statik tip self-assembly yöntemi ile elde edilecek olan yapı için dışardan bir enerjiye (karıştırma gibi) ihtiyaç duyabilmektedir. Dinamik self-assembly işleminde ise bileşenler arasında yapıların veya modellerin oluşumundan sorumlu olan etkileşimler, yalnızca sistem enerji dağıtıyorsa gerçekleşmektedir. Bu sistem için salınımlı kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ve difüzyon arasındaki rekabet sonucu oluşan desenler, biyolojik hücreler örnek olarak verilebilmektedir (Whitesides and Grzybowski, 2002).



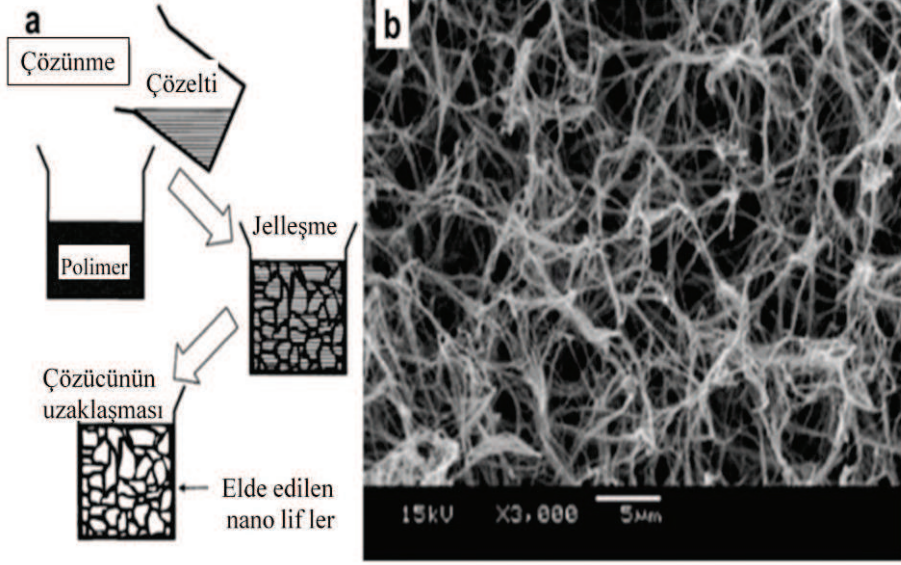
**Şekil 2.17** : Self assembly yöntemi ile nano yapı oluşumu ve aşamaları (Di Fabrizio, Schlücker et al., 2016)



**Şekil 2.18 :** Self-assembly yöntemi ile elde edilen nano liflerin oluşum aşamaları (Ko and Wan, 2014).

### 2.2.8 Faz ayrımı yöntemi ile nanolif üretimi

Faz ayırma yöntemi ıslak-kimyasal bir teknik olup sistem bir çözelti içermektedir. Bu çözelti (sol) hem sıvı hem de katı bir faz içermektedir. Çözeltiden bir jel benzeri ağın oluşumuna doğru yavaş yavaş dönüşüm meydana gelmektedir. Proses, çözünme, jelleşme, çözücü ekstraksiyonu, katılaşma ve dondurarak kurutma aşamalarını içermektedir. Sonuçta nano ölçekli gözenekli köpük bir katı faz oluşmaktadır. Faz ayrımı yöntemi ucuz ve düşük sıcaklıkta uygulanan bir teknik olmakla birlikte katı polimerin nano gözenekli forma dönüştürülmesi nispeten uzun bir zaman almaktadır (Ma and Zhang 1999, Ko and Wan, 2014). Şekil 2.19'da faz ayrımı yöntemi ile nano liflerin üretimi gösterilmektedir.

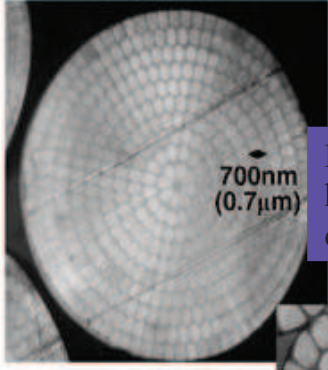


**Şekil 2.19 :** (a) Faz ayrımı yöntemi ile nano lif eldesi, (b) elde edilen lif örneklerinden SEM görüntüsü (Xing, Yu et al., 2012)

### 2.2.9 Denizde adalar

Mikro ve nano liferin üretimi ile ilgili tekniklerden bir diğeri denizde ada (islands in the sea) yöntemidir. Bu yöntem iki polimer eriyiğinin bir kalıp boyunca ekstrüde edilmesini içermektedir (Ko and Wan, 2014). Deniz ile ada malzemelerinin arasında çekirdek kabuğuna benzer şekilde, bir ara yüzey bulunmaktadır. Yapılan soğutma işleminin ardından deniz bileşenini oluşturan malzeme bir çözücü ile yıkanarak (ekstraksiyon işlemi) ortamdan uzaklaştırılmakta ve elde edilen lifler düzenlenmektedir. Elde edilen nanolifler yüksek hızlı hava akımları ile liflerin inceltilmekte taraklama, büküm, çekme vb. mekanik işlemlerden sonra sarım yapılmaktadır. Bu proses lif elde edilebilmesi için ek işlemler gerektirmesi sebebiyle (ekstraksiyon işlemi, elde edilen liflerin tekrar saflaştırılması işlemi gibi) ürünün toplam maliyetini arttırmaktadır. Aynı zamanda sistemde çözücü kullanılması gerekliliği çevresel açıdan da dezavantajlı bir yöntem olmasına sebep olmaktadır (Fedorova and Pourdeyhimi, 2007, Anantharamaiah, Verenich et al., 2008, Ko and Wan, 2014). Şekil 2.20'de yöntemin şeması verilmektedir.

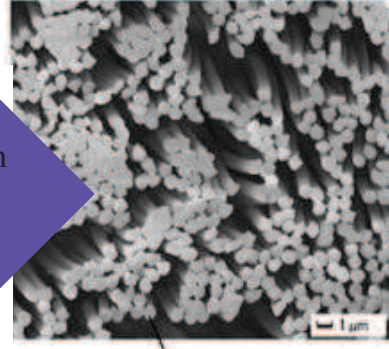
Denizde adalar lif yapısının  
enine kesiti



Dokuma  
Örme  
Kesme

Deniz bileşenlerinin  
hidroliz yoluyla  
çözülmesi

Ada yapısının enine kesiti



Lif çapı=700 nm

Şekil 2.20 : Denizde adalar yöntemi ile elde edilen nano lif örnekleri (Ma and Zhang, 1999, Kamiyama, Soeda et al. 2012)

**Çizelge 2.1:** Çeşitli nano lif üretim yöntemlerinin kıyaslaması (Nayak, Padhye et al., 2012)

| Proses                 | Ölçeklendirme | Yenilenebilirlik | Lif çapı kontrolü | Avantaj                             | Dezavantaj                                   |
|------------------------|---------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|--|
| Elektroğirme (çözelti) | Evet          | Evet             | Evet              | Uzun ve sürekli lif eldesi          | Solvent dönüşüm problemi ve düşük verimlilik |
| Elektroğirme (eriyik)  | Evet          | Evet             | Evet              | Uzun ve sürekli lif eldesi          | Termal bozunma                               |
| Eriyikten üfleli       | Evet          | Evet             | Evet              | Uzun sürekli ve yüksek verimlilik   | Sınırlı polimerde uygulanma, termal bozunma  |
| Denizde adalar         | Evet          | Evet             | Evet              | Uzun sürekli ve düzgün lif eldesi   | Çözücü dönüşüm problemi                      |
| Şablon                 | Hayır         | Evet             | Evet              | Kolay ve çeşitli boyutta lif eldesi | Kompleks proses                              |
| Faz ayrımı             | Hayır         | Evet             | Hayır             | Basit ekipman                       | Sadece belirli polimerlerde uygulanabilme    |
| Kendiliğinden oluşum   | Hayır         | Evet             | Hayır             | Kolay nanolif eldesi                | Karmaşık proses                              |

## 2.3 Nanoliflerin Karakterizasyonu

Nanolifler gözle görünmeyecek boyutta oldukları için yapılan karakterizasyon incelemeleri elde edilen bu yapılar hakkında fikir edinilip, bilimsel olarak değerlendirilmesinin yanında (morfoloji, mekanik özellikler, moleküler yapı gibi), ürünün uygulama alanı olarak nerelerde kullanılabileceği hakkında da bilgi vermektedir. Genel bir bilgi sağlamak için, yapısal, mekanik, ısıl ve diğer özellikler için karakterizasyon tekniklerinden bazıları bu bölümde tanıtılmıştır. Çizelge 2.22'de nanoliflerin karakterizasyonunda en yaygın olarak kullanılan yöntemler sınıflandırılmıştır.

**Çizelge 2.2:** Nanoliflerin karakterizasyonu

| Özellik    | Testin Adı   |
|------------|--|
| Morfoloji  | SEM,TEM,AFM  |
| Mekanik    | Mekanik çekme testi, DMA,  |
| Isıl       | Diseransiyel taramalı kalorimetrisi,<br>Termogravimetrik analiz                  |
| Yapısal    | X ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi<br>spektrumu, RAMAN spektroskopisi |
| YüzeyAlanı | Brunauer–Emmett–Teller analizi   |
| Diğer      | Hava Geçirgenliği, Filtrasyon  |

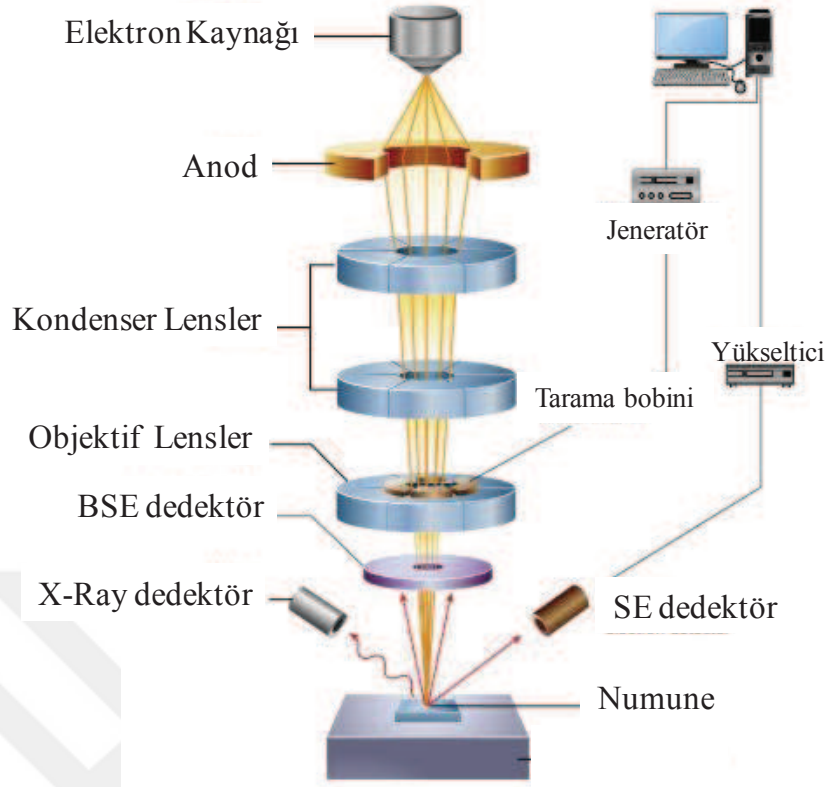
### 2.3.1 Morfoloji analizi

Morfolojik özellikler genellikle lif çapı, lif dağılımı, geometrik şekil gibi malzemenin şekli, yapısı, görünüşü hakkında genel bir terim olarak kullanılmaktadır. Bu başlık altında çeşitli tekniklerle morfolojik özelliklerin nasıl karakterize edildiği anlatılmaktadır. İncelenecek olan teknikler şunlardır: taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).

#### 2.3.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek bir yüzeyin üç boyutlu görüntüsünü yüksek çözünürlükte elde etmeyi sağlayan bir cihazdır. Cihaz iki ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar: mikroskop ve görüntü alma ekranıdır (Goldstein, Newbury et al., 2017). Şekil 2.21'de SEM cihazı verilmektedir.





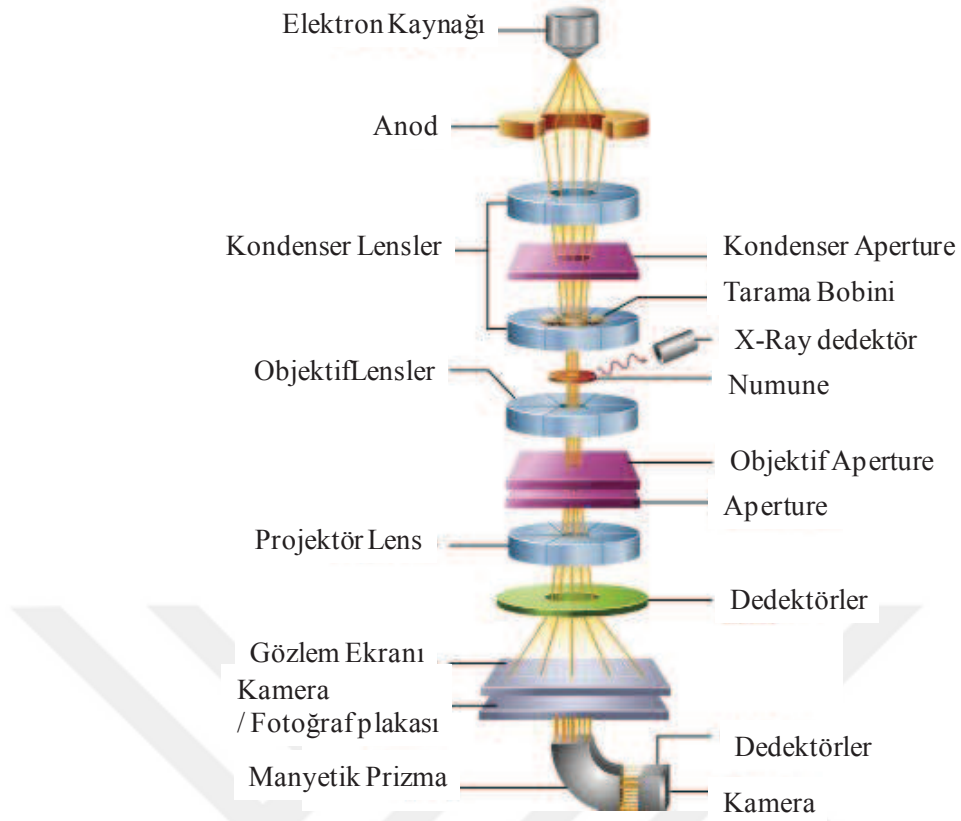
**Şekil 2.21 :** SEM cihazının şematik diyagramı (Inkson, 2016)

SEM cihaz bileşenlerinden bahsedilecek olursa; elektron kaynağı, kondenser lensler, aperture, objektif lens elementlerinden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin işlevleri ise şöyledir; elektron kaynağı, sistemin elektron üreten kaynağıdır. Genellikle tungsten veya lantanyum heksaborid ( $\text{LaB}_6$ ) malzemeden üretilmektedir. Bu malzemelerin dışında alternatif olarak, elektron alan emisyonu (FE) ile elektronlar yayılabilir bu durumda FESEM özellikli bir SEM cihazı söz konusu olmaktadır. Bu durumda da elektronlar FE kaynağından elde edilmektedir. Kondenser ve objektif lensler elektron kaynağından saçılan elektronları yönlendirmek amacıyla konumlandırılmaktadır. Aperture ise elektronların belirli bir düzende, belirli çap aralığında iletilmesini sağlamaktadır. Sistem vakum altında çalışmaktadır. Bunun sebebi elektronların fazla saçılmasına engel olmaktır. Bu sebeple sistem vakum yolu ile temizlenir ortamda bulunan yabancı atomlar bileşikler uzaklaştırılmaktadır. Elektron kaynağı sisteme uygulanan elektrik enerjisi ile elektron saçmaktadır. Bu elektronlar ilk olarak kondenser lenslerde yönlendirilmektedir. Sonrasında aptureden geçerek elektron demetinin çapı istenilen boyutta tutulmaya çalışılmaktadır. Objektif lensten geçen elektronlar iyi bir şekilde yönlendirilmekte, odaklanmış bir şekilde örnek üzerine

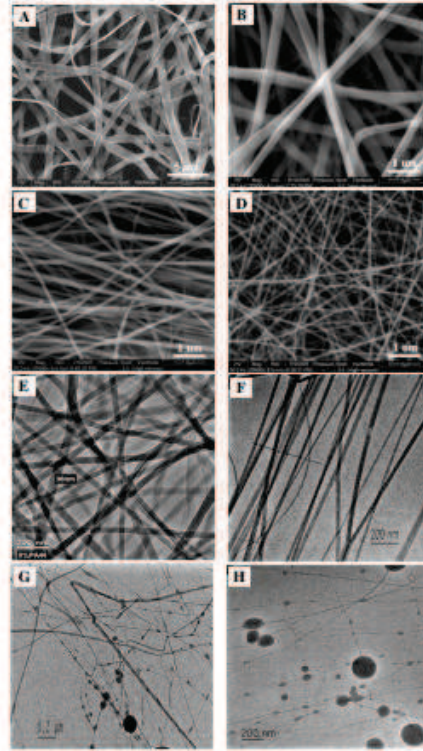
gönderilmektedir. Elde edilen elektron ışını 0.4 nm ile 5 nm arasında değişen değerlerde bir odaklanmaya sahiptir. Elektron ışınının numune ile etkileşime girmesi sonucunda numuneye çarpan elektronlar numune ile armut şekline benzeyen belirli bir hacim içinde (etkileşim hacmi) etkileşime girmektedirler. Etkileşim hacminin büyüklüğü elektron enerjisine, numunenin özelliklerine (atom sayısı, yoğunluğu gibi) bağlıdır. Bu etkileşimlerin sonucunda elektronlar enerji kaybederek saçılmaktadır. Saçılan elektronlar dedektörler tarafından tutulur ve anlamlandırılır. Elde edilen görüntüden numunenin morfolojisi görülmektedir. Bu işlem eğer bir nanolif için yapıldıysa görüntüden lif çapı, lif dağılımı, lif homojenliği liflerin konumları hakkında bilgiler elde edilebilmektedir (Egerton, 2005, Ko and Wan, 2014, Goldstein, Newbury et al., 2017).

### **2.3.1.2 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)**

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), bir SEM cihazındaki gibi temel parçaları (elektron kaynağı, kondenser lens, boşluk, objektif lens) içermekle birlikte oluşturulan elektron ışınının numuneden geçirilmesi sonucunda görüntünün oluşturulduğu bir görüntüleme sistemidir. Bu sebeple de numunenin çok ince hazırlanması gerekmektedir (Egerton, 2005). TEM cihazında bir elektron kaynağından elektronlar üretilmektedir. Sonrasında kondenser lensler ile elektronlar yönlendirilmekte ve numuneden geçirilmektedir. Bu aşamadan sonra apertüreden geçen elektronlar objektif lensler ile tekrar odaklanmaktadır. Yani SEM cihazından farklı olarak elektronlar numuneden geçirilmektedir. Numuneden geçen elektronlar ekran üzerinde görülebilen bir görüntü oluşturulmakta ve yapı hakkında bilgi edinilmektedir. Basit bir TEM cihazının elemanları Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 2.23'de nano lif örneklerinin SEM ve TEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 2.22 : TEM cihazının şematik diyagramı (Inkson, 2016)

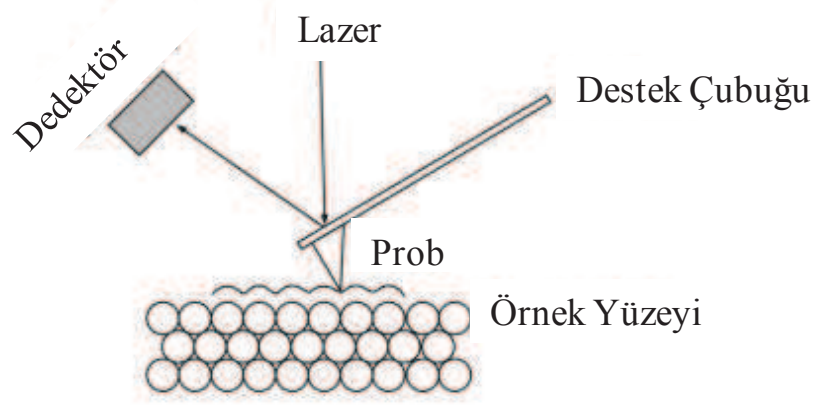


Şekil 2.23 : (A,B,C,D) Nano liflere ait SEM görüntüsü, (E,F,G,H) nano liflere ait TEM görüntüsü

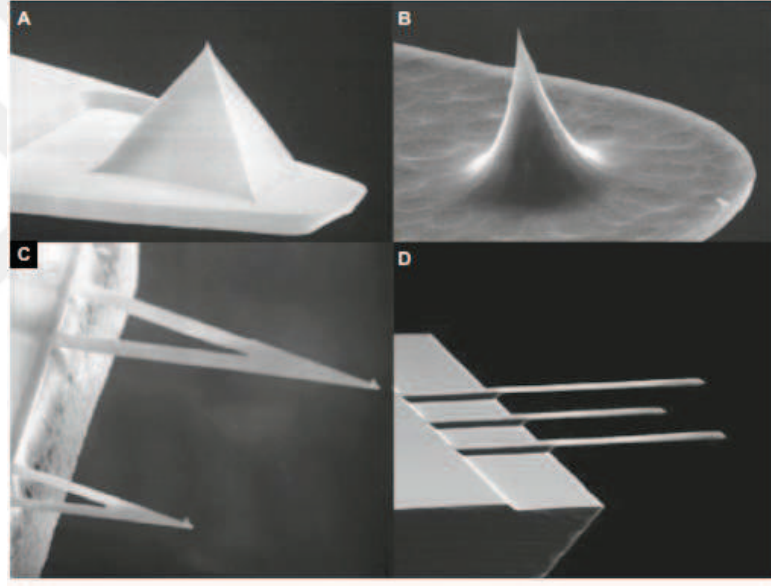
TEM'in teorik çözünürlüğü 0.02 nm, pratik çözünürlüğü yaklaşık 0.2 nm değerlerinde olmaktadır (Ko and Wan, 2014). İletilen ışının yoğunluğu, içinden geçtiği numunenin hacminden ve yoğunluğundan etkilenmektedir. Kırınımın yoğunluğunu, numunedeki kristal içindeki atom düzlemleri ve oryantasyonu etkilemektedir.

### **2.3.1.3 Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)**

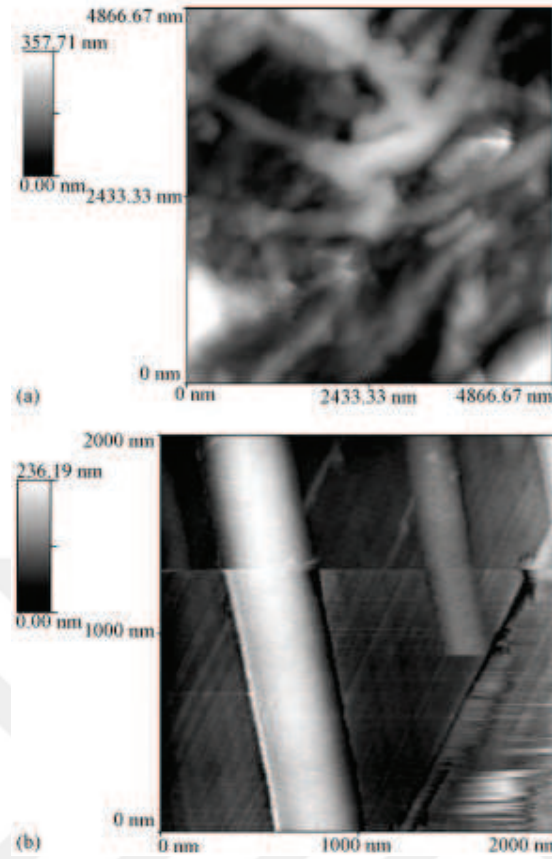
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM, aynı zamanda bir tarama kuvvet mikroskobu olarak da bilinmektedir), yüksek çözünürlüklü bir taramalı prob mikroskobudur (Ko and Wan, 2014). AFM cihazının şematik gösterimi Şekil 2.24'te verilmektedir. Numune hareketli bir uç (prob) ile taranarak yüzeyin morfolojisi tespit edilmektedir. AFM probuna ait SEM görüntüsü Şekil 2.25'te verilmektedir. Bir AFM cihazı, numune yüzeyini taramak için kullanılan ve ucu sivri olan bir prob, bu probun bağlı olduğu esnek mikro ölçekli bir kol ve bu kolun bağlı olduğu bir çekirdekten oluşmaktadır (Johnson, Hilal et al., 2009, Ko and Wan, 2014). Prob genellikle yarıçapı nano ölçekli olup malzeme olarak silikon veya silikon nitrürden yapılmaktadır. AFM analizinde iki farklı mod bulunmaktadır: prob, numune yüzeyine temas edebilir veya temas etmeden ölçüm yapabilmektedir. Prob ile yüzey arasındaki etkileşimler (itme, çekme kuvvetleri), probun sapmasına neden olmaktadır. Bu sapmalar sebebiyle prob kolu hareket ettirmekte ve numunenin yüzey özellikleri görüntüye aktarılmaktadır. Prob ucunun tekniğine ve keskinliğine bağlı olarak alt nanometre ölçeğine kadar ölçüm yapılabilmektedir. AFM elektron mikroskopları ile kıyaslandığında (SEM ve TEM) benzer şekilde, elyaf çapı, çap dağılımı, elyaf yönü ve elyaf morfolojisi (örneğin kesit şekli ve yüzey pürüzlülüğü) gibi nano elyafların geometrik özelliklerini karakterize etmek için kullanılabilir (Miao, Zhu et al., 2013). Lif ölçüm sonucu Şekil 2.26'a verilmektedir. Bununla birlikte, AFM ile nano lif çapının doğru bir şekilde ölçülmesi oldukça iyi hesaplama yapmayı gerektirmektedir. AFM alet ucu geometrisi nedeniyle lifler gerçek çaplarından daha büyük görünmektedirler. Bu sebeple de kesin bir ölçüm için, genellikle yüzeyde birbirine geçen seçilmektedir. Alt elyafın üst yatay tanjantı bir referans olarak alınmıştır ve bu referansın üzerindeki dikey mesafenin, üst nano elyafların tam çapı olduğu düşünülerek hesaplamalar oluşturulmaktadır. Bir başka yönden kıyaslanacak olursa; vakum gerektirmeyen koşullarda ve ıslak yüzeylerde çalışabilmektedir (Johnson, Hilal et al., 2009, Širc, Hobzová et al., 2012).



Şekil 2.24 : AFM cihazının şematik diyagramı (Ko and Wan, 2014)



Şekil 2.25 : Çeşitli AFM problemlerinin SEM görüntüleri (Johnson, Hilal et al., 2009)



Şekil 2.26 : AFM ile ölçüm yapılmış nano lif görüntüsü (Wei, Gao et al., 2005)

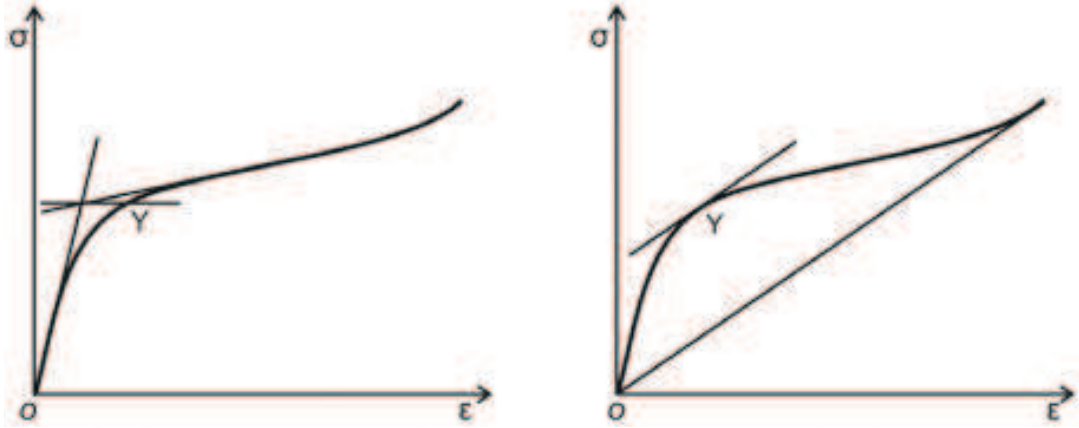
### 2.3.2 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

Malzemelerin mekanik özellikleri uygulanan kuvvetlere ve yer değiştirmelere karşı gösterdikleri tepkiler olarak tanımlanabilmektedir. Mekanik testlerde uygulanan kuvvetlerin yönü ve hangi koşullarda uygulandığı test sonuçlarını etkilemektedir. Çekme, sıkıştırma, bükme, kesme kuvvetleri altında malzemenin verdiği tepkiler incelenmektedir. Liflere uygulanan mekanik testler incelendiğinde çekme kuvveti ile ölçüm yapıldığı görülmektedir. Bu sebeple bu başlık altında nanoliflere uygulanan çekme testleri incelenmektedir.

#### 2.3.2.1 Mikroçekme testi

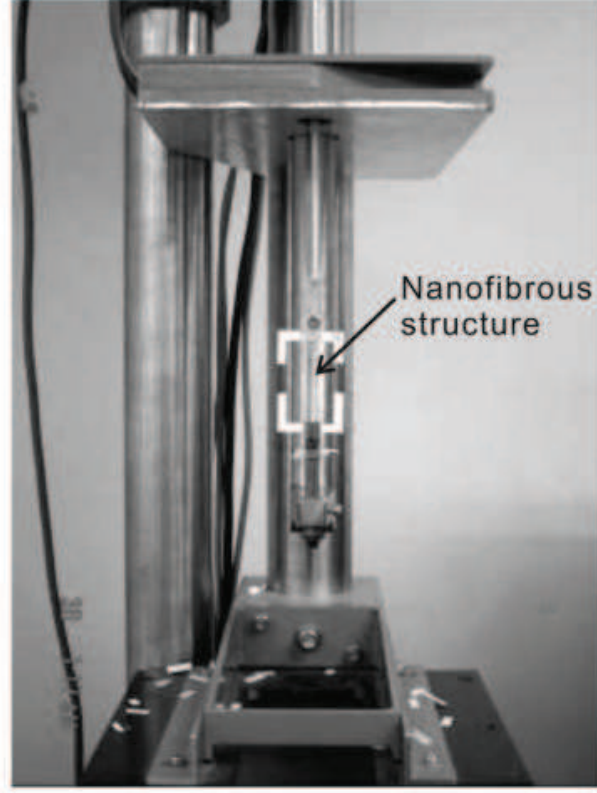
Mikroçekme testi numunenin çekme kuvveti altındaki davranışını incelemektedir. Testte bir A kesitli alana F kuvvetinde bir çekim uygulanması ile numunenin göstermiş olduğu davranışın yük-uzama veya gerilim-gerinim eğrilerine dönüştürüldüğü bir testtir. Bu test genellikle dokusuz nanoliflere uygulanmaktadır.

Elde edilen gerilme-gerinim eğrilerine örnekler Şekil 2.27'de verilmektedir. Mikroçekme test cihazı Şekil 2.28'de gösterilmektedir.



Şekil 2.27 : Mikroçekme testine ait Gerilim-Gerinim eğrileri (Ko and Wan, 2014)

Gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilen parametreler Young modülü (Elastik modül)  $E$ , akma noktası, kopma mukavemeti ( $\sigma$ ) ve tokluktur. Grafiğin ilk lineer bölgesindeki deformasyon geri dönüşlü olmaktadır yani deformasyon tersinirdir ve bu bölümdaki maksimum gerilme değeri Young modülü olarak bilinilmektedir. Akma noktası grafikte  $Y$  olarak belirtilen nokta olup bu nokta plastik deformasyonun başladığını gösteren noktadır. Buradaki gerilme değerinin üstündeki değerlerde oluşan deformasyon tersinmezdir. Akma noktasındaki dayanım ise akma dayanımı olarak adlandırılmaktadır. Kopma mukavemeti kopma anındaki gerilim değeridir. Bu değer aynı zamanda malzemenin maksimum dayanım gösterdiği noktadır. Tokluk değeri ise elde edilen grafiğin altında kalan alanı ifade etmekle birlikte malzemenin kırılmasından önce birim hacim başına düşen mekanik deformasyon enerjisi olarak tanımlanır. Yani malzemenin uygulanan mekanik veya kinetik kuvveti absorplama yeteneğidir.

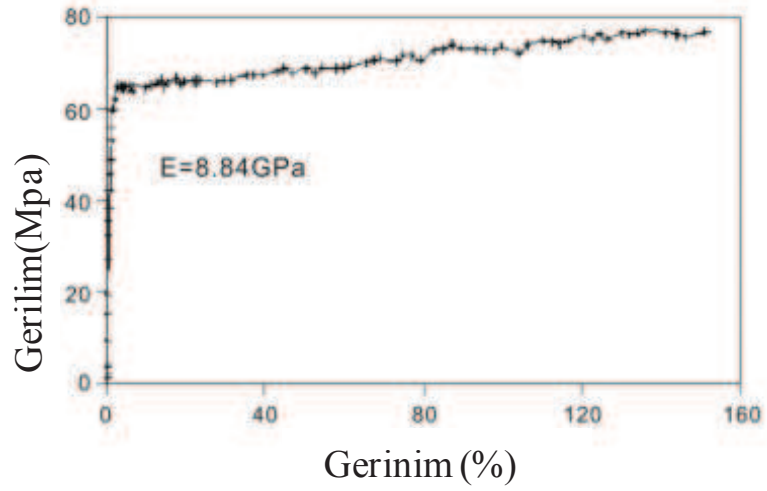


Şekil 2.28 : Mikroçekme test cihazı (Ko and Wan, 2014)

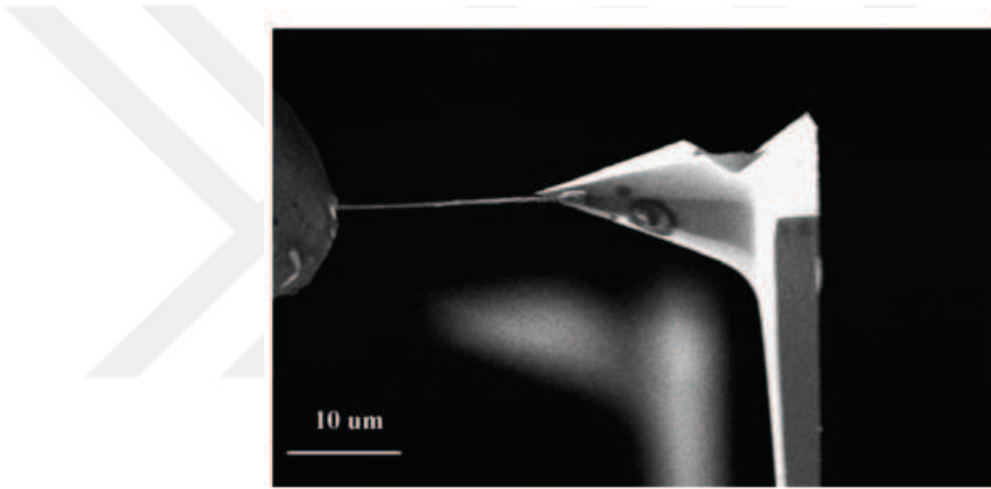
### 2.3.2.2 Tek nanolife yapılan mekanik test

AFM morfolojik özelliklerin tasarlanan bir cihaz olmasının yanında nanoliflerin dayanımı ve sertliği gibi mekanik özelliklerini karakterize edebilmesi amacıyla da kullanılabilir. Birkaç milimetreden birkaç santimetreye kadar kesintisiz nanoliflerin çekme testini yapmak için bir AFM ucu ile bir tungsten teli arasına tek bir nanolifin yerleştirilmesiyle, nanolif üzerinde bir gerilme testi gerçekleştirilebilir (Ko and Wan, 2014). Tek nano life yapılan mekanik test sonucu Şekil 2.29'da gösterilmektedir. Şekil 2.29 'daki grafik incelendiğinde tek life uygulanan kuvvet sonucunda lifin elastik modül hesaplaması yapılabilmektedir. Sonuç mikroçekme testinden farklı olarak tek bir lifin değerlerini vermektedir. Ayrıca Şekil 2.30'da tek life uygulanan çekme testinin SEM görüntüsü verilmektedir.





Şekil 2.29 : Tek nano life uygulanan çekme testi sonuç eğrisi (Ko and Wan, 2014)



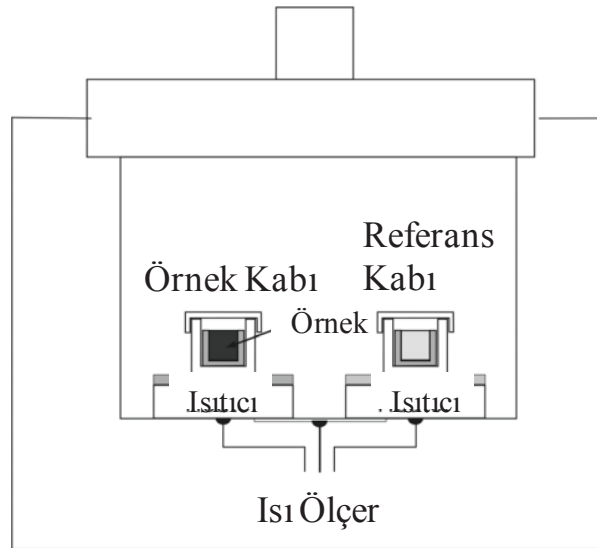
Şekil 2.30 : AFM probu ile yapılan tek lif çekme testinin SEM görüntüsü (Ko and Wan, 2014)

### 2.3.3 Isıl özelliklerin karakterizasyonu

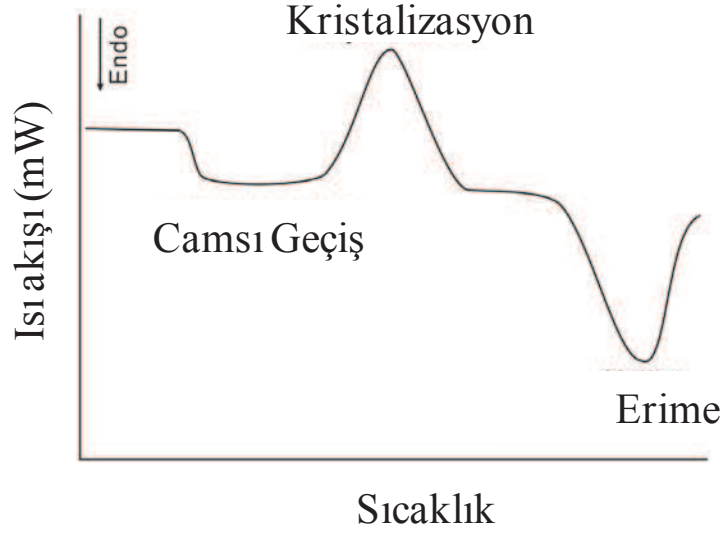
Termal özellikler malzemenin işleme ve kullanım koşullarının belirlenmesinde önemlilik arz etmektedir. Termal analiz için, bir sürü yöntem kullanılmasına rağmen yaygın olarak kullanılan yöntemler: termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA). Bu yöntemler arasında, TGA ve DSC en çok kullanılan termal analiz yöntemleri olması sebebiyle bu bölümde bu iki test incelenmektedir.

### 2.3.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), bir numune ile referans materyalin sıcaklıklarını arttırmak için gereken ısı miktarları farkından sıcaklık fonksiyon grafiği oluşturan termoanilitik bir yöntemdir. Hem numune hem de referans materyal, test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaktadır. Cihazın iki örneği aynı sıcaklıkta tutmaya çalışmasına bağlı olarak referans materyale göre numuneye daha fazla veya daha az enerji verilmesi gerekmektedir. Isı alan, endotermik, olaylar (camsı geçiş sıcaklığı erime sıcaklığı gibi), ısı veren, ekzotermik, olaylar (kristalizasyon gibi) DSC grafiğinde taban çizgisinden sapmalar şeklinde görülmektedir. Numune ve referans materyal arasındaki ısı akışındaki farkı gözlemleyerek faz geçişleri gibi fiziksel bir dönüşüm sırasında absorbe edilen veya bırakılan ısı miktarı ölçülebilmektedir (Ko and Wan, 2014). DSC ölçüm sonucunda sıcaklık veya zamana göre ısı akışı grafiği elde edilmektedir. Bu grafikten polimerik malzemeler için camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>) değerleri belirlenebilmektedir. Aynı zamanda oluşan eğriden füzyon ısısı altında kalan alandan ne kadar enerji ortaya çıktığı belirlenerek polimerin kristallik oranı da tespit edilebilmektedir. DSC cihazının şematik gösterimi Şekil 2.31'da verilmektedir. Örnek DSC ölçüm sonucu eğrisi Şekil 2.32'de de verilmektedir. Grafikte camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalizasyon bölgeleri ile ilgili işaretlemeler belirtilmiştir (Wunderlich, 2005, Ko and Wan, 2014).



Şekil 2.31 : DSC cihazının şematik gösterimi (Ko and Wan, 2014)



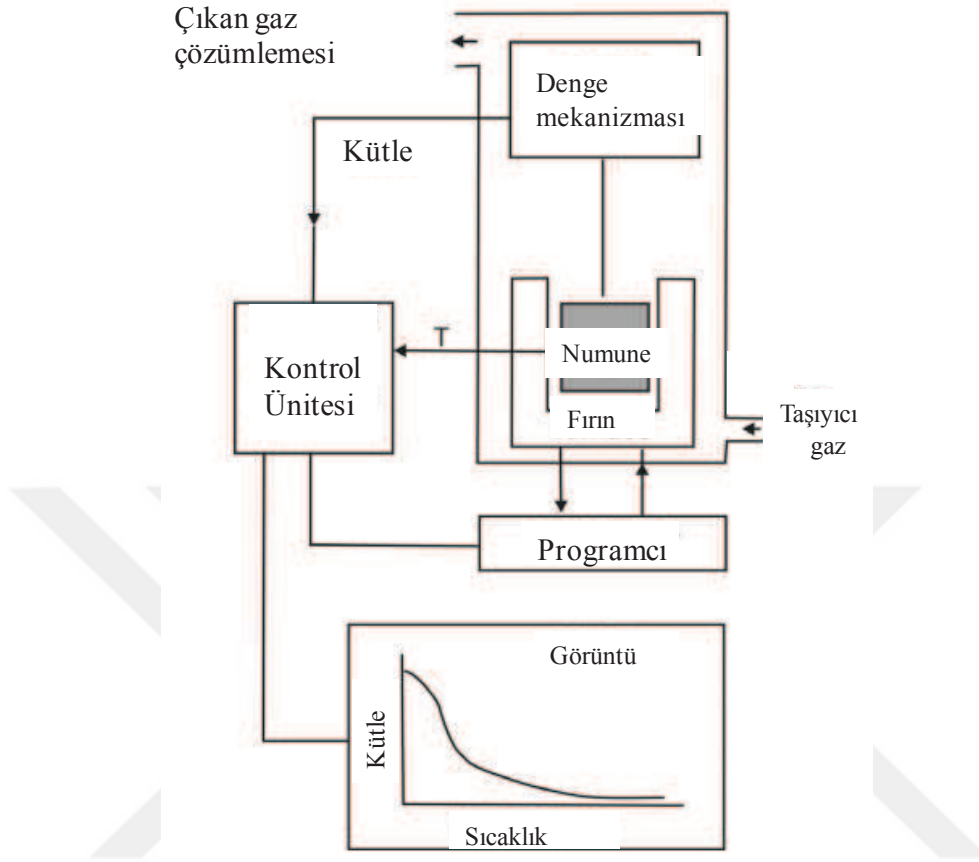
Şekil 2.32 : DSC ölçüm sonucu grafiği (Ko and Wan, 2014)

### 2.3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

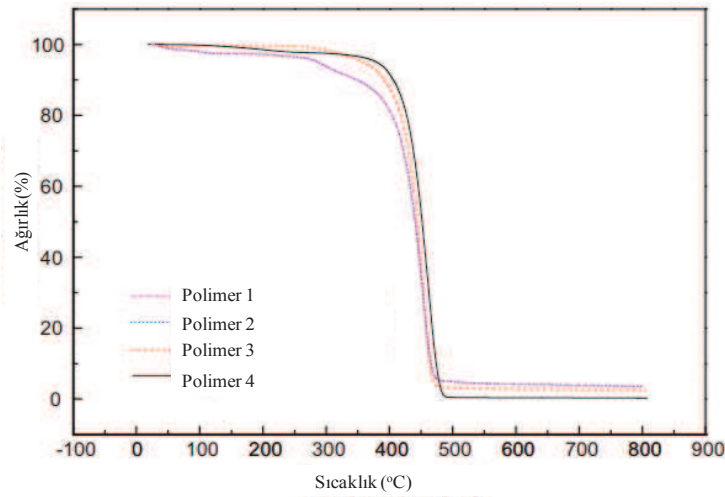
Termogravimetrik analiz (TGA), bir polimerin kütlesinin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Sistemin şematize hali Şekil 2.33'de verilmektedir. Numunenin kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programında test edildiği bir yöntemdir. Atmosferik koşul için inert bir gaz (azot, argon veya helyum gibi) veya hava koşullarında, oksijen gibi oksitleyici gaz koşulları altında ölçüm yapılabilmektedir (Karger-Kocsis, 2009, Ko and Wan, 2014). Sıcaklık programı için °C/dk gibi sıcaklığın zamana oranı test parametresi olarak kullanılmaktadır. Belirlenen koşullar altında test yapılmakta ve numunede meydana gelen kütle kaybı ölçülmektedir. TGA deneylerinden elde edilen sonuçlar çeşitli grafiksel şekillerde sunulabilmektedir. Kütle veya kütle yüzdesi genellikle ordinat (y eksen) ve sıcaklık veya zamanın apsis (x eksen) olarak çizilmektedir. Apsis olarak zaman kullanıldığında, kullanılan sıcaklık programını belirtmek için zamana karşı ikinci bir sıcaklık eğrisi çizilmesi gerekmektedir (Karger-Kocsis, 2009).

Polimerik malzemelerdeki kütle kaybı düşük sıcaklıklarda numunede kalan nem, artık çözücüler veya düşük moleküler kütleli katkı maddeleri gibi moleküllerden kaynaklanabilmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça zincir kopmalarından kaynaklı uçucu bozunma ürünleri kütle kaybına yol açmaktadır. TGA'dan elde edilen kütle kaybı analizinden bileşim, sertleşme derecesi ve termal dayanım hakkında bilgi edinilmektedir (Karger-Kocsis, 2009)

TGA analizi sonucunda elde edilen sıcaklığa bağlı kütle kaybı grafikleri Şekil 2.34'te verilmektedir.



Şekil 2.33 : TGA cihazının şematik gösterimi (Ko and Wan, 2014).



Şekil 2.34 : TGA analiz sonuç grafiği (R.Nirmala, 2011)

## 2.3.4 Yapısal karakterizasyon

### 2.3.4.1 X Işını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), malzemelerin tanımlanmasında bilgi edinilebilecek önemli bir tekniktir. Aynı zamanda bu teknik ile katı maddelerin kristal yapısı, kafes sabitleri ve geometrisi, tek kristallerin yönlenmesi, polikristallerin yönlenmesi hakkında bilgi edinilmektedir. X-ışını kırınım modeli, numunenin kristal fazlarını tanımlamak ve yapısal özelliklerini ölçmek için kullanılmıştır (Ko and Wan, 2014). XRD çalışma prensibi Şekil 2.35'te de gösterildiği gibi şu şekildedir:

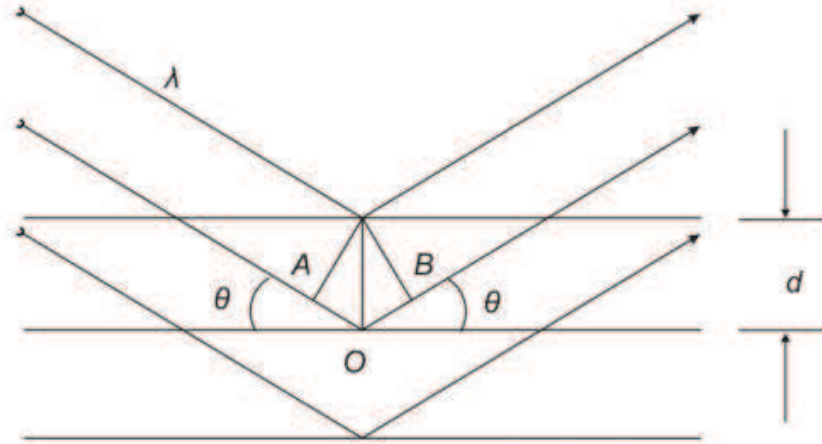
XRD'de  $0,7 \text{ \AA}$  ile  $2 \text{ \AA}$  arasında değişen dalga boylarındaki X ışınları numune üzerinde Bragg yasasına göre kırılmaktadır. Bragg yasası:

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

$d$ , kristal fazdaki atom düzlemleri arasındaki boşluk,  $\lambda$  ise X ışını dalga boyudur.

Kırılan X ışınlarının yoğunluğu, kırılma açısının  $2\theta$  ve numunenin yöneliminin bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir.

Bir düzlem kümesindeki kuvvetli kırınımın oluşma şartları, etki eden ve kırılan açılar eşit olduğunda ve iki giriş arasındaki AOB yol farkı, bir integral dalga boyuna eşit olduğunda ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.35 : XRD çalışma prensibi (Ko and Wan, 2014).

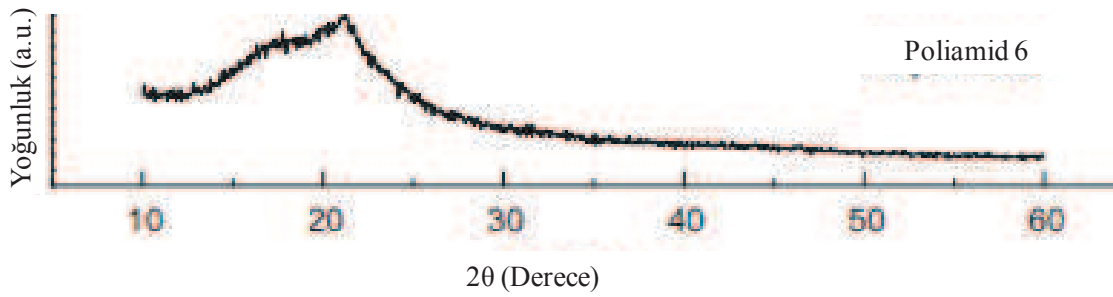
kristalit boyutu,  $D$ , Scherrer formülü ile hesaplanabilmektedir:

$$D = K\lambda / B \cos \theta_B$$

$\lambda$ , X ışını dalga boyu,  $B$ , bir difraksiyon zirvesinin maksimum genişliğinin tam genişliğidir,  $\theta_B$ , difraksiyon açısıdır ve  $K$  Scherrer'ın sabitidir. X ışını kırınımı

partikül boyutlarının sadece genel bilgisini sağlamaktadır bu sebeple oldukça büyük miktarda toz numune gerektirmektedir. Çok küçük parçacıklar için kullanılabileceğinden bu tekniğin nanoparçacıkların karakterizasyonunda çok daha yararlı olduğu söylenilebilmektedir.

XRD tekniği ile numune tahrip edilmeden malzemenin karakterize edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Nano boyutlu numunelerin ölçüm için hazırlanması aşamasında özel hazırlama koşulları bulunmamaktadır. Tahribatsız ölçüm ve kolay numune hazırlanması açısından avantajlı bir yöntemdir.(Ko and Wan, 2014). XRD ölçüm sonuç örneği Şekil 2.36'te verilmektedir.



**Şekil 2.36 :** Poliamid 6'ya ait XRD analiz sonucu (Nirmala, Navamathavan et al., 2011)

#### 2.3.4.2 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

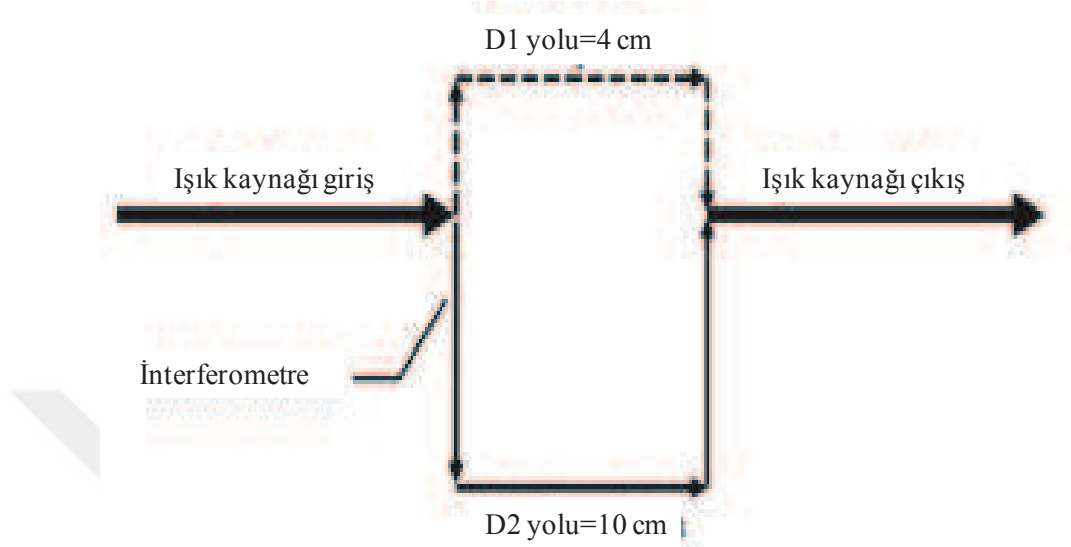
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), yönteminin terminolojisine bakılacak olursa; spektroskopi ışığın madde ile etkileşiminin incelenmesinde kullanılmaktadır. Kızılötesi spektroskopisi ise kızılötesi ışınların madde ile etkileşimini incelemektedir (Smith, 2011).

Spektrum-dalga boyu veya dalga boyu gibi ışığın bazı özelliklerine karşı ölçülen ışık yoğunluğunun grafiği olmaktadır ve spektrometre bir spektrumu ölçen bir cihazdır.

Kızılötesi Spektrometre-kızılötesi spektrumu ölçen bir cihazdır.FTIR-Fourier Transform Infrared, belirli bir infrared spektrometre türüdür (Smith, 2011).

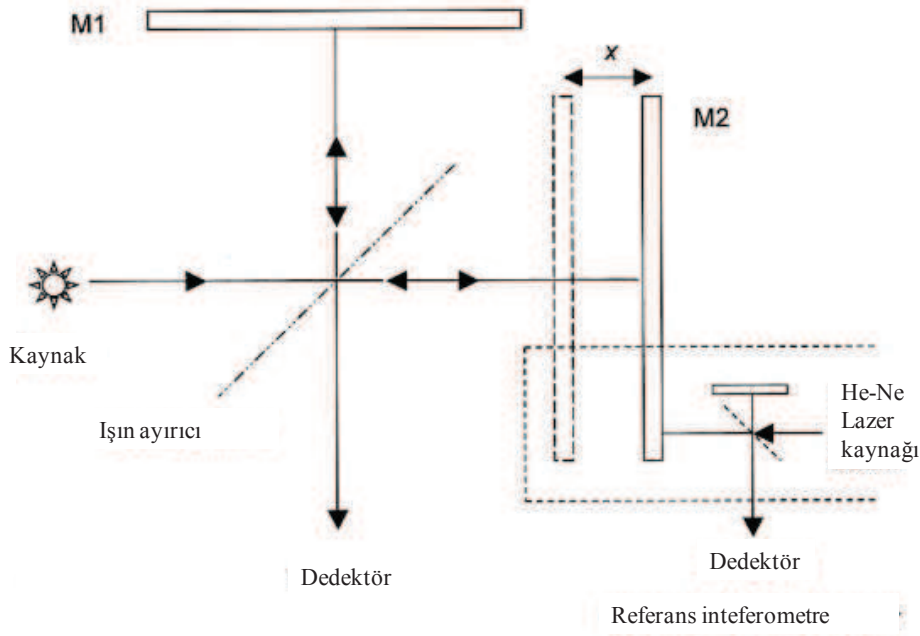
Kızılötesi spektrumların analizi ile bir örnekte hangi moleküllerin bulunduğu ve hangi konsantrasyonlarda olduğu ölçülebilmektedir. Kızılötesi bir kaynaktan gelen ışığın, Şekil 2.37'da soldan interferometreye girdiği gösterilmektedir. İnterferometre, tek ışık huzmesini iki ışık huzmesine bölmektedir. Ardından interferometre, iki ışık ışınının Şekil 2.37'te D1 ve D2 olarak gösterilen farklı yollara gitmesine neden

olmaktadır. İki ışıktan sonra kırımlar farklı yollarında ilerlemektedir. Sonrasında bir ışın halinde yeniden birleştirilirler ve sonra ışık demeti, Şekil 2.37'daki interferometreyi terk etmektedir (Smith, 2011).



**Şekil 2.37 :** Basit interferometre düzeneği (Smith, 2011)

FTIR spektrometresi, hareketli aynalı bir Michelson interferometresidir (Ko and Wan, 2014). FTIR bu hareketli aynayı belli bir mesafeden tarayarak, kaynağının spektrumunu kodlayan ve onun Fourier dönüşümü olduğu ortaya çıkan bir girişim deseni üretmektedir. En temel haliyle sistem (michelson interferometre) iki karşılıklı dik düzlem ayna, sabit bir ayna M1 ve hareketli bir M2'den ve bu iki aynanın düzlemlerini ikiye bölen bir yarı yansıtıcı aynadan (kiriş ayırıcı) oluşmaktadır. Sistemin şematize hali Şekil 2.38'da verilmektedir. Kaynak S tarafından yayılan ışın, kiriş ayırıcı tarafından ikiye bölünmektedir. Kirişin yansıtılan kısmı, L mesafesi boyunca M1 sabit aynasına hareket etmektedir. Buradan yansıyan ışın toplam 2L yol uzunluğu sonrasında kiriş ayırıcıya tekrar ulaşmaktadır. Aynı olaylar iletilen ışın içinde geçerli olmaktadır. Bununla birlikte, ayna M2 aynı L pozisyonunda sabitlenmediğinden, ancak aynanın ileri geri hareket mesafesi (x) belli olduğundan dolayı iletilen ışının toplam aldığı yol  $2(xL)$ 'dir. Kiriş ayırıcıda ışınlar yeniden birleştirilmektedir. İnterferometreye giren radyasyonun ışınının sadece yarısı dışa doğru çıkabilmektedir diğer yarısı girişe doğru geri yansımaktadır.



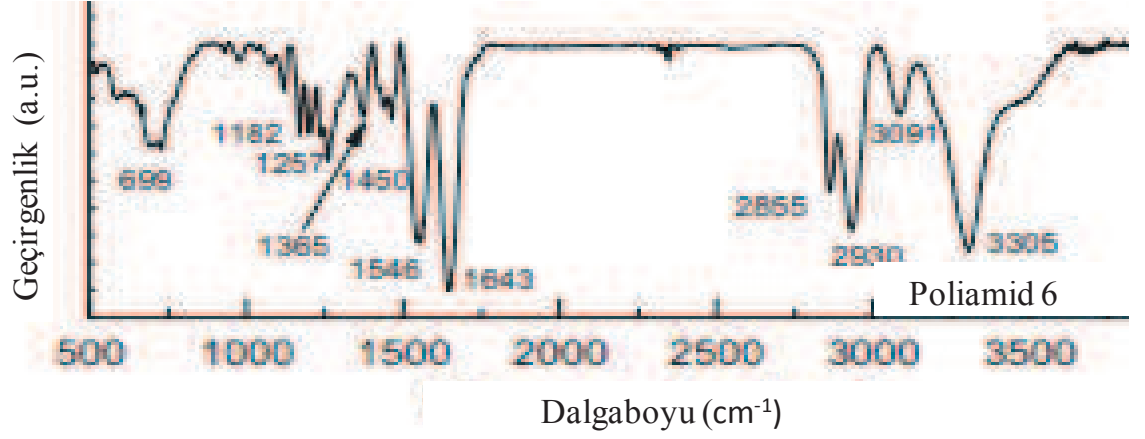
**Şekil 2.38 :** Michelson interferometresinin şematik gösterimi (Ko and Wan, 2014).

FTIR spektroskopisi, numune tarafından absorplanan IR radyasyonunun, dalga boyunun ve yoğunluğunun bir ölçümüdür. Şekil 2.39'da FTIR ölçüm örneği verilmektedir. Polimerlerin IR spektrumları genellikle yapısal bir tekrar biriminin titreşimleriyle yorumlanmaktadır. Polipeptit ve protein, poliamid gibi polimerlerdeki tekrar birimleri amid gruplarıdır. Karakteristik amid gruplarının IR bantları Çizelge 2.3'te listelenmiştir (Kong and Yu, 2007).

**Çizelge 2.3:** Amid bağlarına ait karakteristik infrared bantları (Kong and Yu 2007)

| İsim     | Yaklaşık Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tanımlama              |
|----------|---------------------------------------|------------------------|
| Amid A   | 3300                                  | NH gerilme             |
| Amid B   | 3100                                  | NH gerilme             |
| Amid I   | 1600-1690                             | C=O gerilme            |
| Amid II  | 1480-1575                             | CN gerilme, NH eğilme  |
| Amid III | 1229-1301                             | CN gerilme, NH eğilme  |
| Amid IV  | 625-767                               | OCN eğilme             |
| Amid V   | 640-800                               | NH düzlem dışı eğilme  |
| Amid VI  | 537-606                               | C=O düzlem dışı eğilme |
| Amid VII | 200                                   | İskelet bükülmesi      |





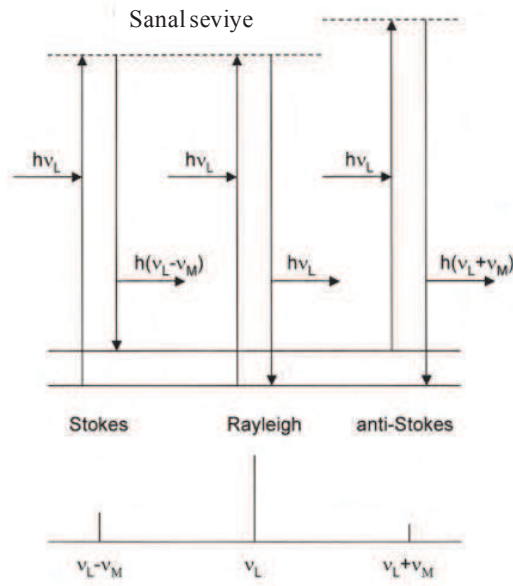
Şekil 2.39 : FTIR ölçümü sonuç örneği (Nirmala, Navamathavan et al., 2011)

### 2.3.4.3 RAMAN spektroskopisi

Moleküllerdeki titreşimleri tespit etmek için kullanılan ana spektroskopilerden bir diğeri de RAMAN spektroskopisidir. Kimyasal ve fiziksel yapılar hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Karakteristik spektral desenlerden ("parmak izi") maddeleri tanımlamak ve bir numunedeki bir maddenin miktarını veya miktarını yarı nicel olarak belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örnekler katı, sıvı, gaz, sıcak veya soğuk durumlarda, dökme halde, mikroskopik parçacıklar veya yüzey tabakaları olarak incelenebilmektedirler. Raman saçılması, büyük ölçüde örnek bozunması ve floresans problemleri sebebiyle kızılötesi emilimden daha az kullanılmaktadır (Smith and Dent, 2019).

Raman spektroskopisi, bir sistemdeki titreşimsel, dönme ve diğer düşük frekanslı modları incelemek için yoğunlaştırılmış madde fiziği ve kimyasında kullanılan bir spektroskopik tekniktir. Monokromatik ışığın maddeden elastik olmayan saçılmasına dayanan bir yöntemdir. Klasik veya spontan Raman spektroskopisinin açıklanması Şekil 2.40'ta gösterildiği gibi bir enerji seviyesi diyagramı ile mümkündür. Moleküler sistemin iki titreşimsel enerji seviyesine sahip olduğunu varsayımı kabul edilerek, temel durumu  $n = 0$ , uyarılmış durumu  $n = 1$ , uyarılmış halin enerji değeri  $h\nu_M$  ve  $\nu_M$  moleküler titreşimin frekansı olarak adlandırılır.  $h\nu_L$  enerjisi ile gelen ışık, şekilde görüldüğü gibi sanal seviyelere geçişleri oluşturmaktadır. Başlangıç durumuna geri dönme üç farklı şekilde:  $\nu_L$ ,  $\nu_L - \nu_M$  ve  $\nu_L + \nu_L$  frekanslarının ışığını yayarak gerçekleşebilmektedir. Elastik veya Rayleigh saçılması aynı titreşimsel enerji seviyesinde başlayan ve biten bir geçişten kaynaklanmaktadır. (Wartewig, Schorn et al., 2003, Ko and Wan, 2014).

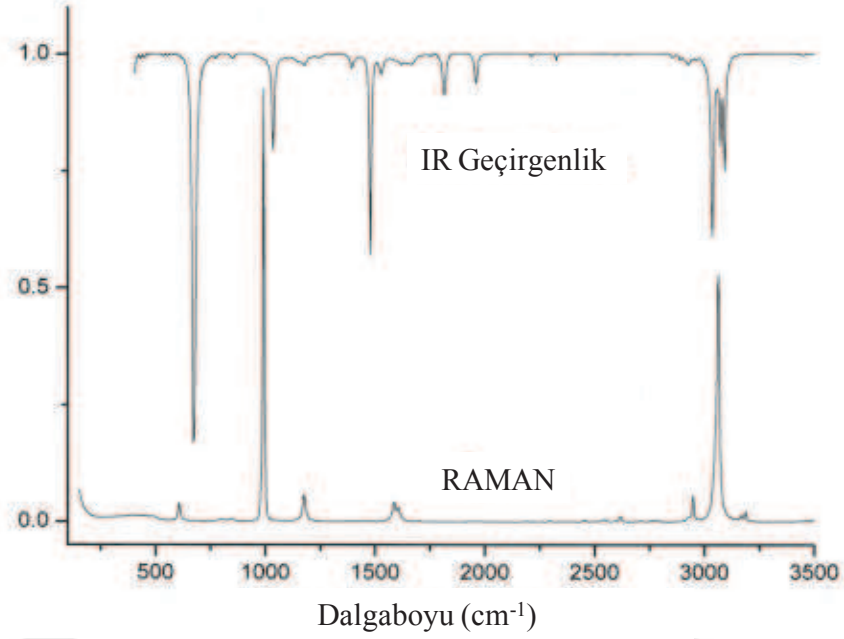
Lazer ışığı, sistemdeki fononlar veya diğer uyarımlarla etkileşime girerek, lazer fotonların enerjisinin yukarı veya aşağı kaymasına neden olur. Enerjideki değişim sistemdeki fonon modları hakkında bilgi verir (Ko and Wan, 2014).



**Şekil 2.40 :** RAMAN spektroskopisi enerji seviyesi diyagramı (Wartewig, Schorn et al., 2003)

Raman spektroskopisi, kimyasal yapı araştırmasında yaygın olarak kullanılmaktadır çünkü; moleküllerdeki kimyasal bağlar, özel titreşim bilgisine sahiptir. Parmak izi bölgeleri organik moleküller için  $500-2000 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. FTIR gibi, Raman spektroskopisi de bir numunenin konformasyonel yapısındaki ve kimyasal bağlarındaki değişiklikleri analiz edebilmektedir (Ko and Wan, 2014).

Suyun güçlü bir Raman saçılması olmadığından, içinde su olan örnekler Raman spektroskopisi kullanılarak analiz edilebilmektedir. Bununla birlikte, floresan numuneler, Raman spektroskopisinde çok küçük sinyallere neden olması sebebi ile dezavantajlıdır.



**Şekil 2.41** : Benzenin RAMAN ve IR spektroskopisi sonuç eğrileri kıyaslaması  
(Wartewig, Schorn et al., 2003)

### 2.3.5 Brunauer–Emmett–Teller analizi (BET)

Brunauer, Emmett ve Teller (BET), van der Waals'ın çekim kuvvetleri esasına dayanmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel bir büyüklük olduğundan dolayı Van der Waals 'adsorpsiyon' ve 'fiziksel adsorpsiyon' kavramlarının aynı durumları kapsadığı söylenebilmektedir. Bu yöntem ile toz veya katı numunelerin, fiziksel adsorpsiyondan faydalanılarak yüzey alanı hakkında bilgi edinilmektedir.

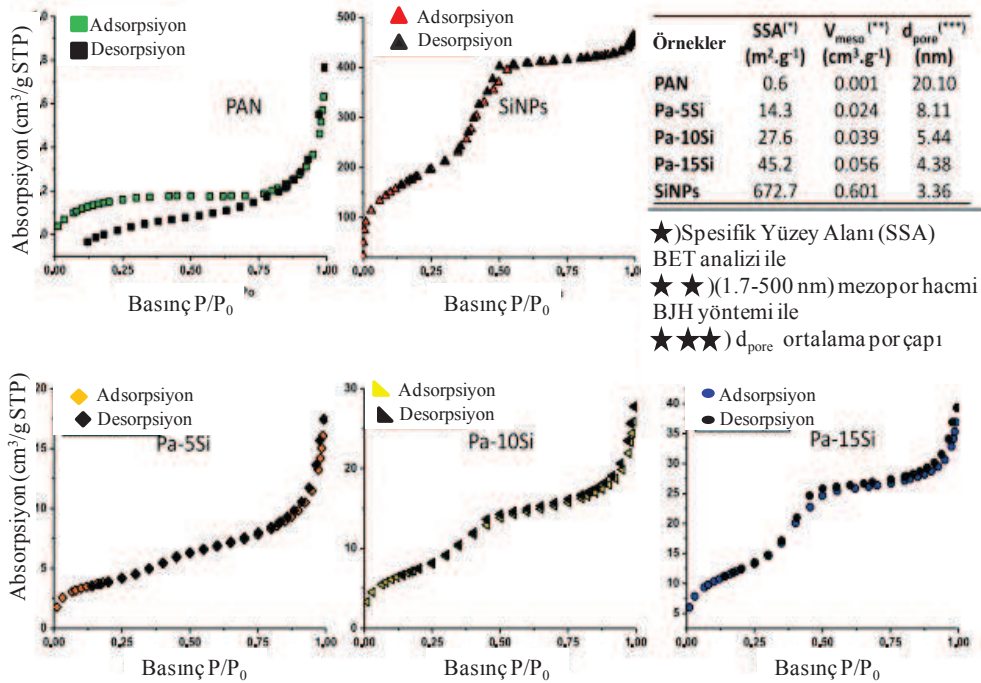
Partiküllerin boyutu küçüldükçe, yüzey alanının partikülün toplam hacmine oranı artmaktadır. Malzemeyi oluşturan atomların çoğunluğunun iç hacim içerisinde bulunduğu hacimli malzemelerin aksine, çoğu nanomalzemeler ağırlıklı olarak yüzey atomlarından oluşmaktadır. Bir malzemenin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar (örneğin, oksidasyon, çözünme, foto-uyarma, vb.) özellikle nano malzemelerde yüzey alanının belirlenmesinde önem arz etmektedir. Yüzey alanının doğru belirlenmesi malzemenin karakterizasyonu için önemli olmaktadır (Brame and Griggs, 2016).

Yüzey alanını karakterize etmek için en yaygın olarak kullanılan testlerden birisi de BET analizidir. Adsorpsiyonun ölçümleri ile, toplam yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, mikro gözenek analizi ve gözeneklilik gibi bir malzemenin fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler sağlanmaktadır (Brame and Griggs, 2016).

BET analizi temiz, saf ve kuru bir örnek gerektirmektedir. Analizden önce, numuneler mümkün olduğunca az miktarda su buharına sahip olması gerektiğinden dolayı bir desikatörde veya fırında düşük sıcaklıkta içindeki nem uzaklaştırılmalıdır. Numuneler analize hazırlandıktan sonra, ölçüm sistemine verilen numunenin kütlesi kaydedilmektedir. Kütle ölçümlerinden sonra numune gazdan arındırılmaktadır. Ölçüm tüpü bir vakum pompasına bağlanarak genellikle  $\sim 100-110^{\circ}\text{C}$ 'de su buharınının uzaklaştırılması için ısıtılmaktadır. Analize başlamadan önce numunenin minimum 1 saat boyunca gazdan arındırılması gerekmektedir.

Analiz, kullanıcı tarafından girilen spesifikasyonlara göre genellikle BET analiz cihazı ile yapılmaktadır. Örnekler azot adsorpsiyon testleri gerçekleştirirken örnekler bir sıvı azot banyosuna batırılmaktadır. Cihaz, analiz için kullanılan aynı numune test tüpleri kullanılarak kalibre edilmelidir. Gerçek test sırasında, cihaz basıncı ( $P / P_0$ ) kaydederken tüpe bilinen miktarda ultra-saf azot gazı gönderilmektedir.

BET analizörü cihazı tarafından sağlanan ham veriler, analiz sırasında nispi basınç ( $P / P_0$ ) ile birlikte numune kütlesi başına uygulanan gaz hacmini ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) gösteren bir tablo şeklinde verilmektedir. Şekil 2.42'de çeşitli nanoliflere ait spesifik yüzey alanı, gözenek yoğunluğu ve gözenek hacmini belirtmektedir. Bu sonuçlar BET analizi sonucunda elde edilen grafiklerden belirlenebilmektedir.

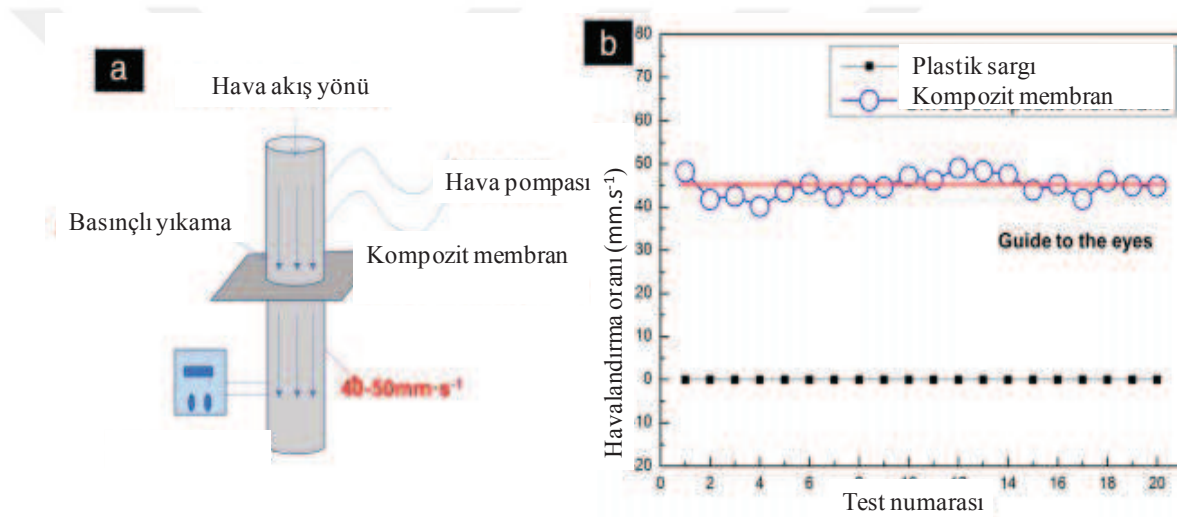


Şekil 2.42 : BET analiz sonuç örneği (Bui and McCutcheon, 2016)

### 2.2.6 Hava geçirgenliği

Hava geçirgenliği, gaz filtreleri, hava yastıkları için yapılan kumaşlar, giysiler, sivrisinek ağları, paraşütler, yelkenler, çadırlar ve elektrikli süpürgeler için yapılan torbalar için malzemelerinin performansında önemli bir faktördür. Örneğin, filtrasyon için verimlilik doğrudan hava geçirgenliği ile ilgilidir. Hava geçirgenliği ayrıca, hava koşullarına dayanıklı ve yağmur geçirmez kumaşların veya genel olarak kaplanmış kumaşların nefes alabilirliğinin bir göstergesini sağlamak ve üretim süreci boyunca değişiklikleri tespit etmek için kullanılabilir.

Test Şekil 2.43'te şematize olarak verilmektedir. Hava geçirgenliği testinde, numuneden dikey yönde, belirli bir zaman aralığında, belli bir basınç altında geçen havanın akış hızı ölçülmektedir (Yue, Li et al., 2018).

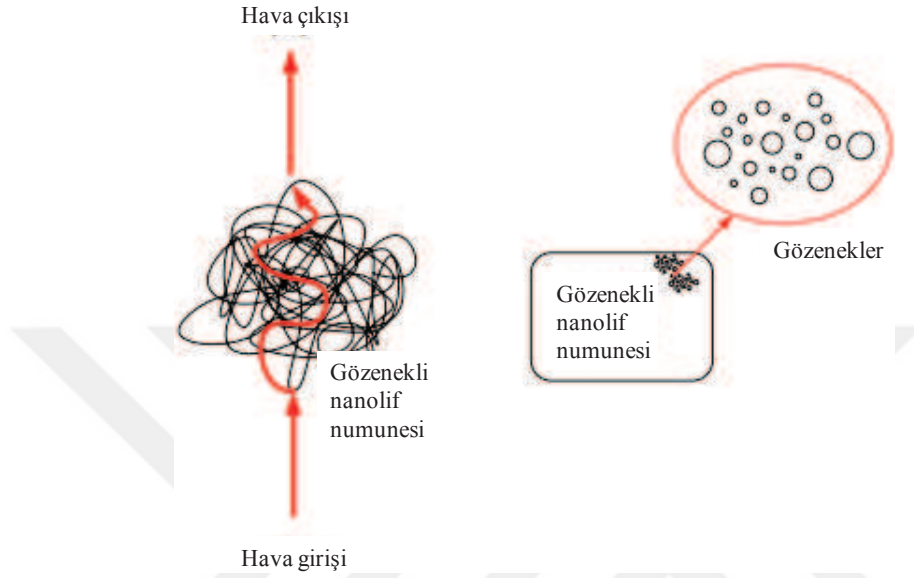


Şekil 2.43 : (a) Hava geçirgenlik test diyagramı ve (b) test sonuç grafiği (Yue, Li et al., 2018).

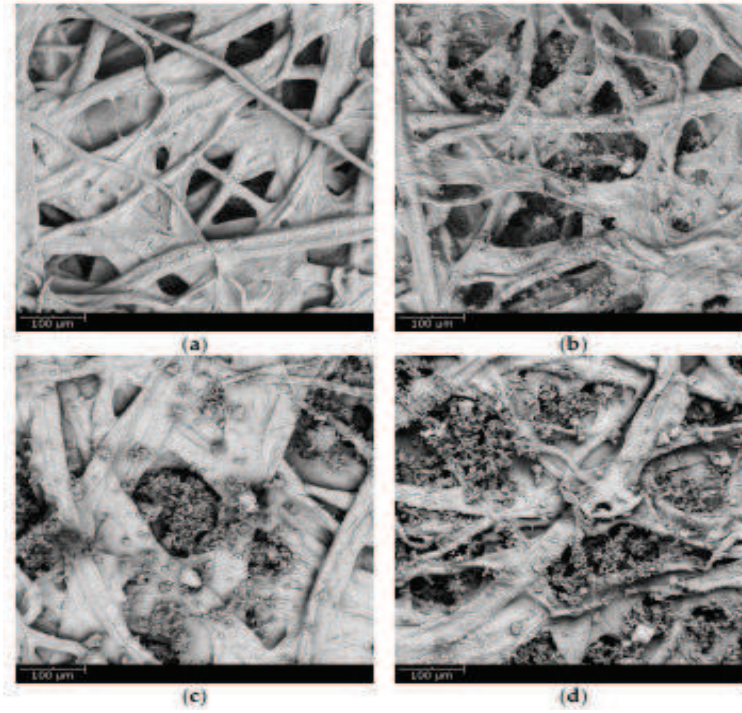
### 2.3.7 Filtrasyon

Nano lifler dar gözenek boyutu sebebiyle hava filtrasyonunda kullanılabilir. Hava filtresi hava temizleyici, yüz maskesi ve elektrikli süpürge gibi birçok alanda kullanılabilir. Nano liflerin düşük hava geçirgenlikleri sayesinde yüksek filtrasyon verimliliği elde etmek mümkün olmaktadır. Ama aynı zamanda nano lifler ağı yumuşak, kırılmandır ve zayıf mekanik özelliklerinden dolayı hava filtresi olarak tek başlarına kullanılamamaktadır. Bu sebeple mekanik zayıflığını arttırmak için nano lif örgüsü ikinci bir katman ile desteklenmektedir. Sistemin mekanik dayanımı nano liflerin gözenek boyutundan daha büyük olan partiküllerin filtreye tutunması ile ortamdan arındırılması şeklindedir. Testte ise numune belirli bir süre kirli hava

akımına maruz bırakılır ve numuneden geçen partikül boyutuna bakılarak filtre verimi sınıflandırılmaktadır (Roche and Yalcinkaya, 2018). Şekil 2.44'te testin şematize hali verilmektedir. Ayrıca Şekil 2.45'te temiz ve kirli filtrelerin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 2.44 : Filtrasyon test diyagramı



Şekil 2.45 : (a) Temiz filtre, (b,c,d) artan basınç değerleri ile kirlenen filtrenin SEM görüntüsü (Long, Tang et al., 2018)

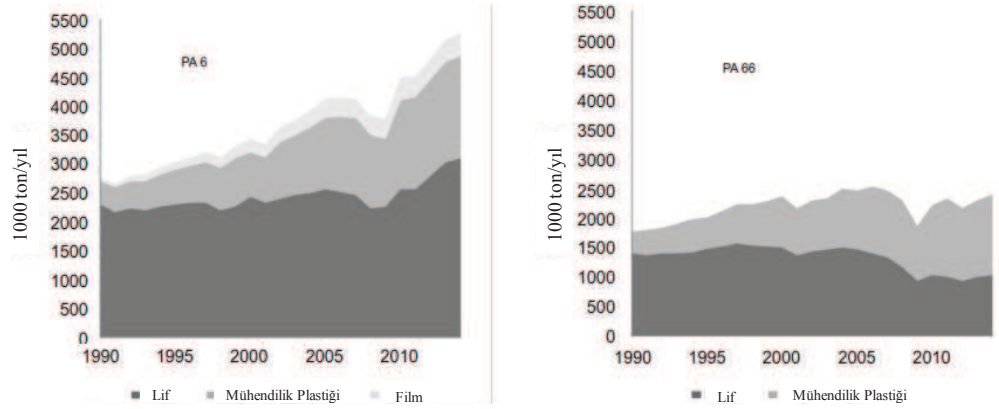
## 2.4 Poliamid Nanolifleri

Bu başlık altında teze konu olan mühendislik polimerlerinden poliamid plastiğinin özelliklerinden ve elektroçirime yöntemi ile elde edilmiş poliamid nanolifler ve nanokompozit lifler hakkında bilgilendirme yapılacaktır.

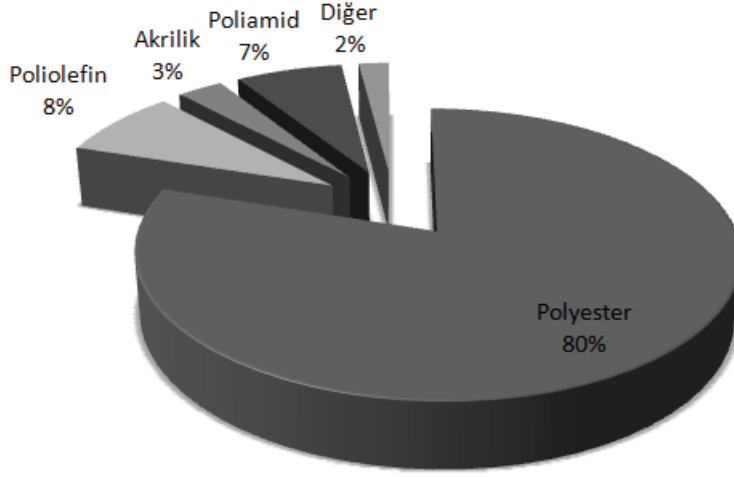
### 2.4.1 Poliamid sentezi

İlk kez 1928 yılında Du Pont de Nemours'dan Carothers, poliamid (PA) zincirlerini incelemişlerdir. 1935 'te ilk kez poliamid ekstrüde edilmiştir. 1938 de ise poliamid 6,6'nın diğer adı ile naylonun sanayi üretimi başlamıştır. İlk uygulama alanı diş fırçasıdır. PA malzemeler 1930'larda keşfedilmesine karşın, 1950'den sonra vidalı enjeksiyon makinelerinin gelişmesiyle, endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. (Deopura, Alagirusamy et al., 2008)

Mühendislik plastiklerinden olan PA hammaddelerinin dünya genelinde yıllık tüketim miktarı her geçen yıl artmaktadır. Poliamidler arasında en çok kullanılan ve bilinen PA 6 ve PA 6,6 polimerlerine ait 1990-2015 yılları arasındaki yıllık tüketim miktarları ile ilgili grafikler Şekil 2.46 'da verilmektedir. Dünyada üretilen sentetik liflerden poliamid, kullanılan polimerler arasında üçüncü sırada yer almaktadır. Bununla ilgili olan grafik Şekil 2.47 'de belirtilmektedir (Wesołowski and Płachta, 2016).

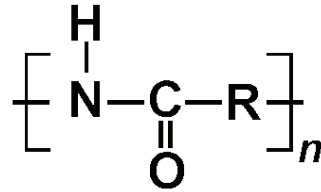


**Şekil 2.46 :** Dünyadaki Poliamid 6 ve Poliamid 6,6 polimerlerine ait tüketim tablosu (Wesołowski and Płachta, 2016)



**Şekil 2.47 :** Dünyadaki sentetik liflerdeki tüketim oranları (Wesołowski and Płachta, 2016)

Poliamid yarı kristalin bir polimerdir. Poliamidin genel yapısı Şekil 2.48'de verilmektedir. Yapısında bulunan amin grupları ve hidrojenlerden kaynaklanan hidrojen bağları bulunmaktadır. Hidrojen bağlarının etkisi ile polimer zincirlerinin dizilimi düzenli olmakta ve kristallik oranını artırmaktadır. Ayrıca yapısında barındırdığı amin gruplarına göre de kristallik oranı değişmektedir (J.Peacock and Calhoun 2006, Deopura, Alagirusamy et al. 2008).



**Şekil 2.48 :** Poliamidin genel yapısı

Yarı kristalin bir polimer olan poliamidin çeşitli türleri bulunmaktadır. Bu çeşitlerin iskeletindeki amin gruplarının farklı yerlerde bulunması farklı kristallik ve farklı erime sıcaklık değerlerine sebep olmaktadır. Bu gibi çeşitlilikler göstermesi sektör uygulamaları için birçok avantaj sağlamaktadır. Farklı türdeki poliamidlerin sınıflandırılması ile ilgili AB tip ve AABB tip poliamid olarak sınıflandırılabilir. Burdaki sınıflandıma da elde edilen poliamidin kaç tane amid türü içerdiği ile ilişkilidir. Örneğin PA 6 kaprolaktamın halka açılması ile elde edilir ve AB tiptedir. PA 6,6 ise heksametilen diamin ve adipik asitten elde edilen iki amin grubu içeren



poliamid türü olarak AABB sınıfındadır. Poliamidler isimlendirilmesi amin grupları arasındaki karbon sayısına göre yapılmaktadır. Bu durum örneklendirilecek olursa poliamid 6 tek monomerli olup tekrar eden karbon sayısı 6 (altı) olması sebebiyle isimlendirilmede tek sayı kullanılmaktadır. Poliamid 6,6 gibi iki farklı monomer bileşenli poliamidler iki grup arasındaki karbon sayılarınca isimlendirilmektedir ve isimlendirmede iki sayı ifadesi yer almaktadır (P.Stevens 1998, J.Peacock and Calhoun, 2006).

Çeşitli poliamid türlerine ait monomerler, erime sıcaklıkları çizelge 2.4 'te verilmektedir.

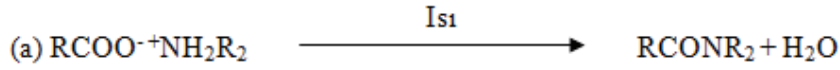
**Çizelge 2.4:** Çeşitli poliamid türlerine ait monomerleri ve erime sıcaklıkları (Page, 2000).

| Poliamid       | Monomer(ler)                                 | Erime Sıcaklığı(°C) |
|----------------|--|---------------------|
| Poliamid 6     | Kaprolaktam                                  | 223                 |
| Poliamid 11    | 11-amino undekanoik asit                     | 188                 |
| Poliamid 12    | Lauralaktam                                  | 179                 |
| Poliamid 6,6   | Hekzametilendiamin/Adipik asit               | 255                 |
| Poliamid 6,9   | Hekzametileniamin/Azeleik asit               | 210                 |
| Poliamid 6,10  | Hekzametilendiamin/Sebasik asit              | 223                 |
| Poliamid 6,12  | Hekzametilendiamin/1,12 Dodekanedioik asit   | 212                 |
| Poliamid 4,6   | 1,4 Diaminobüten/Adipik asit                 | 295                 |
| Poliamid 12,12 | 1,12 Dodekanediamin/ 1,12 Dodekanedioik asit | 185                 |

Poliamidlerin sentezlenmesi üç ana başlıkta toplanabilmektedir (P.Stevens, 1998). Bunlar:

#### 2.4.1.1 Polikondenzasyon reaksiyonu ile poliamid eldesi

Tepkimedan ayrılan küçük molekül sudur. (a), (b), (c) Polikondenzasyon reaksiyonu ile poliamid eldesi [4]: Karboksilik asitin amin tuzları ile dehidrasyonu (a), amin ile asit klorür reaksiyonu (b) ve esterlerin aminolizi (c) şeklindedir (P.Stevens, 1998).



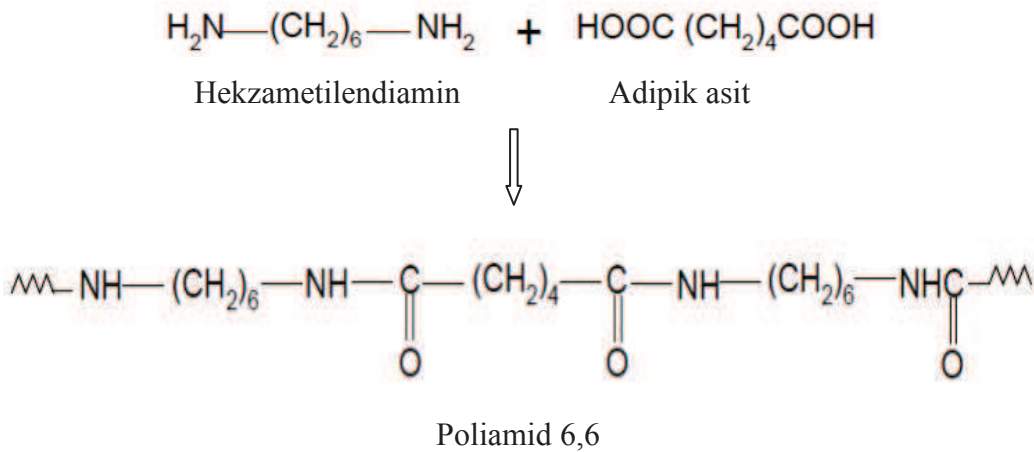
#### 2.4.1.2 Laktamların polimerizasyonu

Laktamlar hakalı poliamidlerdir. Reaksiyon katyonik veya anyonik başlatıcılar ya da su ile gerçekleşir. Bu polimerizasyon türüne örnekler PA6, PA 8, PA 9, PA 11 ve PA 12 verilebilmektedir (P.Stevens, 1998).



#### 2.4.1.3 Poliamid hazırlamanın çeşitli yolları

En kullanışlı reaksiyonlar polikondenzasyon reaksiyonlarıdır. Burada diamin ve dikarboksilik asitten poliamid elde edilmektedir. Buna en bilinen örnek PA 6,6'dır. Poliamid 6,6 sentezi:



Ayrıca enamin ve nükleofilik izosiyanat kullanılarak, dinitril ve diol yapıdan poliamid eldesi ve karbokasyon donör (alkol, alken, aldehit, alkil halojenür gibi) dinitril yapıdan poliamid eldesi sağlanmaktadır (P.Stevens, 1998)

## 2.4.2 Poliamid türleri ve özellikleri

Poliamidin genel özellikleri şöyle sıralanabilmektedir: Yarı kristalin polimerdir. Hidrojen bağları ve amin gruplarının varlığı ile düzenlidirler ve kristalizasyon göstermektedir. Yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Yüksek mekanik özellikler göstermektedir (sağlamlık, sertlik). Oksijen, karbon dioksit ve bir çok çözücülere ( hidrokarbonlar, alifatik alkoller, kloroform, dietil eter, alifatik ketonlar, esterler) karşı yüksek dayanım sergilemektedir. Çizelge 2.7'de görüldüğü gibi poliamidin polar çözücülere karşı dayanımı yoktur. Aynı zamanda çizelgede poliamid üzerinde sıcaklığın etkisi de görülmektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte verilen zarar artmaktadır. Bazlara karşı dayanıklı olmasına karşı yüksek sıcaklıkta bazlara maruz kalınca bozunmaktadır. Yüksek ısı direncine (0.5 MPa yük altında HDT sıcaklığı yaklaşık 225°C) sahiptir. Neme karşı duyarlılığa (oda koşullarında %50 bağıl nemde %2.75'e kadar nem absorplayabilmektedir) sahiptir. İyi elektriksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Yüksek delinme direnci ve tokluk özellikleri bulunmaktadır. Üstün elastik özellikleri sağlamaktadır. Üstün elastik özellikleri sağlamaktadır. Güneş ışınlarına karşı düşük dayanım sergilemektedir. Güve ve diğer zararlı böceklere, mikroorganizmalara karşı dayanıklılık göstermektedir (P.Stevens, 1998, Platt, 2003, Seventekin, 2003, J.Peacock and Calhoun, 2006, Mark, 2009).

Poliamidin kristallik oranı arttıkça sertlik, kopma dayanımı ve darbe dayanımı özellikleri artmaktadır. Absorpladığı nem miktarı arttıkça kopmadaki uzama değeri artarken sertlik ve boyutsal stabilite azalma göstermektedir. Aynı zamanda Tg değeri düşmektedir (örneğin PA 6,6 nın Tg değeri 60° C'den -15°C'ye düşebilmektedir.) (J.Peacock and Calhoun, 2006).

Poliamidin farklı çeşitlerinin olması aranılan bazı özelliklere göre poliamidin seçilmesine olanak sağlamaktadır. Amin grupları arasındaki alifatik grubun sağlamış olduğu serbest hacim ile değişen kristallik oranları, içerdiği amin grupları, molekül ağırlıkları gibi değişkenlerin varlığı ile poliamidler farklı mekanik, fizisel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Bu durum ile ilgili aşağıdaki Çizelge 2.5, Çizelge 2.6 ve Çizelge 2.7 'de bilgi verilmektedir.

Ayrıca poliamidin kristallik oranlarını arttırabilmek için işlerken yavaş soğutma, tavlama ve yönlendirme ile kristallik istenilen yönde değiştirilebilmektedir. Kristalliğin artması ile sertlik, aşınma direnci, kopma dayanımı, darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerde artış gözlemlenmektedir. Poliamidlerin en bilinen dezavantajı ise nem absorplamasıdır.(J.Peacock and Calhoun, 2006).

**Çizelge 2.5:** Çeşitli poliamid türlerine ait mekanik özellikler (Page, 2000)

| Poliamid Türü | Spesifik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )<br>ASTM D792 | Çekme Dayanımı (MPa)<br>ASTM D638 | Çekme Modülü (GPa)<br>ASTM D638 | Eğilme Modülü (GPa)<br>ASTM D790 | Kopmadaki Uzama (%)<br>ASTM D638 | Darbe Dayanımı (izod)<br>(kJ/m <sup>2</sup> )<br>ASTM D256 |
|---------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| PA 6          | 1.13  | 70                                | 2.8                             | 2.2                              | 15                               | 45-65  |
| PA 11         | 1.03  | 38                                | 1.4                             | 1.2                              | 250                              | 100  |
| PA 12         | 1.02  | 45                                | 1.4                             |                                  | 200                              | 50-200   |
| PA 6,6        | 1.14  | 85                                | 3.0                             | 2.8                              | 50                               | 40-60  |
| PA 6,9        | 1.08  | 70                                |                                 | 2.3                              | 50                               | 32   |
| PA 6,10       | 1.07  | 55                                | 2.1                             |                                  | 70                               | 50   |
| PA 6,12       | 1.06  | 61                                | 2.1                             | 2.3                              | 10                               | 50   |
| PA 4,6        | 1.18  | 100                               | 3.3                             | 3.0                              |                                  | 10   |

**Çizelge 2.6:** Poliamid çeşitlerine ait monomer(ler) ve erime noktaları (Page, 2000)

| Poliamid | Monomer(Ler)                          | Erime Sıcaklığı (°C) |
|----------|---------------------------------------|----------------------|
| PA 6     | Kaprolaktam                           | 223                  |
| PA 6,11  | 11-Amino Undekanoikasit               | 188                  |
| PA 12    | Laurolaktam                           | 179                  |
| PA 6,6   | Hekzametilendiamin/adipikasit         | 255                  |
| PA 6,9   | Hekzametilendiamin/azeleikasit        | 210                  |
| PA 6,10  | Hekzametilendiamin/sebasikasit        | 223                  |
| PA 6,12  | Hekzametilendiamin/1.12dodekanoikasit | 212                  |
| PA 4,6   | 1.4Diaminobüten/adipikasit            | 295                  |
| PA 12,12 | 1.12Dodekanediamin/1.12dodekanoikasit | 185                  |

**Çizelge 2.7:** Poliamid 6 'nın çözücü dayanımı (Page, 2000)

| Kimyasal           | Sıcaklık (°C) | Konsantrasyon (%) | Çok İyi | İyi | Zayıf | Zarar |
|--------------------|---------------|-------------------|---------|-----|-------|-------|
| Aseton             | 23            | 100               | ✓       |     |       |       |
| Benzen             | 23            | 100               | ✓       |     |       |       |
| Etilenglikol/Su    | 23            | 50                |         | ✓   |       |       |
| Etilenglikol/Su    | 120           | 50                |         |     |       | ✓     |
| Formik Asit        | 23            | 50                |         |     |       | ✓     |
| Benzin             | 100           | 90                |         |     | ✓     |       |
| Bezin/Metanol(%15) | 23            | 100               |         |     |       |       |
| Hidroklorik Asit   | 23            | 15                |         |     |       | ✓     |
| Potasyum Hidroksit | 23            | 10                |         | ✓   |       |       |
| Potasyum Hidroksit | 60            | 20                |         |     | ✓     |       |
| Trikloroetilen     | 23            | 100               |         | ✓   |       |       |
| Su                 | 50 Üstü       | 100               |         | ✓   |       |       |
| Su Buharı          | 100-150       | 100               |         |     |       | ✓     |

Poliamid'den elde edilen ürünleri dört başlıkta kategorize edebiliriz. Bunlar (J.Peacock and Calhoun, 2006): Kalıplanmış ürün, fiber, film, kaplamadır. Bu uygulama ürünleri ile ilgili uygulama alanları bu alandaki örnek ürünler ve faydalanılan özellikler Şekil 2.49'da verilmektedir.

Kalıplanmış PA ürünler, PA'nın sertlik , tokluk, aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, elektriksel özellik, çizilme direnci özellikleri sebebiyle toka paketleri, oto havalandırma kanalları, paten-çizme, mobilya tekerlekleri, tornavida kolları, ışık anahtarları gibi parçalar için kalıplanabilmektedir.

PA fiberler, PA'nın mukavemet, tokluk, boyanabilirlik, aşınma direnci gibi özellikleri sayesinde halı, dokuma kumaşlar, olta ve yabancı ot düzeltici, tırmanma halatı, boya fırçaları, diş fırçaları, balıkçı ağıları gibi lif olarak üretilebilmektedir.

PA filmler, PA'nın mukavemet, tokluk, düşük oksijen geçirimi gibi bariyer özellikleri sayesinde ambalaj sektöründe, cips paketlerinde, sera örtülerinde tercih edilmektedir.

PA kaplama ürünler, PA'nın elektriksel özellikler, kimyasal dayanım ve yüksek sıcaklıklarda kullanım imkanları sayesinde kablo kaplamada, duvar levhaları ve

çelik, tel kaplamaları gibi uygulamalarda yer almaktadır.

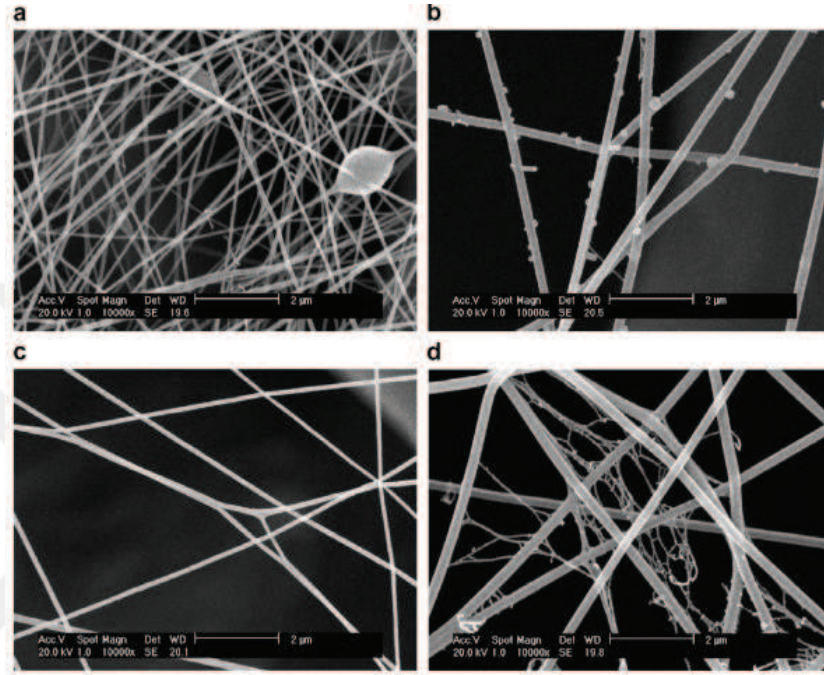
| Kalıplanmış ürünler  | Fiberler   | Filmler  | Kaplamalar  |
|--|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>•Toka paketleri</li> <li>•Oto havalandırma kanalları</li> <li>•Paten-Çizme</li> <li>•Mobilya tekerlekleri</li> <li>•Tornavida kolları</li> <li>•Işık anahtarları</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>•Halı</li> <li>•Dokuma kumaşlar</li> <li>•Olta ve yabani ot düzeltici</li> <li>•Tırmanma halatı</li> <li>•Boya fırçaları</li> <li>•Diş fırçaları</li> <li>•Balıkçı ağları...</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>•Ambalaj</li> <li>•Patates cips paketleri</li> <li>•Sera örtüsü</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>•Suya maruz kalınan çelik boru ve tel kaplamaları</li> <li>•Kablo</li> <li>•Duvar levhaları</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Sertlik</li> <li>➢ Tokluk</li> <li>➢ Aşınma direnci</li> <li>➢ Düşük sürtünme katsayısı</li> <li>➢ Elektriksel özellik</li> <li>➢ Çizilme direnci</li> </ul>              | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Mukavemet</li> <li>➢ Tokluk</li> <li>➢ Kristalinite</li> <li>➢ Boyanabilirlik</li> <li>➢ Aşınma direnci</li> <li>➢ Naylon 6</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Mukavemet</li> <li>➢ Tokluk</li> <li>➢ O<sub>2</sub> direnci</li> <li>➢ Düşük gaz geçirgenliği</li> <li>➢ Kimyasal direnç</li> <li>➢ Naylon 66</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Naylon 11 uzun metilen ve düşük su absorpsiyonu</li> <li>➢ Elektriksel özellik</li> <li>➢ Yüksek sıcaklık performansı</li> <li>➢ Kimyasal dayanım</li> </ul> |

Şekil 2.49 : Poliamid uygulama alanları, örnek ürünler ve faydalanılan özellikler

### 2.4.3 Poliamid nano lifleri ile yapılan çalışmalar

Elektrospun PA lifleri için literatürde yapılan birçok çalışma bulunmaktadır (Supaphol, Mit-Uppatham et al., 2005, Heikkilä and Harlin, 2008, Formenti, Castagna et al., 2016). Bu çalışmalarda polimer, çözelti, elektrospinning sistemi, proses ve lif özellikleri gibi çeşitli faktörler araştırılmıştır. En kapsamlı çalışmalardan biri Harlin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Heikkilä and Harlin, 2008). Polimer ve solvent tipi, iletkenlik, viskozite ve polimer çözeltisinin yüzey gerilimi, uygulanan voltaj, iğne toplayıcı mesafesi ve besleme hızı gibi birçok faktörü araştırmışlardır. Uygulama voltajının, fiber boyutu üzerinde de önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan voltaj azaldıkça, elyaf çapı artmaktadır. Çünkü yüksek voltaj, jet üzerinde yüksek elektrostatik kuvvetlere neden olmakta ve yüksek itici kuvvetler, daha ince liflerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu çalışmada birçok çalışmada gözlemlendiği gibi (Wendorff, Agarwal et al., 2012), iğne kolektör mesafesindeki herhangi bir artışla lif çapının azaldığı bulunulmuştur. Viskozitenin, lif çapı ve işleme açısından da önemli olduğu ve akış hızı ve viskozitenin, fiber morfolojisini etkilediği de bu çalışmada ifade edilmiştir. Besleme oranındaki artış, elyaf çapındaki artışa neden olacak şekilde arttırılmış olsa da, ters bir durum gözlemlenmiştir. Bu durum, çözeltinin viskozitesi ile açıklanmıştır. Nispeten düşük viskoziteye sahip

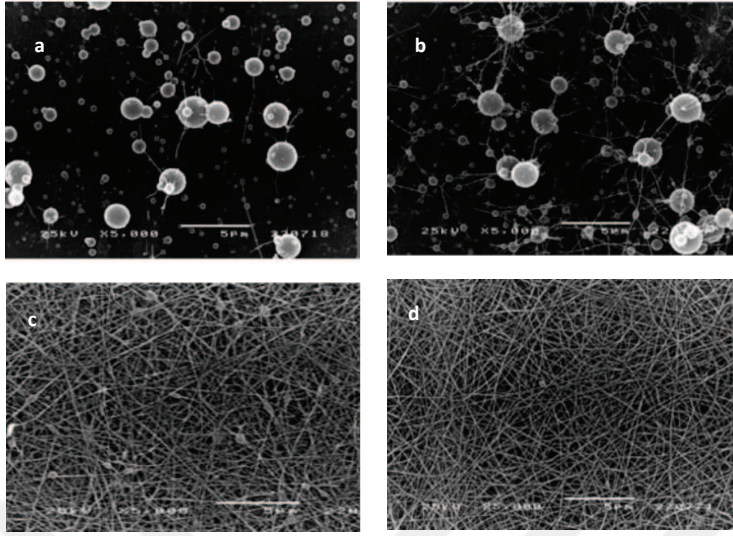
çözeltiler için; akış hızındaki artış, eğirme çözeltisinin damlamasına neden olmuştur. Başka bir deyişle, çözeltinin çoğu kollektöre ulaşamadığından elyaf çapı azalmıştır. Yüzey geriliminin lif morfolojisi üzerindeki etkisi incelendiğinde, yüzey gerilimi azaldıkça proses sonucunda elde edilen lif morfolojisi de düzgünleşmektedir. Çalışmaya ait lif morfolojisi görüntüleri Şekil 2.50'de verilmektedir. (Heikkilä and Harlin, 2008).



**Şekil 2.50 :** Harlin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait liflerin SEM görüntüsü  
(Heikkilä and Harlin, 2008)

Supaphol ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektroğeyirme işlem parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkilerini incelemek için yapılan kapsamlı çalışmalardan birini oluşturmaktadır. İncelenen parametreler; PA konsantrasyonu, moleküler ağırlık, voltaj, solüsyon sıcaklığı ve eklenen tuz konsantrasyonudur. Üç farklı moleküler ağırlığına sahip poliamiden ve her bir moleküler ağırlık sınıfı için farklı çözelti konsantrasyonları ve farklı çözücü sistemler içinde oluşturulan çözeltilere yine her bir sınıf için farklı sodyum klorür tuzu oranlarında hazırlanan farklı sıcaklıklardaki çözeltilerden farklı voltaj değerlerinde sabit iğne-kollektör mesafesinde nanolifler elde edilmiş ve morfolojileri incelenmiştir. Polimer konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesi ve yüzey gerilim değerlerinde artış görülmüştür. Ve konsantrasyon değerindeki artış ile elde edilen yapılar boncuk halinden lif haline dönüşmüştür. Polimerin moleküler ağırlığı etkisine bakıldığında elde edilen liflerin

SEM görüntüleri incelendiğinde moleküler ağırlık arttıkça lif çapında artış görülmüştür. Şekil 2.51 çalışmaya ait SEM görüntülerini göstermektedir.



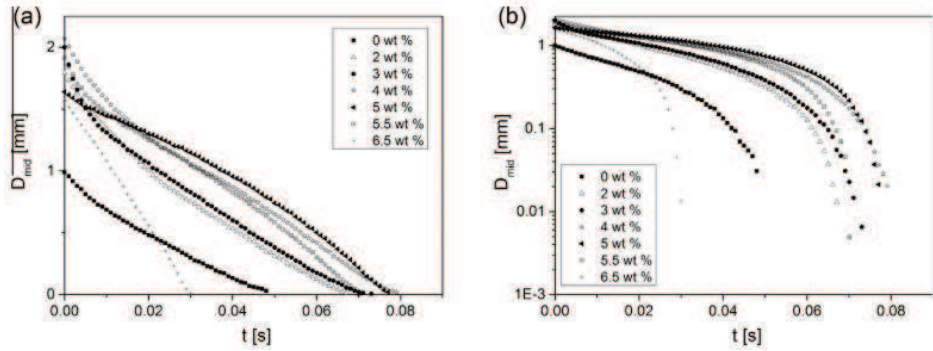
**Şekil 2.51 :** Supaphol ve arkadaşlarının çalışmasındaki polimer konsantrasyonundaki artış ile (a-d) oluşan yapıların SEM görüntüleri (Supaphol, Mit-Uppatham et al., 2005)

Uygulanan voltaj değerindeki artış lif çapında azalmaya sebep olmuştur. Çözelti sıcaklığı etkisine bakıldığında ise artan çözelti sıcaklığı ile viskozite değerinde düşüş gözlemlenmiş ve lif çapında da hafif bir şekilde azalma gözlemlenmiştir. Çözeltiye eklenen tuz çözeltinin iletkenliğini arttırmıştır ve bu artış artan tuz konsantrasyonu ile de doğru orantılı şekilde bulunmuştur. Tuz konsantrasyonunun lif morfolojisine olan etkisine bakıldığında lif çapında artış görülmüştür. Bunun sebebi olarak tuz içerikli çözeltilerin belirli beslemem oranındaki kütle artışından kaynaklandığı belirtilmiştir. Yapılan çözücü sistemindeki oran farklılıklarının (formik asit/ m-cresol ) lif morfoloji üzerindeki etkisi ise şöyle görülmüştür; çözücü sistemdeki m-cresol oranı arttıkça lif görüntüsünün uzaklaşmakta olduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir (Supaphol, Mit-Uppatham et al., 2005)

Lif morfolojisinin reolojik özellikler ile ilişkisini açıklayan çalışmalardan biri de Formenti ve arkadaşlarının yaptığı çalışma olmuştur. Bu çalışmada poliamid çözeltisine demir klorür ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) tuzu eklenmiş ve bu tuzun çözelti üzerindeki reolojik özellikleri nasıl değiştirdiği de incelenmiştir. Eklenen tuzun ağırlıkça oranları %0, %1, %2, %3.5, %4, %5-, 5.6, %6.5 konsantrasyon değerlerinde olup belirli bir konsantrasyondan sonra (%5) çözeltinin saf viskoz eğrilerindeki gibi bir davranışı sergilediği görülmüştür. Çalışmadan elde edilen lif çapı hesaplamaları



sonucu Şekil 2.52'de verilmektedir. Lif çapı ve uzama gelişimine bakıldığında yani liflerin genleşme oranları incelendiğinde tüm konsantrasyonlardaki nanoliflerin sabit bir değere ulaştığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.52 :** Formenti ve arkadaşlarının çalışmasına ait ortalama lif çapı (a) ve logaritmik ortalama lif çapı (b) eğrileri (Formenti, Castagna et al., 2016)

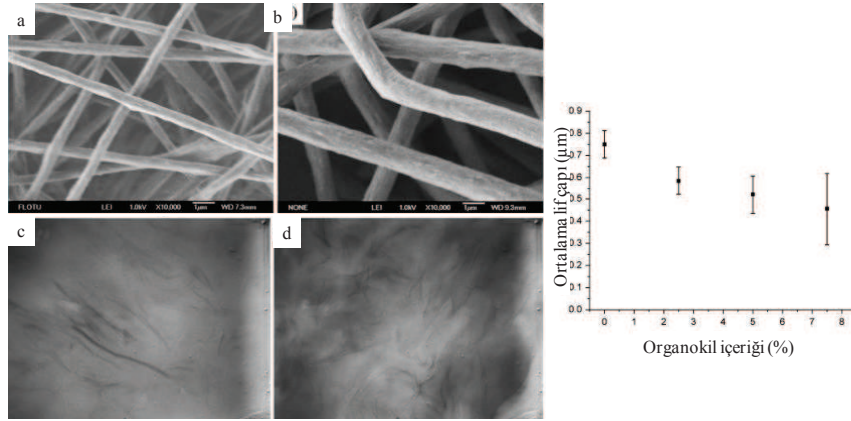
Demir klorür konsantrasyonunun çözeltinin viskoelastik relaksasyon zamanına olan etkisine bakıldığında ise; konsantrasyon değeri %3.5 değerine ulaşana kadar relaksasyon zamanının sabit kaldığı gözlemlenmiştir. %3.5 - %5.6 konsantrasyon değer aralığında ise konsantrasyon artışı ile çözeltinin relaksasyon süresinde de artış görülmüştür. %5.6 ve üzeri konsantrasyon değerlerinde relaksasyon zamanında düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu düşme yüksek oranda eklenen tuz konsantrasyonunun, Poliamid 6 polimerindeki amid grupları arasında bulunan H-bağları arasına makaslama etkisi yaparak, çözeltinin elastikiyetini düşürmüş olmasından kaynaklandığı savunulmuştur. Çalışmada tuz içeriğinin yüzey gerilimi ve yoğunluk üzerine olan etkisine bakıldığında ihmal edilebilir bir etkinin olduğu savunulmuştur. Düşük demir klorür konsantrasyonuna sahip çözeltiler, araştırılan aralıktaki kesme viskozitelerinin kesme hızlarından bağımsız olduğu görülmüştür. Bu çözeltiler Newtonian akışkanlar gibi davranış sergilemişlerdir. Yüksek demir klorür içeren çözeltilerin viskoelastik davranışına bakıldığında hafif bir şekilde kayma incelmeleri olarak değerlendirilmiştir. Sınırlı kesme hızı aralığında, çözelti değişikliklerinden etkilenmeyen akışta analiz yapılmış ve yüksek demir klorür konsantrasyonundaki çözeltilerin yüksek kesme hızlarındaki davranışlarını görmek mümkün kılınmıştır. Bu durum makromolekül yapının demir klorür moleküllerinin sterik engel oluşturması nedeniyle şiştiği varsayılarak açıklanmıştır (Formenti, Castagna et al., 2016).

#### **2.4.4 Poliamid nanokompozit lifler ile ilgili yapılan çalışmalar**

Polimer/kil nanokompozitleri son yirmi yıl boyunca mekanik, termal ve bariyer özellikleri gibi gelişmiş özelliklerinden dolayı kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Wang, Yan et al. 2012). Bunun için polimer/kil nanokompozitleri, mekanik (Luo and Daniel 2003), termal (Gilman 1999) ve bariyer özellikleri (Kurt, Çağlayan et al., 2014) gibi gelişmiş özelliklerinden dolayı birçok çalışma için araştırma konusu olmaktadır.

Poliamid nanokompozit çalışmaları arasında killer ile yapılan çalışmalar incelenmiş ve bir kısmı organokil ve montmorillonit kil ile ilgili çalışmalara bu başlık altında yer verilmektedir.

Wang (Wang, Yan et al., 2012) ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada poliamid/organokil nanokompozit lifleri elde edilirken hazırlanan çözeltinin iletkenliği, elde edilen liflerin çekme özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Çalışmada farklı polimer ve farklı organokil konsantrasyonlarına sahip çözeltiler oluşturulmuş ve sabit iğne-kolektör mesafesi ve farklı voltaj değerlerinde elektroğirme prosesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerin viskozite ölçümleri yapılmış, liflerin SEM ve TEM ile görüntülenmiş, XRD, DSC ve çekme testi ölçümleri yapılmış ve ölçüm sonuçları belirtilmiştir. Yapılan SEM analiz görüntüleri Şekil 2.53'te verilmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda elde edilen verilere göre; düşük polimer konsantrasyon değerlerinde iğne ucunda damlama gözlemlenmiştir. Ve bu durum formik asitin sahip olduğu yüksek dielektrik sabitinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Konsantrasyon değeri arttıkça damlama düzeyi de minimuma inmiştir. Bu durumun formik asitin daha hızlı bir şekilde uçmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

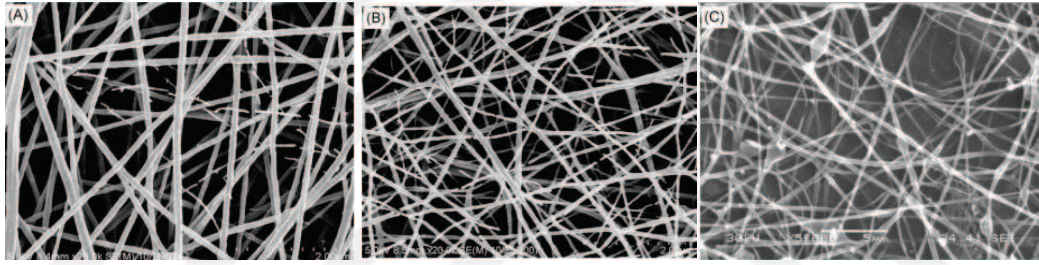


**Şekil 2.53** : Wang ve arkadaşlarının yaptığı poliamid/organokil çalışmasına ait SEM ((a)düşük konsantrasyonlu organokil, (b) yüksek konsantrasyonlu organokil içerir) görüntüleri, TEM ((c)düşük konsantrasyonlu organokil,(d) yüksek konsantrasyonlu organokil içerir) görüntüleri ve (e)organokil içeriğine göre ortalama lif çapı grafiği (Wang, Yan et al., 2012)

Ayrıca elde edilen liflerin çaplarına bakıldığında polimer konsantrasyonundaki artış birim zamandaki aktarılan kütleyi arttırmış olmaktadır. Bunun sonucunda da liflerin çaplarında artış görülmektedir. Çözeltideki organokil konsantrasyonun lif çapına olan etkisine bakıldığında kil konsantrasyonu arttıkça lif çapı azalmıştır. Bu durumun açıklaması olarak yapılan viskozite ve yüzey gerilim değerleri ölçümleri belirtilerek artan kil konsantrasyon ile çözelti iletkenliği ve viskozite değerlerinde artış, yüzey geriliminde ise azalmadan kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Organokilin lifler üzerindeki dağılımı TEM ile incelenmiş ve elde edilen görüntülere göre; tüm kil trombositleri, elektrospinning jetinin eksensel doğrultusunda lif eksenleri boyunca hizalanmıştır. Liflerin kristalin davranışlarına bakıldığında WAXD ve DSC ölçümleri ile organokilin kristallik ve erime sıcaklığı üzerindeki etkisi önemsiz derecede olduğu belirtilmiştir. Yapılan çekme testi sonucunda da çekme modülü ve çekme dayanımında artan organokil konsantrasyonu ile arttığı fakat kopma uzaması değerinde azalma olduğu görülmüştür. Çalışmada elde edilen verilere göre iyi dispersiyon edilmiş organokil polimerin gerilme modülünü attırmaktadır (Wang, Yan et al., 2012).

Poliamid/kil çalışmalarından bir diğeri de montmorillonit kili ile yapılan Li (Li, Gao et al. 2010) ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır.Çalışmada kullanılan MMT, doğal birikintilerden çıkarılmış ve polimer nanokompozitler için yaygın olarak kullanılan alüminosilikat

olarak yaygın şekilde bulunan başka bir dolgu maddesidir. MMT ayrıca malzemenin ısıl kararlılığını arttırmak için polimer bazlı uygulamalarda da kullanılmıştır. Bu çalışmada da bu dolgu maddesi ile poliamidin termal dayanımını arttırmak amaçlanmıştır. Çalışma sabit polimer konsantrasyonu, voltaj ve besleme hızı ve iğne - kolektör mesafesinde yapılmış olup, belirli oranda montmorillonit (MMT) ve organo-montmorillonit kil (O-MMT) ilavesiyle elde edilen poliamid nanokompozit liflerin termal ve kristalin özellikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen SEM görüntülerine bakıldığında MMT ile elde edilen nanokompozit liflerin çapı O-MMT ile elde edilen lif çaplarına göre oldukça yüksek değerde bulunmuştur. Bunun sebebi olarak düşük yüzey gerilim değeri ve çözelti iletkenliğinin artması olarak belirtilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 2.54'te verilmektedir. Ancak çalışma da bu durumun açıklanmasını destekleyecek bir ölçüm yapılmamıştır. Yapılan çalışma bu konuda eksik kalmaktadır.



**Şekil 2.54** : Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait ((a) PA6, (b) PA6/O- MMT, (c) PA6/MMT) SEM görüntüleri (Li, Gao et al., 2010)

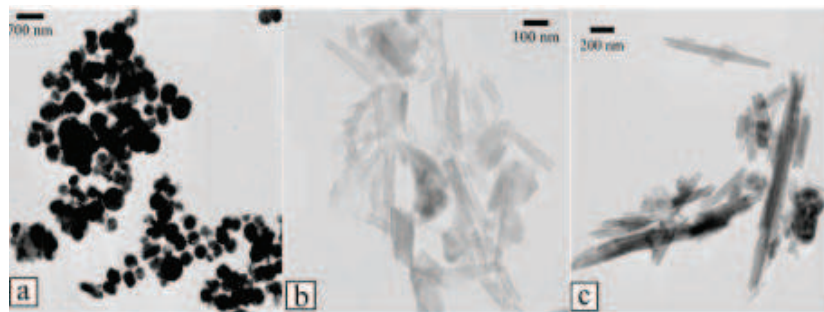
Yine incelen SEM görüntülerinde PA/O-MMT liflerinin PA/MMT liflerinden daha düzgün ve boncuk içermediği görülmüştür. Liflerin kristallik ölçümleri için XRD testi yapılmış ve sonuçlar katılan her iki türdeki killerin PA kristallliğini arttırdığı ve PA/O-MMT'nin PA/MMT'ye göre daha fazla kristallik oranına sahip olduğunu görülmüştür. Kristallenme işlemi sırasında daha küçük yapıli parçacıklar PA'nın kristallenmesini, çekirdeklenmesini hızlandırmaktadır. Bu sebeple de O-MMT katkılı nanokompozit lifler daha fazla kristallik sergilemiştir. Liflerin termal stabilitesine bakıldığında; TGA testi sonuçlarına göre, PA polimerine eklenen killer termal stabiliteyi arttırmıştır. Killer kıyaslandığında O-MMT kili MMT kiline oranla termal dayanımı daha fazla değerde bulunmuştur. Bunun sebebi olarak; PA6 nano liflerinin termal stabilitesinin, silikat tabakaları yüklemesi ile artmaktadır. Kıyaslama yapılacak olursa; O-MMT ile hazırlanan PA6 kompozit lifler, MMT ile hazırlanmış

olan PA 6 kompozit liflerinden daha homojen dağılım göstermesi sebebiyle termal stabilitesi de daha iyi sonuç sergilemektedir (Li, Gao et al., 2010).

Sonuç olarak, her iki nanokompozit lif türünün de saf poliamid liflerinden daha iyi kristallik ve termal özellikler sergilediği bulunmuştur. Ek olarak, organo montmorillonit yapıları nanokompozit liflerin, montmorillonit liflerinden daha üstün kristal ve termal özellikler gösterdiği rapor edilmiştir (Li, Gao et al., 2010).

## 2.5 Halloysit Kili

Halloysit bir kildir (Grim, 1968). Killer genellikle çok ince taneli alüminyum hidrosilikat esaslı mineral yapılarına denilmektedir (Akıncı, 1968). Killer genelde çeşitli kayaçların çözünmesinden veya değişmesinden meydana gelen doğal malzemelerdir. Halloysit ilk kez 1826 yılında Berthier tarafından rapor edilmiştir. Bu doğal kil, bu malzemeyi Belçika'da keşfeden Omalius d'Halloy'a ithafen 'Halloysite' (Halloysit) olarak adlandırılmaktadır. Amerika, Brezilya, Çin, Fransa, Güney Kore, Japonya ve Türkiye gibi ülkelerdeki maden yataklarından elde edilmektedir. Türkiye'de Kuzeybatı Anadolu'da Balıkesir-Çanakkale bölgelerindeki madenlerden yıllık birkaç bin ton civarında üretimi yapılmaktadır (Saklar, Ergün et al. Mart 2012). Oktahedral  $Al_2O_2(OH)_4$  ve tetrahedral  $Si_2O_5$  tabakaları arasında su barındırmaktadır. Bu sebeple kaolinden farklılaşmaktadır. Halloysit çeşitli formlarda (tüp, küresel gibi) bulunmaktadır (Joussein, Petit et al., 2005, Ghebaur, Garea et al., 2012, Yuan, Thill et al., 2016, Üner, 2017). Farklı şekillerdeki halosit TEM görüntüleri Şekil 2.54'de verilmektedir (Joussein, Petit et al., 2005).



**Şekil 2.55 :** Çeşitli halloysit örneklerinin TEM görüntüsü. (a) yuvarlak, (b) kısa çubuk ve (c) uzun çubuk (Joussein, Petit et al., 2005).

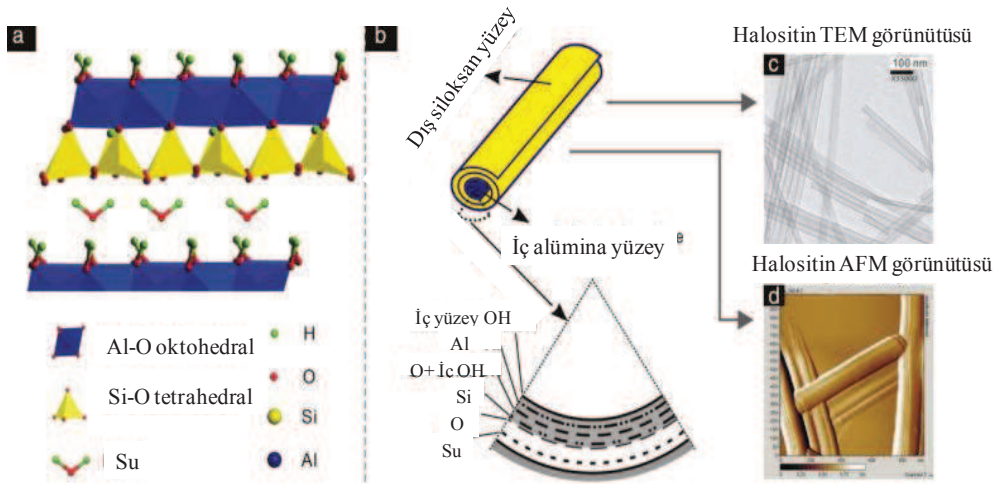
Halloysit kimyasal bileşimi  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$  olan alümina silikat minerallerinin hidrotermal alterasyonu ile oluşan genellikle kaolinitle birlikte bulunan bir kildir (Grim, 1968). Halloysit medikal, seramik, kozmetik, polimer gibi birçok alanda

kullanılabilmektedir (Report 2018). Halloysit ile ilgili genel özellikler Çizelge 2.8'de verilmektedir.

**Çizelge 2.8:** Halloysit kilinin genel bilgileri (MTA, 2019):

| Grup                      | Özellik  |
|---------------------------|--|
| Kimyasal bileşimi         | $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$   |
| Kristal sistemi           | Monoklinik   |
| Sertlik                   | 2-2.5  |
| Özgül ağırlık( $g/cm^3$ ) | 2-2,2  |
| Renk ve şeffaflık         | Renksiz, beyaz, bazen sarımsı, kahverengimsi, kırmızımsı, mavimsi renklerde; şeffaf- yarı şeffaf |
| Parlaklık                 | İnci parıltılı   |

Nano yapılı dolgular polimer kompozit malzemeleri için yüksek yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi ve nispeten düşük maliyet sebepleriyle sıkça tercih edilmektedir. Halloysit nano tüpler (HNT) de bu dolgulardan biridir. Silika, silikat, karbon nano tüp ve grafit gibi dolgular mekanik ve termal özellikler için sıkça kullanılmaktadır. HNT en çok bilinenlerden karbon nano tüpler ile kıyaslandığında daha ucuz ve daha yüksek yüzey alanına sahip bir dolgu malzemesidir (Kamble, Ghag et al. 2012). Karbon nano tüpler kullanıldıkları kompozit ürünlerde hafiflik ve yüksek mekanik özellikler sağladığı için avantajlı sentetik bir üründür. Ancak HNT doğal bir ürün olmasıyla biyouyumlu materyaldir. Bu yönüyle avantajlı bir malzemedir. Aynı zamanda düşük spesifik yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi nedeniyle de tercih edilmektedir. İç ve dış yüzeylerin farklı reaktivitelere sahip olması sayesinde fonksiyonlandırılabilir olması da avantajlarından biri olmaktadır (Joussein, Petit et al., 2005, Ward, Song et al., 2010). HNT'ler farklı boyuta sahip olmaları ile birlikte genellikle çapları 10-150 nm ve boyları 1-15  $\mu m$  arasında olmaktadır. HNT dış ve iç yüzeylerinin şeması Şekil 2.55'te verilmektedir (Yuan, Tan et al., 2015).



**Şekil 2.56 :** (a) Halloysit kimyasal yapısı, (b) halositin iç ve dış yüzey yapısı (c) halositin TEM görüntüsü ve (d) halositin AFM görüntüsü (Yuan, Tan et al., 2015)

### 2.5.1 Halloysit ve polimerlerle yapılan çalışmalar

HNT polimer kompozitlerde mekanik, termal, filtrasyon ve antibakteriyel özellikleri geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır (Lvov, Guo et al., 2016).

#### 2.5.1.1 Halloysitin kompozit ürünlerde mekanik ve termal özelliklerin geliştirilmesine yönelik kullanımı

Çoğu inorganik nanopartiküllere benzer şekilde, HNT, hedeflenen malzemenin yüzeyinde termal olarak kararlı bir tabaka oluşturan polimerler için etkili bir alev geciktirici olarak kullanılabilir. Polimerlere alev geciktiriciler olarak MMT, vermikülit, sepiyolit ve kaolinit gibi diğer doğal killer de eklenmektedir. Yine diğer inorganik nanopartiküllere benzer şekilde yüzey asitliklerinden dolayı ısı salım hızını (HRR) azaltan, koruyucu bir kaplama benzeri polimer tabakasının oluşumunu katalize edebilmektedir. HNT etkileri araştırılırken bugüne kadar Düşük yoğunluklu lineer polietilen (LLDPE) (Jia, Luo et al., 2009), polipropilen (PP) (Du, Guo et al., 2006), polibütilen teraftalat (PBT) (Huang, Jia et al., 2008), akrilonitril bütadien stiren (ABS) (Attia, Hassan et al., 2014) ve polieter sülfon (PES) (Lecouvet, Sclavons et al., 2013) polimer matrisleri hazırlanan kompozit ürünlerle karşılanmaktadır. Bu çalışmalarda alev geciktirici özelliği ile yanıcılığın önemli ölçülerde azaldığı görülmektedir. HNT'ler, polimerlerin termal kararlılığını üç nedenden ötürü artırabilmektedir (Liu, Jia et al., 2014):

- İlk olarak, HNT'ler polimerlerden çok daha yüksek bir termal stabiliteye sahiptir (HNT'ler yaklaşık 400 °C de bozulmaya başlar) ve bu nedenle, HNT'lerin eklenmesi, polimerlerin termal direncini arttırmaktadır.
- İkincisi, homojen şekilde dağılım gösteren HNT'ler, hem kütle hem de ısı taşınımına karşı bir bariyer etkisi uygulayarak nanokompozitlerin termal stabilitesini geliştirmektedir.
- Üçüncüsü, polimer zincirleri ve bozunma ürünleri HNT'lerin lümenlerine girerek kütle taşınımını geciktirebilir ve termal kararlılığı önemli ölçüde iyileştirebilmektedir.

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise termal özelliklerin iyileşmesinin yanında polimerin kuvvetinin, modülünün, sertliğinin ve darbe dayanımının arttırdığı görülmektedir. Polimerdeki mekanik özelliklerin iyileşmesi uygulanan dış yükün, polimer matrisinden HNT'ye aktarılması ile sağlanmaktadır. HNT'ler heterojen çekirdeklenmeler oluşturarak polimerin kristallliği üzerinde de etkili sağlayarak sertliğini, darbe dayanımını etkilemektedir (Liu, Jia et al., 2014).

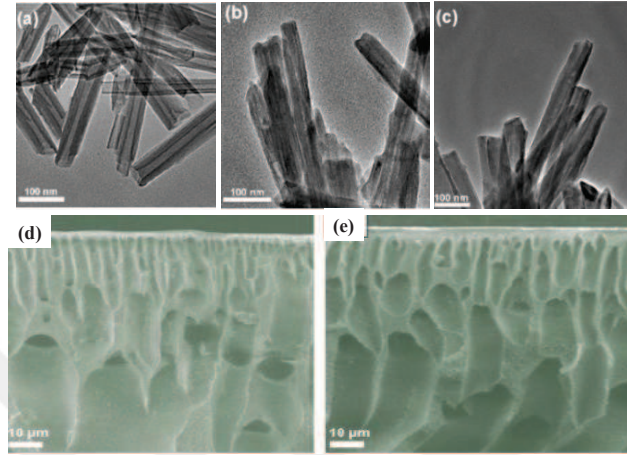
### **2.5.1.2 Halloysitin membranlarda kullanımı**

HNT hidrofilik, ucuz, toksik olmayan, çevreye zarar vermeyen, biyouyumlu ürün olması sebebiyle birçok alanda kullanılabildiği gibi membranlarda en aktif ayırma uygulaması olan ultrafiltrasyonlarda da kullanılabilmektedir. Ultrafiltrasyon, su arıtma, gıda işleme, ilaç endüstrisi alanlarında kullanılmaktadır. Polimer malzemelerin hidrofobik yapıları özellikle su arıtımında organik kirlenmeye sebep olmakla bu durum için bazı katkıların katılmasını gerektirmektedir. HNT çeşitli antibakteriyel maddelerin hidrofilik taşıyıcıları olarak kullanılabilmekte ve sonrasında etkili antibakteriyel aktiviteler için membran matrisine eklenebilmektedir (Lvov, Guo et al., 2016).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı ultrafiltrasyon membran çalışması halloysitin antibakteriyel kullanımı için bir örnek teşkil etmektedir. Polimer olarak membranlarda sıkça kullanılan polietersülfon (PES) malzemesi ve antibakteriyel katkı halloysit kullanılmaktadır. Bu çalışmada halloysitin fonksiyonlanabilir olmasından faydalanılarak silanlanmış halloysit nanotüplere modifiye edilmektedir. Bu modifiye haldeki HNT, PES çözeltisine eklenmektedir. Membran faz ayırma



yöntemi ile hazırlanmaktadır. Sonuç olarak bakır iyonu içeren HNT eklenmesi ile membranın hidrofiliği iyileştirmektedir. Ayrıca HNT'nin boşluklu yapısı membrandaki por sayısını arttırmakta ve suyun daha iyi şekilde saflaştırılmasını sağlamaktadır. Şekil 2.56'da HNT'lere ait TEM ve membranlara ait SEM görüntüleri verilmektedir. Membran üzerinde biriken bakteri analizinde önemli ölçüde azalma olduğu görülmektedir (Chen, Zhang et al., 2012).

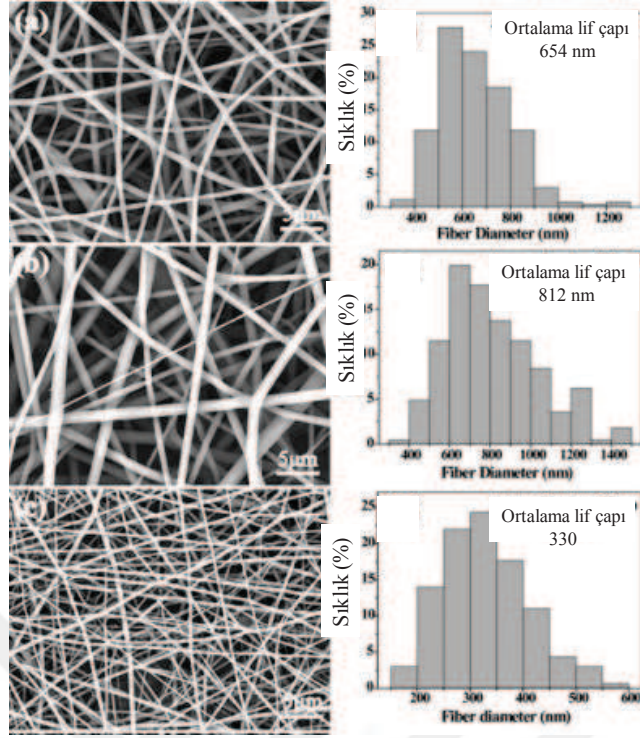


**Şekil 2.57 :** Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait (a) HNT, (b) silanlanmış HNT ve (c) bakır iyonlu HNT TEM görüntüleri (d) saf PES membranın (e) ise bakır iyonlu membranın SEM görüntüleri

### 2.5.1.3 Halloysitin nano lif üretiminde kullanımı

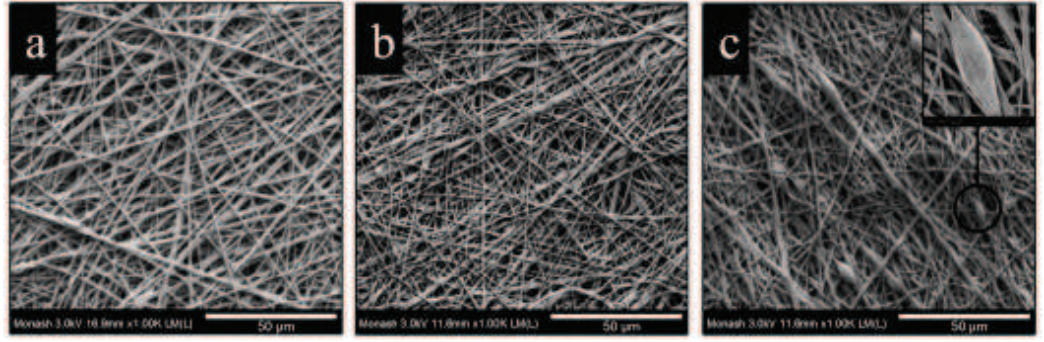
Teze konu olan nano lif elde etme yöntemlerinden elektroğirme yönteminde halloysitin kullanımı incelendiğinde karşımıza sınırlı sayıda çalışma çıkmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan polimer örneklerine bakıldığında polilaktik asit/glikolik asit, poliakrilonitril ve polilaktik asit, poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) polimerleri verilebilmektedir.

Qi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polimer olarak polilaktik asit/ glikolik asit (PLGA) kullanılmaktadır. Çözeltiden elektroğirme yapılmaktadır. Polimer konsantrasyonu %25 olarak belirlenmiştir. HNT konsantrasyonu ağırlıkça %1 oranında kullanılmaktadır. Elde edilen nanolifler düzgün morfoloji de ancak HNT'ye bağlı olarak artan lif çapları SEM sonuçlarında görülmektedir. Çalışmaya ait SEM sonuçları Şekil 2.57'da verilmektedir. HNT ilavesi ile porozitede önemli ölçüde değişiklik görülmemesine karşılık mekanik özelliklerde önemli ölçüde iyileşme gözlemlenmiştir (Qi, Guo et al., 2010).



**Şekil 2.58 :** Qi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait SEM görüntüleri ((a-c) artan halloysit konsantrasyonları içerir) (Qi, Guo et al., 2010).

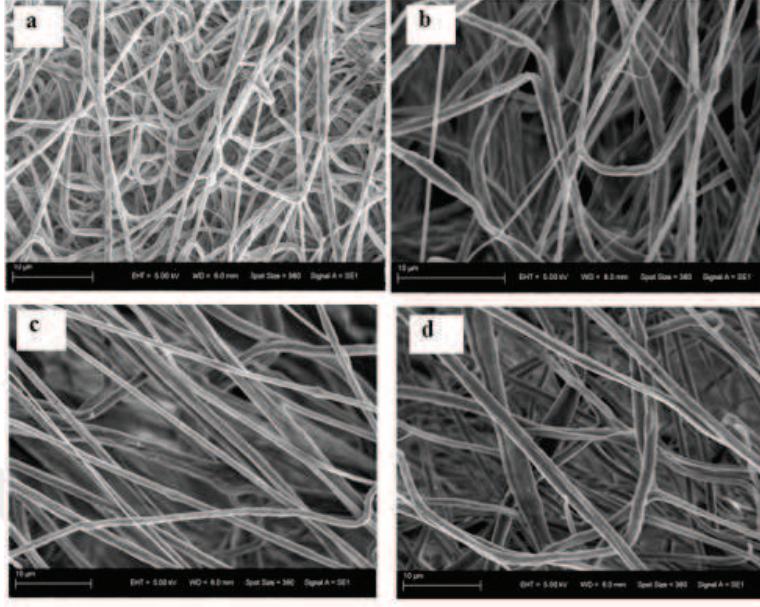
Makaremi ve arkadaşları da halloysit ile kompozit nano liflerlerden membran elde etmektedirler. Bu çalışmada polimer olarak PAN belirlenmektedir. PAN'nın çözeltideki konsantrasyon değeri %8 iken Halloysitin %1-3 olarak belirlenmektedir. Elde edilen lif morfolojileri düzgün olmakla birlikte artan HNT konsantrasyonları ile topaklanmış HNT'ler lif yapıları da görülmektedir. Şekil 2.58 (c)'de bu durum açıkça görülmektedir. Aynı zamanda HNT konsantrasyonundaki artış le lif çapı artmaktadır. Elde edilen liflere yapılan BET analiz ile HNT konsantrasyonundaki artış ile yüzey alanında artış olduğu görülmektedir. Çekme testi sonuçları incelendiğinde; kopma mukavemetinde artış gözlemlenmektedir. Bunun sebebi olarak halloysit tüplerinin liflerin boylamı boyunca yönlenmiş olabileceğinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Ancak artan HNT konsantrasyonu ile mekanik özelliğin düştüğü belirtilmiştir. Bu durumun açıklaması olarak elde edilen kompozit üründeki bağlayıcı olan polimer matris oranının azalmış olması olarak belirtilmiştir. Diğer yandan artan HNT konsantrasyonu ile elastik modül değerleri de kopma kuvvetleri ile aynı şekilde artmaktadır. En yüksek konsantrasyondaki HNT değerinde ise elastik modül azalmaktadır (Makaremi, De Silva et al., 2015).



**Şekil 2.59 :** Makaremi ve arkadaşlarının çalışmalarına ait SEM görüntüleri ((a-c) artan HNT konsantrasyonu içermektedir.) (Makaremi, De Silva et al., 2015)

Haroosh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polilaktik asit (PLA) poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), PLA:PCL polimerleri kullanılmaktadır. Farklı polimer konsantrasyonları ve HNT oranları kullanılmaktadır. Hem HNT hem de 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) ile modifiye edilmiş HNT ile çözeltiler oluşturulmuştur. Artan polimer konsantrasyonu viskoziteyi arttırmakla birlikte lif çapını da arttırmaktadır. Yapılan elektroçürme sonucunda oluşan kompozit nano lifler incelendiğinde HNT'lerin çözelti viskozitesini arttırdığı, artan HNT'lerin konsantrasyonu ile lif çapının arttığı belirtilmektedir. Şekil 2.59'da elde edilen liflere ait SEM görüntüsü verilmektedir. Ayrıca TEM görüntülerine bakılarak HNT'lerin düzensiz ve rastgele bir dağılım gösterdiği ve topaklanma gösterdiği belirtilmiştir. Ancak HNT-ASP kompozitlerin HNT kompozitlerden daha iyi dağılım gösterdiği ifade edilmektedir. Bunun sebebi olarak ASP'nin HNT yüzeyinde bulunması sebebiyle HNT'nin topaklanmasını azalttığı yönünde yorumlanmaktadır. Yine HNT-ASP'nin HNT'ye oranla PLA:PCL çözeltisi ile daha iyi etkileşim kurduğu belirtilmektedir. Ayrıca yapılan XRD ölçümü ile PLA'nın daha amorf bir malzeme olması sebebiyle PCL'nin kristallikliğini azalttığı belirtilmektedir. Elde edilen HNT-ASP ve HNT kompozitlerinin TEM analizlerinin sonuçlarını destekler şekilde veriler elde edilmiştir. HNT'nin yapıya katılması ile kristallikliğini azalttığı görülmüştür. Bunu sebebi olarak HNT'nin polimer hareketliliğini kısıtlaması sonucu polimer zincirlerinin düzenlenmesini engellemiş olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. HNT'nin termal özellikler üzerine etkileri incelendiğinde yapılan DSC analizi ile PCL'nin Tg'si, PLA'nın Tc (kristallenme sıcaklığı) üstünde azalma etkisi oluşturduğu belirtilmiştir. Bu durum HNT'nin çekirdeklenme noktaları oluşturması ile açıklanmıştır. Her durumda HNT-ASP bazlı kompozit liflerin XRD ve DSC analizlerine bakıldığında HNT bazlı kompozit

liflerden daha iyi olduğu belirtilmiştir. Kısmen daha iyi kristallik ve kristallenme sıcaklığındaki düşüş daha az şekilde görülmüştür. Bunun sebebi HNT-ASP'nin HNT'den polimer matrisinde daha homojen dağılım sergileyebiliyor olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Haroosh, Dong et al., 2013).



**Şekil 2.60** : Haroosh ve arkadaşlarının çalışmasından elde edilen SEM görüntüleri ((a-d) artan değerde HNT konsantrasyonu içerir) (Haroosh, Dong et al., 2013)

### **3.MATERYAL VE METOD**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasallar**

Poliamid 6,6 (PA6,6) granülleri EMAŞ'tan temin edilmiştir. Formik asit (% 99) Merck'ten satın alınmıştır. Halloysit ise ESAN Eczacıbaşı'ndan temin edilmiştir. Halloysitin tane boyutu 100 nm altında olup bileşenleri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> min. % 35, SiO<sub>2</sub> min. %46, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> max. % 0.7 ve SO<sub>3</sub> max. % 1.2 değerlerinde bulunmaktadır. Polyamidler ve halosit nanotüpleri nem tutucu malzemeler kullanılmadan önce 24 saat boyunca 80 °C'de olduğundan vakumlu bir fırında (Daihan Wisd) kurutulmuştur.

#### **3.2 Yöntemler**

##### **3.2.1 Polimer çözeltisinin hazırlanması**

Bu çalışma için altı farklı çözelti hazırlanmıştır. İlk olarak kurutulmuş PA6,6, ağırlıkça %15 oranında formik asit ile karıştırılarak stok çözelti hazırlanmıştır. Çözelti, kapalı bir sistemde tamamen çözülene kadar oda sıcaklığında laboratuvar tipi manyetik karıştırıcı (Daihan MASH 20 D) kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra stok çözülden farklı karışım şişelerine paylaştırılarak ağırlıkça % 0, 5, 10, 15 ve % 30 oranlarında kurutulmuş halloysit dolgusu, PA6,6 çözeltisiyle karıştırılmıştır. Toplamda beş (5) farklı konsanrasyonda çözelti elde edilmiştir. Tüm çözeltiler, homojen karışım elde edilinceye kadar, gece boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elektroğirme işleminden önce, çözeltiler ultrasonik karıştırıcıda yaklaşık 20 saatlik süre boyunca (Daihan Wisd) homojenleştirilmiştir.

##### **3.2.2 Elektrospinning işlemi**

Tüm çözeltiler temel elektroğirme sisteminde (Inovenso) aynı koşullar altında eğrilmiştir. Polimer çözeltisini beslemek için 12 mL'lik plastik bir şırınga ve iç çapı 1 mm olan bir iğne kullanılmıştır. İşlemi optimize etmek için akış hızı, uygulanan voltaj ve iğne-kolektör mesafesi değiştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar; akış hızı: 1.5 mL/s, uygulanan voltaj: 18 kV, iğne-toplayıcı mesafesi: 15 cm.

### 3.3 Karakterizasyon

Elde edilen nano liflerin morfolojik analizi QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA), bir Seiko, TG/DTA 6300 markalı cihaz kullanılarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Numuneler, azot gazı ortamında 30- 600 °C aralığında, 10 °C/dakika oranındaki bir ısıtma hızında test gerçekleştirilmiştir.

XRD analizi, elde edilen nano lifler küçük açılı X-ışını kırınımı 40 kV ve 200 mA'da çalışan bir Panalytical ZETIUM markalı difraktometre kullanılarak test gerçekleştirilmiştir. Test koşulları  $2\theta=10^\circ-70^\circ$  aralığında olup, tarama hızı 0.02°/sn olarak belirlenmiştir.

Elde edilen nano lifler 10x20 mm boyutlu numuneler dikkatli bir şekilde hazırlanılarak mekanik çekme testi gerçekleştirilmiştir. Mekanik karakterizasyon işlemi Devontrans GPUG/R markalı cihazda 5mm/dk'lık hız ile gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Elektroğirme koşulları

Elektroğirme koşulları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

**Çizelge 4.1:** Elektroğirme koşulları

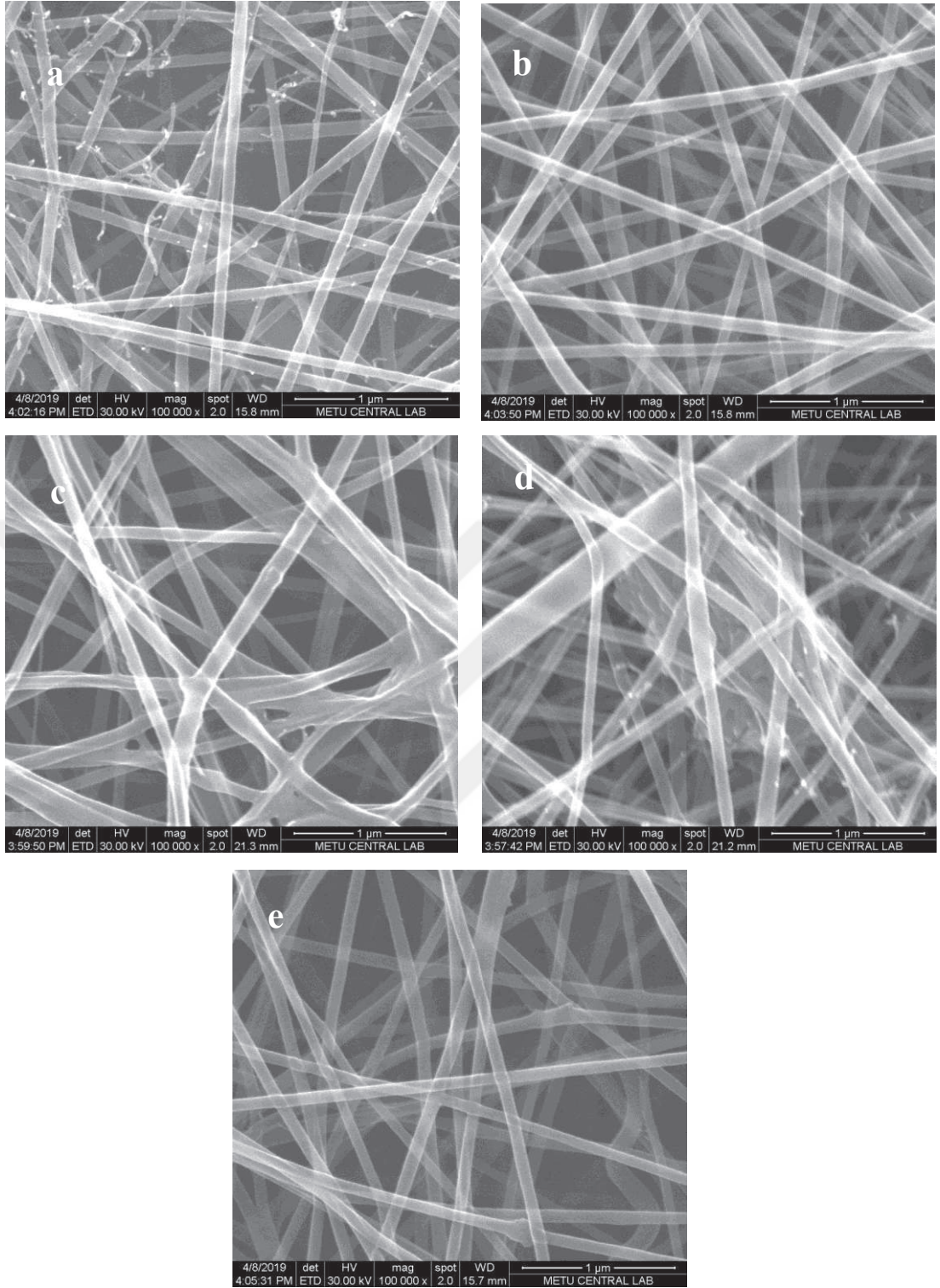
| Örnek numarası | HNT oranı (%) | Voltaj (kV) | Akış hızı (mm/sa) | Mesafe (cm) | Nem (%) | Sıcaklık (°C) |
|----------------|---------------|-------------|-------------------|-------------|---------|---------------|
| 1              | 0             | 18          | 1.5               | 15          | 70-80   | 22-24         |
| 2              | 5             | 18          | 1.5               | 15          | 70-80   | 22-24         |
| 3              | 10            | 18          | 1.5               | 15          | 70-80   | 22-24         |
| 4              | 15            | 18          | 1.5               | 15          | 70-80   | 22-24         |
| 5              | 30            | 18          | 1.5               | 15          | 70-80   | 22-24         |

### 4.2 Lif Özellikleri

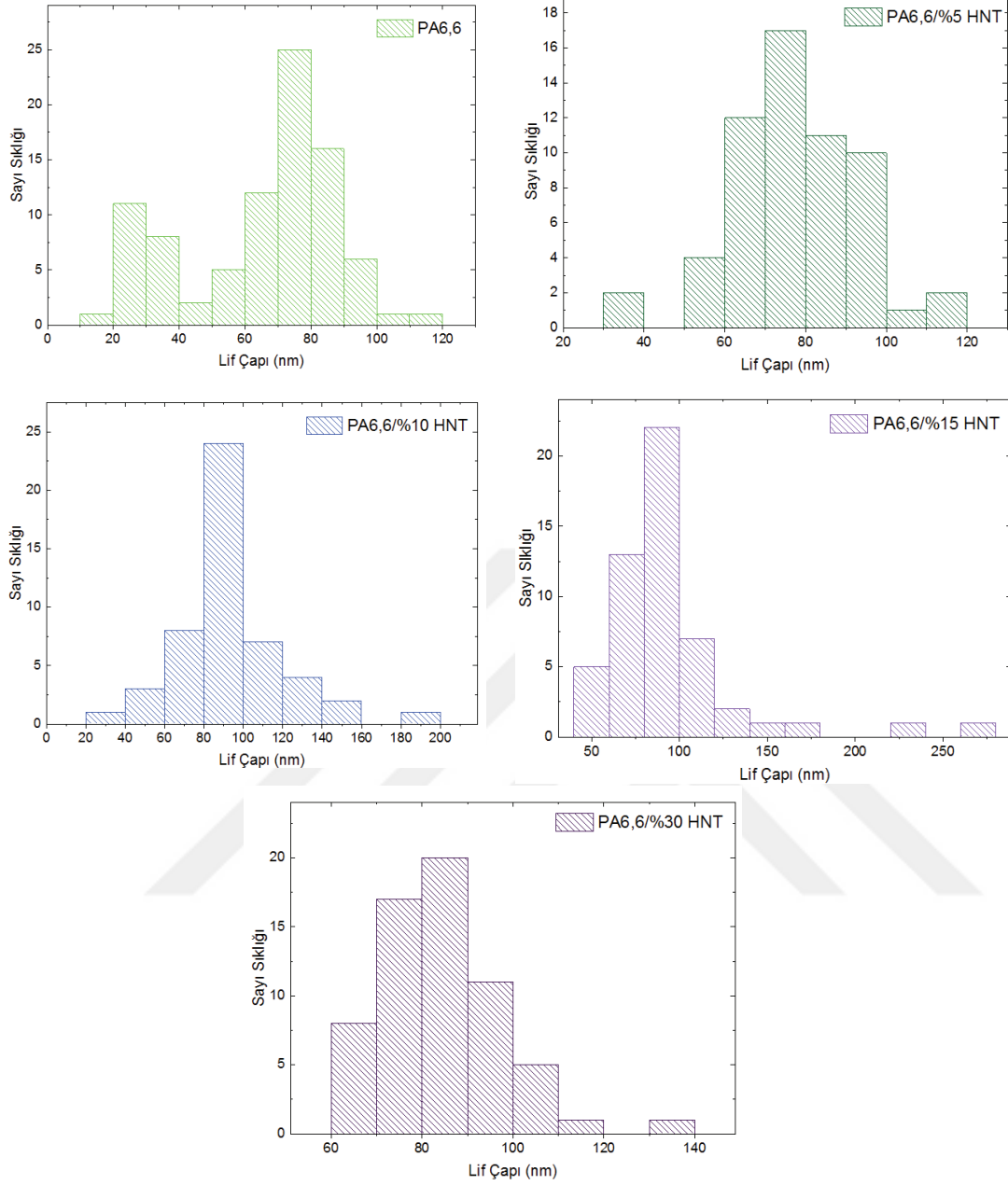
Elde edilen nano liflerin morfolojileri SEM ile belirlenmiş olup görüntüleri Şekil 4.1'de verilmektedir. Nano liflerin lif çaplarının ölçümü en az yüz farklı ölçüm ile ImageJ programı kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre PA6,6 ve PA6,6/HNT kompozitlerinden başarılı şekilde nano lifler üretilmiş ve elde edilen liflerin morfolojileri ve yüzey özellikleri düzgün yapılı olduğu görülmüştür. Özellikle PA6,6 nano lifleri ile PA6,6/%5HNT nanokompozit liflerinin morfolojilerine bakıldığında yapıya HNT katılmasının liflerde meydana gelen ipliklenmelerin olmadığı görülmektedir. PA6,6'daki ipliklenme jet formunun düzgün oluşmamasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu durum katılan HNT'nin çözelti iletkenliğini arttırmış olması sebebiyle ortadan kalkmıştır (Seeramramakrishna, Kazutoshifujihara et al., 2005). PA6,6 ve PA6,6/HNT nano liflerinin ortalama lif çapları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında HNT dolgusunun eklenmesiyle lif çaplarında önemli derecede farklılık görülmeyip genel olarak lif çaplarında artış olduğu tespit edilmiştir. Liflere ait dağılım grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu durumun sebebi olara; proses parametrelerindeki tek değişken HNT oranıdır ve eklenen HNT kolektöre ulaşan

birim kütle miktarının arttırmasını sağlamıştır. Yani lif yapısına katılmasıyla liflerin çap değerleri de artış sergilemiştir. HNT ile yapılan birçok çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir (Chen, Zhang et al. 2012, Makaremi, De Silva et al. 2015). Halloysit kili ile yapılan çalışmalarda topaklanma problemi görülmüş ve yapılan SEM çalışmalarına yansımıştır (Haroosh, Dong et al. 2013, Makaremi, De Silva et al. 2015). Yapılan bu çalışmada da yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında özellikle %15 HNT dolgulu nanokompozit lif görüntüleri incelendiğinde HNT'de topaklanmanın olduğu belirgin şekilde görülmüştür. Ancak elde edilen liflerin genel olarak yapısına bakıldığında HNT'nin yapıya katılması ile topaklara sık bir şekilde rastlanılmamıştır. Bu durumun bir sonucu olarak HNT'nin lif yapısına homojen şekilde dağılmış olabileceği düşünülmektedir. Çünkü HNT PA gibi yapısında hidrojen bağı barındıran polimerlerdeki hidrojen bağ yapısına katılarak yapı içinde daha iyi dağılım sergilemektedir (Yuan, P., A. Thill and F. Bergaya, (2016)).





**Şekil 4.1:** (a)PA6,6 (b)PA6,6/%5HNT (c)PA6,6/%10HNT (d) PA6,6/%15HNT ve (e) PA6,6/%30HNT nano liflerinin SEM görüntüleri



**Şekil 4.2:** (a)PA6,6 (b)PA6,6/%5HNT (c)PA6,6/%10HNT (d) PA6,6/%15HNT ve (e) PA6,6/%30HNT nano liflerinin çap dağılım grafikleri

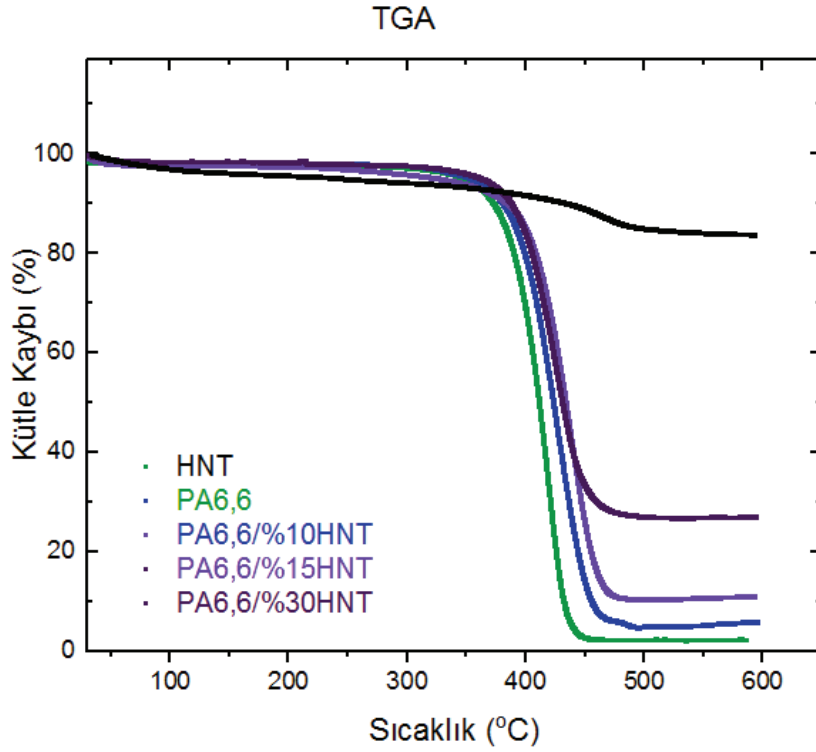
**Çizelge 4.2:** PA6,6 ve PA6,6/HNT nanokompozit liflerin ortalama çap değerleri

| Numune adı   | Ortalama çap (nm) |
|--------------|-------------------|
| PA6,6        | 74                |
| PA6,6/%5HNT  | 75                |
| PA6,6/%10HNT | 78                |
| PA6,6/%15HNT | 78                |
| PA6,6/30HNT  | 80                |

Elde edilen liflerin TGA sonuçları Şekil 4.3'de verilmektedir. Sonuç grafikleri incelendiğinde HNT dolgusunun TGA eğrisi (siyah) incelendiğinde; çok yüksek sıcaklık değerlerine kadar kütle kaybında önemli derecede bir değişimin olmadığı görülmektedir. Ancak artan sıcaklık ile 400°C'den sonra bozunmaya başlamış ve 500 °C üstündeki sıcaklıklarda ani bir düşüş ve kütle de sabit bir değer görülmektedir. Halloysitin termal bozunma sıcaklığı 390°C olarak literatürde yer almaktadır (Yuan, Thill et al., 2016). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar uyumlu şekilde bulunmuştur. PA6,6 nano liflerinin oluşturduğu eğri (yeşil) incelendiğinde 350°C'ye kadar ki ağırlık değişiminde önemli derecede farklılık görülmemektedir. Poliamid 6,6 için termal bozunma sıcaklığı 337-487°C arasında termal bozunmaya uğradığı literatürde mevcuttur (Zhao, Gu et al., 2014). Eklenen HNT dolgusu ile elde edilen nanokompozit liflere bakıldığında HNT'nin PA6,6 polimerinin termal dayanımını arttırdığı görülmüştür. Termal dayanım için Hao ve arkadaşları gibi birçok çalışmada halloysitin termal dayanımı arttırdığına yönelik sonuçlar elde edilmiştir (Ismail, Pasbakhsh et al., 2008, Jia, Luo et al., 2009, Liu, Jia et al., 2014, Hao, Wong et al., 2015). HNT'nin termal dayanımı nasıl arttırdığına yönelik öngörüler yukarıda Bölüm 2.5.1.1'de de açıklandığı üzere; HNT'ler polimerlerden çok daha yüksek bir termal stabiliteye sahip olmaları sebebiyle (HNT'ler yaklaşık 400 °C de bozulmaya başlar) polimerlerin termal direncini arttırmaktadır. Bir başka yaklaşım homojen şekilde dağılım gösteren HNT'lerin kütle ve ısı taşınımına karşı bir bariyer etkisi uygulayarak nanokompozitlerin termal stabilitesini geliştirdiği

düşünülmektedir. Ya da HNT eklenmesi polimer zincirleri ve bozunma ürünlerinin HNT'lerin lümenlerine girerek kütle taşınımını geciktirerek termal kararlılığı önemli ölçüde iyileştirebileceği yönünde yaklaşımlar mevcuttur(Liu, Jia et al., 2014).

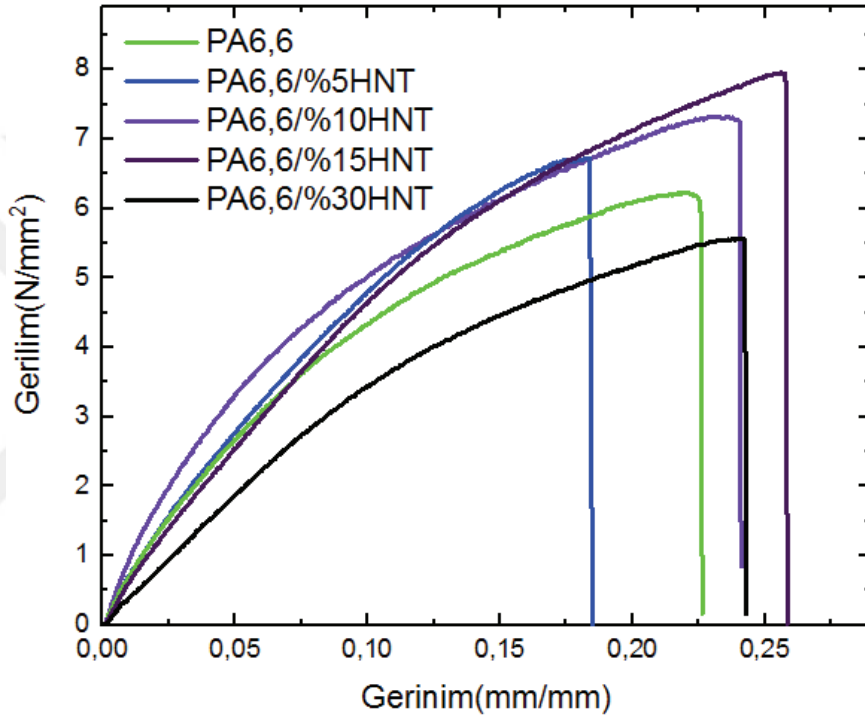
Elde edilen TGA eğrilerine bakıldığında; HNT konsantrasyonu ile PA6,6/%10 HNT (mavi) ani ağırlık kaybının 390°C'de, PA6,6/%30 HNT (bordo) ani ağırlık kaybı 450°C'de görülmektedir. Değerlere bakıldığında yapılan çalışmada HNT'nin PA6,6'nın termal dayanımını arttırdığı görülmektedir.



Şekil 4.3: PA6,6 ve PA6,6/HNT liflerine ait TGA analiz sonuçları

Şekil 4.4'te elde edilen liflere yapılan mekanik çekme testi sonuçları verilmektedir. Grafiklerden elde edilen verilere göre Young modülleri değerleri Çizelge 4.2'de belirtilmektedir. PA6,6 için eklenen HNT dolgusunun mekanik dayanımı üstündeki etkisine bakıldığında; %5 konsantrasyon değerinde HNT eklenmesi Young modülünde önemli derecede bir artışın görülmesine sebep olmamaktadır. PA6,6/%10HNT nanokompozitinde ise Young modülündeki en yüksek değer görülmüştür. Böyle bir artış Qi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da görülmüştür, onlar düşük konsantrasyonda halloysit kullanmıştır (Qi, Guo et al., 2010). HNT'nin %15 konsantrasyon değerindeki nanokompozit liflerinin Young modülleri düşük olsada mekanik dayanımları daha yüksek değerler sergilemiştir. HNT'nin %30 konsantrasyon değerlerindeki Young modüllü de oldukça düşük değerde elde edilmiştir. Benzer şekilde Makaremi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Qi ve

arkadaşlarına göre nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda halloysit ile çalışılmışlardır ve elde edilen verilerde düşük HNT konsantrasyonlarında mekanik dayanım artarken yüksek HNT konsantrasyonda mekanik dayanım ve Young modüllerinde düşme görülmüştür. Bunun sebebi olarak Makaremi ve arkadaşları bağlayıcı konumundaki polimer matris oranının lif yapısında azalmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Makaremi, De Silva et al., 2015). Aynı durum yapılan bu tez çalışması içinde geçerli olmaktadır. Artan halloysit konsantrasyonu ile (%30) mekanik dayanım ve Young modülünde azalma görülmüştür.



Şekil 4.4: Elde edilen nano liflere ait mekanik çekme testi sonuçları

Çizelge 4.3: Nano liflerin Young modülleri değerleri

| Ad            | Young modülü (MPa) |
|---------------|--------------------|
| PA6,6         | 61,25              |
| PA6,6/%5HNT   | 61,64              |
| PA6,6/%10HNT  | 80,62              |
| PA6,6/%15 HNT | 56,08              |
| PA6,6/%30HNT  | 37,39              |



## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada elde edilen nano lifler çözültiden elektroğirme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntemle poliamid 6,6 ve halloysit nano tüp kili kullanılarak nanokompozit lifler başarılı şekilde üretilmiştir. Bu yöntem birçok proses parametresi içeren bir yöntemdir. Parametreler için optimizasyon çalışması yapılmış ve parametrelerden poliamid konsantrasyonu, voltaj değeri ve iğne-kolektör mesafesi sabit değerlerde tutulmuştur. Değişken parametre halloysit konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Elde edilen nano liflerin morfolojik analizleri SEM ile yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında nano liflerin düzgün yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Nano liflerin çaplarına bakıldığında HNT dolgusunun nano liflerin yapısına katılmasıyla lif çapının nispeten arttığı görülmüş ve liflerin yüzey yapılarının düzgün olduğu görülmüştür. Aynı zamanda HNT'nin katılmasıyla poliamidin termal ve mekanik dayanımlarının artırılması hedeflenmiştir ve yapılan TGA ve mekanik çekme testi sonuçlarına göre termal dayanım HNT konsantrasyondaki artış ile artan değerler sergilediği görülmüştür. Ancak mekanik dayanımdaki değişim HNT konsantrasyonuna göre değişiklik göstermektedir.

Sonuç olarak poliamidin mekanik ve termal dayanımının artırılması hedefine %15 HNT konsantrasyonu değerinde ulaşılmıştır. Elde edilen bu nanokompozit liflerin sağladığı birim kütledeki yüksek yüzey alanı, termal ve mekanik dayanım sonuçları değerlendirildiğinde filtre uygulamalarında kullanılabilir bir ürün oluşturacağı düşünülmektedir.





## KAYNAKÇA

- Agarwal, S., J. H. Wendorff and A. Greiner**, 2008: "Use of electrospinning technique for biomedical applications." *Polymer* 49(26): 5603-5621.
- Akıncı, Ö.** (1968). "Seramik killeri ve jeolojisi." *Maden Tetkik ve Arama Dergisi* 71(71).
- Al-Rawashdeh, N. A., M. L. Sandrock, C. J. Seugling and C. A. Foss**, 1998: "Visible region polarization spectroscopic studies of template-synthesized 102(2): 361-371.
- Anantharamaiah, N., S. Verenich and B. Pourdeyhimi**, 2008: "Durable nonwoven fabrics via fracturing bicomponent islands-in-the-sea filaments." *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 3(3): 155892500800300301.
- Aşık, B.** (2012). "Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) Yöntemi İle Nanolif Yapılı Kurşun Oksit Üretimi Ve Karakterizasyonu." İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Attia, N. F., M. A. Hassan, M. A. Nour and K. E. Geckeler**, 2014: "Flame-retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the Polymer International 63(7): 1168-1173.
- Blondel, A., J. P. Meier, B. Doudin and J. P. Ansermet**, 1994: "Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers." *Applied Physics Letters* 65(23): 3019-3021.
- Brame, J. and C. Griggs**, 2016: Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Standard Operating Procedure Series: SOP-C, US Army Engineer Research and Development Center-Environmental Laboratory ....
- Bui, N.-N. and J. R. McCutcheon**, 2016: "Nanoparticle-embedded nanofibers in highly permselective thin-film nanocomposite membranes for forward osmosis." *Journal of Membrane Science* 518: 338-346.
- Casper, C. L., J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase and J. F. Rabolt (2004). "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process." *Macromolecules* 37(2): 573-578.
- Cavaliere, S., S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones and J. Rozière**, 2011: "Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices." *Energy & Environmental Science* 4(12): 4761-4785.
- Che, G., B. Lakshmi, C. Martin, E. Fisher and R. S. Ruoff (1998). "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method." *Chemistry of Materials* 10(1): 260-267.
- Chen, R., J. Liu, Z. Sun and D. Chen**, 2018: "Functional Nanofibers with Multiscale Structure by Electrospinning." *Nanofabrication* 4(1): 17-31.
- Chen, Y., Y. Zhang, J. Liu, H. Zhang and K. Wang**, 2012: "Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions." *Chemical engineering journal* 210: 298-308.

- Deopura, B., R. Alagirusamy, M. Joshi and B. Gupta**, 2008:. Polyesters and polyamides, Elsevier.
- Di Fabrizio, E., S. Schlücker, J. Wenger, R. Regmi, H. Rigneault, G. Calafiore, M. West, S. Cabrini, M. Fleischer and N. F. Van Hulst**, 2016:. "Roadmap on biosensing and photonics with advanced nano-optical methods." *Journal of Optics* 18(6): 063003.
- Du, M., B. Guo and D. Jia**, 2006:. "Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene)." *European Polymer Journal* 42(6): 1362-1369.
- Egerton, R. F.**, 2005:. *Physical principles of electron microscopy*, Springer.  
Engström, J. and B. Hagström (2009). "Centrifugal spinning of nanofiber webs: A parameter study of a novel spinning process." *Nordic Textile Journal*.
- Fedorova, N. and B. Pourdeyhimi**, 2007:. "High strength nylon micro-and nanofiber based nonwovens via spunbonding." *Journal of applied polymer science* 104(5): 3434-3442.
- Formenti, S., R. Castagna, R. Momentè, C. Bertarelli and F. Briatico-Vangosa**, 2016:. "The relevance of extensional rheology on electrospinning: the polyamide/iron chloride case." *European Polymer Journal* 75: 46-55.  
Fukuhara, K., T. Yamada and A. Suzuki (2012). "Characterization of Fluoropolymer Nanofiber Sheets Fabricated by CO<sub>2</sub> Laser Drawing without Solvents." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(30): 10117-10123.
- Gedanken, A.**, 200:. "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials." *Ultrasonics sonochemistry* 11(2): 47-55.
- Ghebaur, A., S. A. Garea and H. Iovu**, 2012:. "New polymer–halloysite hybrid materials—potential controlled drug release system." *International journal of pharmaceutics* 436(1-2): 568-573.
- Gilman, J. W.**, 1999:. "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites." *Applied clay science* 15(1-2): 31-49.  
Goldstein, J. I., D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott and D. C. Joy (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer.
- Gopal, R., S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna and T. Matsuura**, 2006: "Electrospun nanofibrous filtration membrane." *Journal of Membrane Science* 281(1-2): 581-586.
- Goswami, P. P., H. A. Choudhury, S. Chakma and V. S. Moholkar**, 2013: "Sonochemical synthesis of cobalt ferrite nanoparticles." *International Journal of Chemical Engineering* 2013.
- Grim, R. E.**, 1968:. "Clay Mineralogy McGraw-Hill." New York: 206.
- Hao, A., I. Wong, H. Wu, B. Lisco, B. Ong, A. Sallean, S. Butler, M. Londa and J. H. Koo**, 2015:. "Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites." *Journal of materials science* 50(1): 157-167.
- Haroosh, H. J., Y. Dong, D. S. Chaudhary, G. D. Ingram and S.-i. Yusa**, 2013: "Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nanotubes (HNT)." *Applied Physics A* 110(2): 433-442.
- Heikkilä, P. and A. Harlin**, 2008: "Parameter study of electrospinning of polyamide-6." *European Polymer Journal* 44(10): 3067-3079.

- Huang, C., S. Chen, C. Lai, D. H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye and H. Hou (2006). "Electrospun polymer nanofibres with small diameters." *Nanotechnology* 17(6): 1558.
- Huang, J., S. Virji, B. H. Weiller and R. B. Kaner**, 2003:. "Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors." *Journal of the American Chemical Society* 125(2): 314-315.
- Huang, Y., N. Bu, Y. Duan, Y. Pan, H. Liu, Z. Yin and Y. Xiong**, 2013: "Electrohydrodynamic direct-writing." *Nanoscale* 5(24): 12007-12017.
- Huang, Z.-F., Z.-X. Jia, B.-C. Guo And D.-M. Jia (2008). "Structure and Property of PBT/Halloysite Nano-tube Composite [J]." *China Plastics Industry* 5.
- Inkson, B.**, 2016:. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier: 17-43.
- Ismail, H., P. Pasbakhsh, M. A. Fauzi and A. A. Bakar** ,2008:. "Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites." *Polymer Testing* 27(7): 841-850.
- J.Peacock, A. and A. Calhoun**, 2006:. *Polymer Chemistry Properties and Applications*, Hanser Publications.
- Jahangiri, S.**, 2013:. "Elektro Lif Çekim Parametrelerinin Poliüretan Nanolif Çapı Ve Lif Morfolojisi Üzerine Etkisinin İncelenmesi." İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi.
- Ji, L., Y. Yao, O. Toprakci, Z. Lin, Y. Liang, Q. Shi, A. J. Medford, C. R. Millns and X. Zhang**, 2010:. "Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 195(7): 2050-2056.
- Jia, Z., Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du and D. Jia**, 2009:. "Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 48(6): 607-613.
- Johnson, D., N. Hilal and W. R. Bowen**, 2009:. *Basic principles of atomic force microscopy. Atomic force microscopy in process engineering*, Elsevier Ltd.: 1-30.
- Joussein, E., S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi and B. Delvaux**, 2005:. *Halloysite clay minerals—a review*, De Gruyter.
- Kamble, R., M. Ghag, S. Gaikwad and B. K. Panda**, 2012:. "Halloysite Nanotubes and Applications: A Review." *Journal of Advanced Scientific Research* 3(2).
- Kamiyama, M., T. Soeda, S. Nagajima and K. Tanaka**, 2012:. "Development and application of high-strength polyester nanofibers." *Polymer Journal* 44: 987.
- Karger-Kocsis, J.**, 2009:. "Thermal Analysis of polymers: fundamentals and applications." *Macromolecular Chemistry and Physics* 210(19): 1661-1661.
- Khatri, M., F. Ahmed, A. W. Jatoi, R. B. Mahar, Z. Khatri and I. S. Kim**, 2016:. "Ultrasonic dyeing of cellulose nanofibers." *Ultrasonics sonochemistry* 31: 350-354.
- Ko, F. and Y. Wan**, 2014:. *Introduction To Nanofiber Materials*. Published in the United States of America by Cambridge University Press. New York.

- Kong, J. and S. Yu**, 2007:. "Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures." *Acta biochimica et biophysica Sinica* 39(8): 549-559.
- Kozanoğlu, G. S.**, 2006:. "Elektrospining Yöntemi İle Nanolif Üretim Teknolojisi." İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kurt, A., Z. Çağlayan And H. S. Bektaş**, 2014:. "Preparation of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites and investigation of some physical properties." *Sigma* 32: 71-80.
- Lecouvet, B., M. Sclavons, S. Bourbigot and C. Bailly**, 2013:. "Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding." *Polymer degradation and stability* 98(10): 1993-2004.
- Li, Q., D. Gao, Q. Wei, M. Ge, W. Liu, L. Wang and K. Hu**, 2010:. "Thermal stability and crystalline of electrospun polyamide 6/organo-montmorillonite nanofibers." *Journal of applied polymer science* 117(3): 1572-1577.
- Liang, D., B. S. Hsiao and B. Chu**, 2007:. "Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications." *Advanced drug delivery reviews* 59(14): 1392-1412.
- Lim, C. T.**, 2017:. "Nanofiber technology: current status and emerging developments." *Progress in Polymer Science* 70: 1-17.
- Liu, M., Z. Jia, D. Jia and C. Zhou**, 2014:. "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite." *Progress in polymer science* 39(8): 1498-1525.
- Liu, Y., X. Zhang, Y. Xia and H. Yang**, 2010:. "Magnetic-field-assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers." *Advanced Materials* 22(22): 2454-2457.
- Long, J., M. Tang, Z. Sun, Y. Liang and J. Hu**, 2018:. "Dust Loading Performance of a Novel Submicro-Fiber Composite Filter Medium for Engine." *Materials* 11(10): 2038.
- Lu, X., H. Mao, D. Chao, W. Zhang and Y. Wei**, 2006:. "Fabrication of polyaniline nanostructures under ultrasonic irradiation: from nanotubes to nanofibers." *Macromolecular Chemistry and Physics* 207(22): 2142-2152.
- Lu, Y., Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee and X. Zhang**, 2013:. "Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process." *European Polymer Journal* 49(12): 3834-3845.
- Luo, J.-J. and I. M. Daniel**, 2003:. "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites." *Composites science and technology* 63(11): 1607-1616.
- Lvov, Y., B. Guo and R. F. Fakhruddin**, 2016:. *Functional polymer composites with nanoclays*, Royal Society of Chemistry.
- Ma, P. X. and R. Zhang**, 1999:. "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix." *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials* 46(1): 60-72.
- Makaremi, M., R. T. De Silva and P. Pasbakhsh**, 2015:. "Electrospun nanofibrous membranes of polyacrylonitrile/halloysite with superior water filtration ability." *The Journal of Physical Chemistry C* 119(14): 7949-7958.
- Mark, J. E.**, 2009:. *Polymer data handbook*, Oxford university press.

- Miao, Y.-E., G.-N. Zhu, H. Hou, Y.-Y. Xia and T. Liu**, 2013:. "Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 226: 82-86.
- Mohapatra, H. S., A. Chatterjee and S. Maity**, 2013:. "Nanotechnology in fibers and textiles." *International Journal of Recent Technology and Engineering* 2(5): 132-138.
- Maden tetkik ve arama müdürlüğü**, (M.t.a.v.g.), Mayıs, 2019:. "<http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/halloysit>."
- Nah, C., S. H. Han, M. H. Lee, J. S. Kim and D. S. Lee**, 2003:. "Characteristics of polyimide ultrafine fibers prepared through electrospinning." *Polymer international* 52(3): 429-432.
- Nayak, R.**, 2017:. *Polypropylene nanofibers: melt electrospinning versus Meltblowing*, Springer.
- Nayak, R., R. Padhye, I. L. Kyratzis, Y. B. Truong and L. Arnold**, 2012:. "Recent advances in nanofibre fabrication techniques." *Textile Research Journal* 82(2): 129-147.
- Nirmala, R., R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. El-Newehy and H. Y. Kim**, 2011:. "Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 83(1): 173-178.
- P.Stevens, M.**, 1998:. "Polymer Chemistry." Oxford.
- Padron, S., R. Patlan, J. Gutierrez, N. Santos, T. Eubanks and K. Lozano**, 2012:. "Production and characterization of hybrid BEH-PPV/PEO conjugated polymer nanofibers by forcespinning™." *Journal of Applied Polymer Science* 125(5): 3610-3616.
- Page, I. B.**, 2000:. *Polyamides As Engeneering Thermoplastics Materials*, Rapra.
- Platt, D. K.**, 2003:. *Engineering and high performance plastics market report: a Rapra market report*, iSmithers Rapra Publishing.
- Qi, R., R. Guo, M. Shen, X. Cao, L. Zhang, J. Xu, J. Yu and X. Shi**, 2010:. "Electrospun poly (lactic-co-glycolic acid)/halloysite nanotube composite nanofibers for drug encapsulation and sustained release." *Journal of materials chemistry* 20(47): 10622-10629.
- R.Nirmala, R. N., Hyung-SubKang, Mohamed H.El-NewehyHak YongKim**, 1 mart 2011:. "Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications." 83(1).
- Report, M. R.**, 2018:. "Halloysite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application, (Medical, Ceramics, Cosmetics, Paints, Cement, Polymers), By Region (APAC, Europe, North America, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2018 - 2025." *Grand view research*: 79.
- Roche, R. and F. Yalcinkaya**, 2018:. "Incorporation of PVDF nanofibre multilayers into functional structure for filtration applications." *Nanomaterials* 8(10): 771.
- Rogalski, J. J., C. W. Bastiaansen and T. Peijs**, 2017:. "Rotary jet spinning review—a potential high yield future for polymer nanofibers." *Nanocomposites* 3(4): 97-121.
- Saçak, D. D. M.**, 1994:. "Lif Kimyası." *A.O.F.F. Döner Sermaye i şletmesi Yayınları* no:18.
- Saklar, S., Ş. L. Ergün and Ö. Y. Gülsoy**, Mart 2012:. "Kuzeybatı Anadolu Halloysit Cevherleri Zenginleştirme Çalışmaları " *Madencilik* 51: 23-33.
- Schönenberger, C., B. Van der Zande, L. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk and U. Staufer, 1997:. "Template

- synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology." *The Journal of Physical Chemistry B* 101(28): 5497-5505.
- SeeramRamakrishna, KazutoshiFujihara, Wee-EongTeo, Teik-ChengLim and ZuweiMa**, 2005:. "AnIntroduction to Electrospinning and Nanofibers." WorldScientificPublishingCo.Pte.Ltd.: 1-18.
- SeeramRamakrishna, e. a.**, 2005:. "AnIntroduction to Electrospinning and Nanofibers." WorldScientificPublishingCo.Pte.Ltd.: 1-18.
- Seventekin, N.** (2003). Kimyasal Lifler, Ege Üniversitesi.
- Širc, J., R. Hobzová, N. Kostina, M. Munzarová, M. Juklícková, M. Lhotka, Š. Kubinová, A. Zajícová and J. Michálek**, 2012:. "Morphological characterization of nanofibers: methods and application in practice." *Journal of Nanomaterials* 2012: 121.
- Smith, B. C.**, 2011:. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC press.
- Smith, E. and G. Dent**, 2019:. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, Wiley.
- Sun, D., C. Chang, S. Li and L. Lin**, 2006:. "Near-field electrospinning." *Nano letters* 6(4): 839-842.
- Supaphol, P., C. Mit-Uppatham and M. Nithitanakul**, 2005:. "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43(24): 3699-3712.
- Süpüren, G., Z. E. Kanat, Ç. Ahmet, T. Kırıcı, T. Gülümser And I. Tarakçioğlu**, 2007:. "Nano Lifler (Bölüm 2)." *Tekstil ve Konfeksiyon* 17(2): 83-89.
- Terrones, H., F. López-Urías, E. Munoz-Sandoval, J. Rodríguez-Manzo, A.
- Zamudio, A. Elías and M. Terrones**, 2006:. "Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications." *Solid state sciences* 8(3-4): 303-320.
- Thompson, C., G. G. Chase, A. Yarin and D. Reneker**, 2007:. "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model." *Polymer* 48(23): 6913-6922.
- Üner, G.**, 2017:. "3-aminopropiltrioksasilan (apts) ile modifiye polimer/halloysit nanotüplerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu." Hacettepe üniversitesi, fen bilimleri enstitüsü, yüksek lisans tezi.
- Van der Schueren, L., T. Mollet, Ö. Ceylan and K. De Clerck**, 2010:. "The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning." *European Polymer Journal* 46(12): 2229-2239.
- Van der Zande, B. M., M. R. Böhmer, L. G. Fokkink and C. Schönenberger**, 2000:. "Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties." *Langmuir* 16(2): 451-458.
- Vazquez, B., H. Vasquez and K. Lozano**, 2012:. "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes by forcespinning™." *Polymer Engineering & Science* 52(10): 2260-2265.
- Vidal, J.-C., E. Garcia-Ruiz and J.-R. Castillo**, 2003:. "Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors." *Microchimica Acta* 143(2-3): 93-111.
- Wang, L., Y.-B. Yan, Q.-Q. Yang, J. Yu and Z.-X. Guo**, 2012:. "Polyamide 66/organoclay nanocomposite fibers prepared by electrospinning." *Journal of Materials Science* 47(4): 1702-1709.

- Wannatong, L., A. Sirivat and P. Supaphol**, 2004:. "Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene." *Polymer International* 53(11): 1851-1859.
- Ward, C. J., S. Song and E. W. Davis**, 2010:. "Controlled release of tetracycline–HCl from halloysite–polymer composite films." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 10(10): 6641-6649.
- Wartewig, S., C. Schorn and P. Bigler**, 2003:. IR and Raman spectroscopy, Wiley Online Library.
- Wei, Q., W. Gao, D. Hou and X. Wang**, 2005:. "Surface modification of polymer nanofibres by plasma treatment." *Applied Surface Science* 245(1-4): 16-20.
- Weitz, R., L. Harnau, S. Rauschenbach, M. Burghard and K. Kern**, 2008:. "Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning." *Nano letters* 8(4): 1187-1191.
- Wendorff, J. H., S. Agarwal and A. Greiner**, 2012:. *Electrospinning: materials, processing, and applications*, John Wiley & Sons.
- Wesołowski, J. and K. Plachta**, 2016:. "The Polyamide Market." *Fibres & Textiles in Eastern Europe*.
- Whitesides, G. M. and B. Grzybowski**, 2002:. "Self-assembly at all scales." *Science* 295(5564): 2418-2421.
- Wunderlich, B.**, 2005:. *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Science & Business Media.
- Xing, X., H. Yu, D. Zhu, J. Zheng, H. Chen, W. Chen and J. Cai**, 2012:. Subwavelength and nanometer diameter optical polymer fibers as building blocks for miniaturized photonics integration. *Optical Communication*, IntechOpen.
- Yuan, P., D. Tan and F. Annabi-Bergaya**, 2015:. "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects." *Applied Clay Science* 112: 75-93.
- Yuan, P., A. Thill and F. Bergaya**, 2016:. *Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and Imogolite*, Elsevier.
- Yue, T.-T., X. Li, X.-X. Wang, X. Yan, M. Yu, J.-W. Ma, Y. Zhou, S. Ramakrishna and Y.-Z. Long**, 2018:. "Electrospinning of carboxymethyl chitosan/polyoxyethylene oxide nanofibers for fruit fresh-keeping." *Nanoscale research letters* 13(1): 239.
- Zelenski, C. M. and P. K. Dorhout**, 1998:. "Template synthesis of near-monodisperse microscale nanofibers and nanotubules of MoS<sub>2</sub>." *Journal of the American Chemical Society* 120(4): 734-742.
- Zhang, D., D. Liu, Q. Ren, Y. Chen and C. Yin**, 2016:. "Fabrication of polyamide-6 fiber of high SO<sub>3</sub>H content surface through electrospinning." *Polymer* 98: 11-19.
- Zhang, G.-Y., B. Guo and J. Chen**, 2006:. "MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ni, Cu, Zn) nanotubes: template synthesis and application in gas sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical* 114(1): 402-409.
- Zhang, L., A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai and H. Fong**, 2014:. "A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications." *Journal of Materials Science* 49(2): 463-480.
- Zhang, Y., J. J. Kim, D. Chen, H. L. Tuller and G. C. Rutledge**, 2014:. "Electrospun polyaniline fibers as highly sensitive room temperature chemiresistive sensors for ammonia and nitrogen dioxide gases." *Advanced Functional Materials* 24(25): 4005-4014.

- Zhao, Q., X. Gu, S. Zhang, M. Dong, P. Jiang and Z. Hu**, 2014:. "Surface modification of polyamide 66 fabric by microwave induced grafting with 2-hydroxyethyl methacrylate." *Surface and Coatings Technology* 240: 197-203.
- Zhou, F. L. and R. H. Gong**, 2008:. "Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns." *Polymer International* 57(6): 837-845.
- Zhu, J., S. Wei, X. Chen, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young and Z. Guo**, 2010:. "Electrospun polyimide nanocomposite fibers reinforced with core-shell Fe-FeO nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C* 114(19): 8844-8850.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Zühal YURTBAŞI

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İzmit/ 28.04.1991

**Adres:** İsmetpaşa Mah. Hakim Sadettin Berki küme evleri (adliye lojmanları) B blok  
D:5 Merkez /YALOVA

**E-Posta:** zuhalyurtbasi@gmail.com

**Lisans:** Polimer Mühendisliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Zühal YURTBAŞI, Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI\*, Ozan TOPRAKÇI, Electrospun Nanocomposite Polyamide Fibers, KOMPEGE 2018-IVth International Composite Material Symposium, 2018, Full Manuscript, p.883-887 (Poster+Full metin)