



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



POLİBENZİMİDAZOL VE
POLİBENZOKSAZOL ESASLI
NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HAVVA DİNÇ GÖL

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Havva DİNÇ GÖL tarafından hazırlanan “Polibenzimidazol ve Polibenzoksazol Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 10/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

Danışman

Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

Üye

Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye

Prof. Ziya Erdem KOÇ

Üye

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

İmza

.....
.....
.....
.....
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
LEE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 15201054 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza



Havva DİNÇ GÖL

Tarih: 10.07.2019

ÖZET

DOKTORA TEZİ

POLİBENZİMİDAZOL VE POLİBENZOKSAZOL ESASLI NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Havva DİNÇ GÖL

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr İlkey ÖZAYTEKİN

2019, 93 Sayfa

Jüri

Doç. Dr İlkey ÖZAYTEKİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Dr. Öğr. Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Bu tez çalışmasında farklı çözücüler ve elektrospin yapabilen farklı hibrit polimerler kullanılarak, polibenzimidazol (PBI) ve polibenzoksazol (PBO) nanofiberlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen nanofiberlerin bazı özellikleri incelenerek en uygun çözücü çifti ve hibrit polimeri seçilmiştir. Elektrospin işleminde kullanılan PBI ve PBO polimerleri, hidroksamoil klorürler [tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür), 4,4'-bis(fenil hidroksamoil klorür)eter] ile aromatik amin [3,3'-diamino benzidin ve 3,3'-dihidroksi benzidin] monomerlerinin polikondenzasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. PBI ve PBO elektrospin çözücüsü DMF, THF ve Ac çözücülerini kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca elektrospin yapılabilen polimerlerden PVP, PS ve PVDF polimerleri de hibrit polimer olarak kullanılmıştır.

Hazırlanan çözücüler ile elde edilen nanofiberlerin, iec ve yüzey temas açısı değerlerine çözücü etkisi incelenmiştir. DMF/Ac çözücü çiftininin 3/1 oranındaki çözücüsüyle hazırlanan PVDF hibrit nanofiberler, en iyi iec ve yüzey temas açısı değerinde bulunmuştur. PBONF3 nanofiberi 143,1°'lik yüzey temas açısına sahip en iyi nanofiber olarak belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi 2,5 mmol/g olarak PBINF2 nanofiberi için bulunmuştur. Çözücü seçiminin SEM analizi fiber çapı üzerinde etkisi incelenmiştir. PBINF ve PBONF hibrit yapılarının fiber çap dağılım grafiklerinden 150-450 nm arasında fiber çap dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. Su tutma kapasiteleri PVP ile hazırlanan nanofiberlerde PVP'nin biyobozunur olmasından dolayı hesaplanamamıştır. PVDF ile hazırlanan nanofiberler %14,7 - %38,46 aralığında su tutmuştur.

FT-IR analizleri ile nanofiberlerin karakterizasyonu belirlenmiştir. Termal dayanımı ve nanofiberlerin kütlece yüzde içeriğini tanımlamak için TGA analizi yapılmıştır. TGA analizlerine göre nanofiberlerin ilk bozunma sıcaklıkları 400-450 °C aralığında tespit edilmiştir. Hacim fraksiyonu ile su

tutma kapasitesi arasındaki ilişki incelenmiştir. PBONF3'ün % 19'luk hacim fraksiyonuna ve % 14,7'lik su tutma kapasitesine sahip en iyi hidrofobik nanofiber olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tüm nanofiberler için ses sönümleme testi yapılmış ve yüksek oranda ses sönümleme özelliklerinin olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada hafif, yüksek iyon değişim kapasiteli, termal dayanımlı, hidrofobik karakterli ve ses sönümleme özelliği olan nanofiber malzemeler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: polibenzimidazol, polibenzoksazol, elektrospin, nanofiber, ses sönümleme



ABSTRACT

Ph.D THESIS

PREPARATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF POLYBENZIMIDAZOLE AND POLYBENZOXAZOLE BASED NANOFIBERS

HAVVA DİNÇ GÖL

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

2019, 93 Pages

Jury
Assoc.Prof. Dr İlkey ÖZAYTEKİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

In this thesis, it is aimed to obtain polybenzimidazole (PBI) and polybenzoxazole (PBO) nanofibers by using different solvents and different hybrid polymers capable of electrospinning. The most suitable solvent pair and hybrid polymer were selected by examining some properties of the obtained nanofibers. The PBI and PBO polymers used in the electrospin treatment are obtained from the polycondensation reaction of hydroxamoyl chlorides [terephthalohydroxamoyl chloride, 4,4'-bis (phenylhydroxamoyl chloride), 4,4'-bis (phenyl hydroxamoyl chloride) ether] with aromatic amine [3,3'-diaminobenzidine and of 3,3'-dihydroxybenzidine] monomers. The PBI and PBO electrospin solutions were prepared using DMF, THF and Ac solvents. In addition, PVP, PS and PVDF polymers which are electrospinnable polymers were used as hybrid polymers.

Solvent effect of nanofibers obtained with the prepared solutions on iec and surface contact angle values were investigated. PVDF hybrid nanofibers prepared with a 3/1 solution of DMF / Ac solvent pair were found to have the best ion and surface contact angle. PBONF3 nanofiber was identified as the best nanofibers with a surface contact angle of 143,1°. The highest ion exchange capacity was found to be 2.5 mmol / g for PBINF2 nanofibers. The effect of solvent selection on SEM fiber diameter was investigated. PBINF and PBONF hybrid structures are found fiber diameter distribution between 150-450 nm from fiber diameter distribution graphs. Water uptake capacities could not be calculated due to the biodegradability of PVP in nanofibers prepared with PVP. Nanofibers prepared with PVDF uptake water in the range of 14.7 % - 38.46 %.

Characterization of nanofibers was determined by FT-IR analysis. TGA analysis was performed to determine the thermal strength and percentage content of the nanofibers by mass. According to TGA

analysis, first decomposition temperatures of nanofibers were determined between 400-450 °C. The relationship between volume fraction and water uptake capacity was investigated. PBONF3 was determined to be the best hydrophobic nanofiber with a volume fraction of 19% and a water uptake capacity of 14.7%. In addition, the sound absorption test was performed for all nanofibers and it was observed that they had high sound absorption properties. As a result, in this study, lightweight, high ion exchange capacity, thermal strength, hydrophobic character and sound damping properties of nanofiber materials were obtained.

Keywords: polybenzimidazole, polybenzoxazole, electrospinning, nanofibers, sound absorption



ÖNSÖZ

Polibenzimidazol ve Polibenzoksazol Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi isimli bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. İlkyay ÖZAYTEKİN yönetiminde yapılarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü' ne doktora tezi olarak sunulmuştur.

Çalışma süresi boyunca benden bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirmemde büyük emeği olan değerli hocam Sn. Doç. Dr. İlkyay ÖZAYTEKİN'e,

Necmettin Erbakan Üniversitesi/Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi /Matematik Ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü/Fizik Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. İmran ORAL'a ses sönümlenme cihaz kullanımı için,

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne, T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı TÜÇEV vakfına,

Doktora bitirme tezim süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili ailem babacığım Hayreddin DİNÇ ve rahmetli anneciğım Hatice DİNÇ'e sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Desteginden dolayı sevgili eşim Gökhan GÖL'e teşekkür ederim.

Havva DİNÇ GÖL
KONYA-2019



Rahmetli Anneme...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Lif Üretimi ve Nanolif Üretim Teknikleri	3
1.1.1. Çizim teknolojisi.....	4
1.1.2. Karbon nanotüpler	5
1.1.3. Nanofiber dizileri ve elektronik olarak iletken polimer nanoyapılarının sentezi	7
1.1.4. Nano-gözenekli nanofiberler üretmek için termal olarak indüklenen faz ayırma yöntemi (TIPS)	9
1.1.5. Elektrosin yöntemleri.....	10
1.1.6. Elektrosin işleminde taylor konisi ve önemi.....	19
1.2. Nanofiberlerin Kullanım Alanları.....	20
1.3. Polibenzoksazol ve Polibenzimidazol Fiberler.....	22
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal	36
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Elektrosin tekniği	38
3.2.2. Elektrosin işleminin için PBI çözeltilerinin hazırlanması	40
3.2.3. Elektrosin işleminin için PBO çözeltilerinin hazırlanması.....	41
3.3. İyon Değişim Kapasitesi (IEC).....	41
3.4. Ses Sönümlenme Ölçümü	42
3.5. Su Tutma Analizi	44
3.6. Fiberlerin Yoğunluk Ölçümünün Yapılması Tekniği	44
3.7. Nanofiber Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar	45
3.7.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu).....	45
3.7.2. FT-IR	45
3.7.3. TGA	46
3.7.4. AFM (Atomik kuvvet mikroskopu).....	46
3.7.5. Temas açısı ölçüm cihazı.....	47
3.7.6. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	49
4.1. SEM, Yüzey Temas Açısı ve IEC Analizleri	49
4.1.1 PBI hibrit fiberlerine çözücü etkilerinin araştırılması, SEM, Yüzey Temas Açısı ve IEC analizleri sonuçları	49

4.2. Su Tutma Analizleri.....	58
4.3. IEC Analizleri.....	61
4.4. FT-IR Analizleri.....	63
4.5. TGA Analizleri.....	66
4.6. SEM, Yüzey temas açısı, AFM Analizleri ve Su tutma kapasitesi.....	70
4.7. Ses Sönümleme Testi.....	75
5. SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR.....	81
7. EKLER.....	87
7.1. FT-IR Sonuçları.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	92



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	: Mikro
nm	: Nanometre
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
W_0	: Kuru numune kütlesi
W_t	: Su tutmuş numune kütlesi
S	: Simens

Kısaltmalar

Al	: Alüminyum
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ac	: Aseton
B	: Manyetik alan indüksiyonunun değeri
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad
cm	: Santimetre
DMF	: Dimetilformamid
DMAc	: Dimetilasetamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
g	: Gram
H	: Hidrojen
H_2O	: Su
IDT	: İlk Bozunma Sıcaklığı
I	: İletkenin içinde kayan akım
IEC	: İyon Değişim Kapasitesi
kV	: Kilo Volt
L	: İletken uzunluğudur
N	: Azot
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
O	: Oksijen
PBI	: Polibenzimidazol
PBO	: Polibenzoksazol
PVDF	: Polivinilidin Florür
PVP	: Polivinilpirolidon
PS	: Polistiren
PBI1	: Poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzimidazol)]
PBI2	: Poli [2,2'- (p,p'-difenileter) -5,5'-bis (benzimidazol)]
PBI3	: Poli [2,2'- (p,p'-difenilen) -5,5'-bis (benzimidazol)]
PBO1	: Poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzoksazol)]
PBO2	: Poli [2,2'- (p,p'-difenileter) -5,5'-bis (benzoksazol)]
PBO3	: Poli [2,2'- (p,p'-difenilen) -5,5'-bis (benzoksazol)]
PBINF	: Polibenzimidazol nanofiber
PBONF	: Polibenzoksazol nanofiber
PSf-ImOH	: Polisülfon ile fonksiyonlaştırılmış imidazolyum
Ra	: Aritmetik ortalama sapma

RMS	: Aritmetik ortalama sapmaların karakökü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDT	: Son Bozunma Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TIPS	: Termal İndüklenmiş Faz Ayırma



1. GİRİŞ

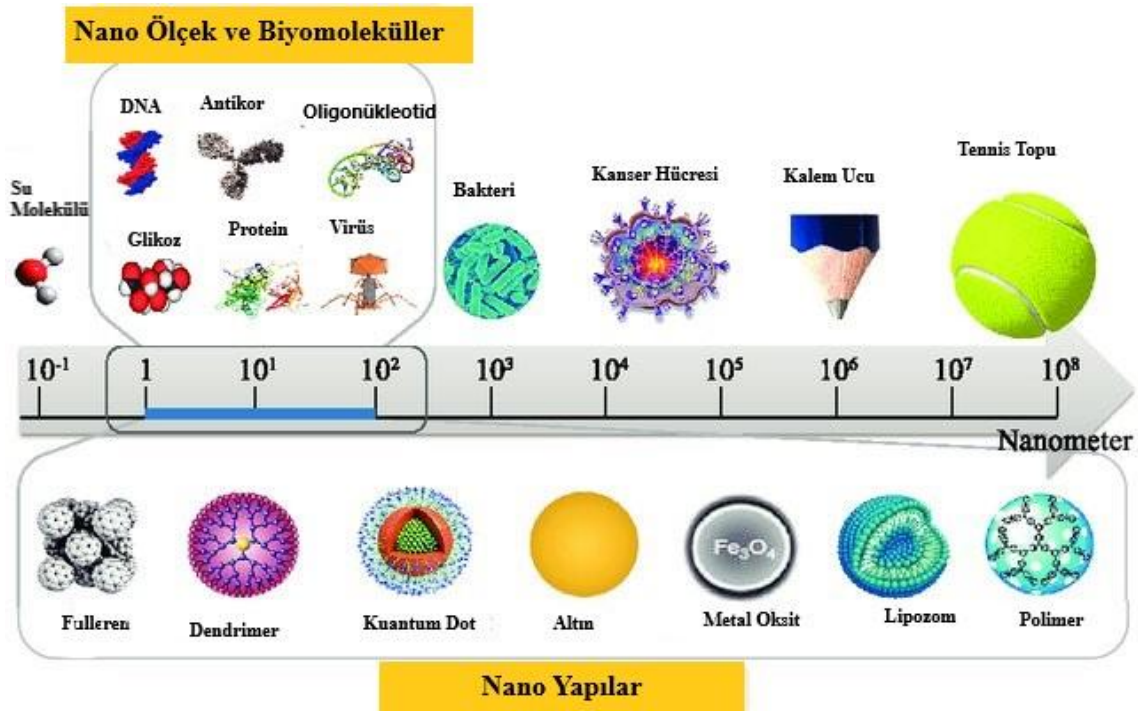
Nanometre kavramı ilk kez 1925 yılında Richard Zsigmondy tarafından önerilmiş ve kimya dalında Nobel ödülü kazanmıştır. Parçacık büyüklüğünü karakterize etmek için açıkça nanometre terimini kullanmış ve mikroskop kullanarak altın kolloidleri gibi parçacıkların boyutunu ölçen ilk kişi olmuştur (Hulla ve ark., 2015).

Modern nanoteknoloji, fizik alanında 1965 Nobel Ödülü sahibi Richard Feynman'ın 1959'daki Caltech'teki Amerikan Fiziksel Toplum toplantısı sırasında, atomik seviyede madde kavramını tanıttığı (There's Plenty of Room at the Bottom) "Dipte Bol Oda Var" konulu bir sunum yapmıştır. Bu yeni fikir, yeni düşünme biçimlerini ortaya çıkarmış ve Feynman'ın hipotezleri o zamandan beri günümüze kadar doğrulanmıştır. Bu sebeplerden dolayı modern nanoteknolojinin babası olarak kabul edilmektedir. Feynman'ın sunumundan yaklaşık 15 yıl sonra, bir Japon bilim adamı Norio Taniguchi, bir nanometre sırasındaki yarı iletken işlemleri tanımlamak için "nanoteknoloji" terimini ilk kullanan kişi olmuştur. Nanoteknolojinin, malzemelerin atom veya bir molekülünün tek tek işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyonundan oluştuğunu savunmuştur (Hulla ve ark., 2015).

1980'lerde Kroto, Smalley ve Curl fulleren'leri keşfetmiştir. Massachusetts Institute of Technology'den (MIT) Eric Drexler, Feynman'ın "Dipte Bol Oda Var" ve Taniguchi'nin nanoteknoloji terimindeki fikirlerini kullandığında 1986 tarihli "Yaratılış Motorları: "Nanoteknolojinin Gelecek Dönemi" kitabını yayınlamıştır. Drexler, karmaşıklık öğelerinin bir kopyasını oluşturabilecek nano ölçekli "montajcı" fikrini önermiştir. Drexler'in nanoteknoloji vizyonu genellikle "moleküler nanoteknoloji" olarak adlandırılmaktadır. Nanoteknoloji bilimi, bir diğer Japon bilim insanı olan Iijima'nın karbon nanotüpler geliştirmesiyle daha da gelişmiştir (Hulla ve ark., 2015).

Nanoteknoloji bilim ve mühendisliğin yanı sıra tüm alanları da uygulanabilen ve son zamanlarda çok dikkat çeken bir teknoloji dalıdır. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılmaktadır. El-Naschie'nin tanımına göre nanoteknoloji 100 milyon metreye bölünmüş bir uzunluğa denk gelen fizik, kimya ve biyoloji ile ilgili süreçlerle ilgili geliştirilen bir teknoloji olarak belirtilmektedir (He ve ark., 2008). Şekil 1.1'de nano ölçekte çeşitli malzemelerin boyutları görülmektedir (Saallah ve Lenggoro, 2018).

$$1 \text{ nanometre} = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ metre} = 10^{-9} \text{ m.}$$



Şekil 1.1. Nano ölçekte çeşitli nanoyapıların boyutlarının nanometre üzerindeki görünümü (Saallah ve Lenggoro, 2018).

Nano ölçekte, maddenin bazı yeni özellikleri ortaya çıkar. Ölçek, fizikte olduğu gibi nanoteknolojide de son derece önemlidir. Farklı ölçekler farklı yasalara (veya teorilere) yol açar. Mikro seviyede gözlenmeyen kataliz özellik, nano seviyede açığa çıkmaktadır. Nano ölçekli sistemler tamamen yeni fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilmektedirler. Nano seviyede ortaya çıkan yeni özellikler kuantum etkisi olarak açıklanmaktadır. Örneğin, karbon nanotüplerin mekanik dayanımları ve elektrik iletimleri yüksektir (He ve ark., 2008).

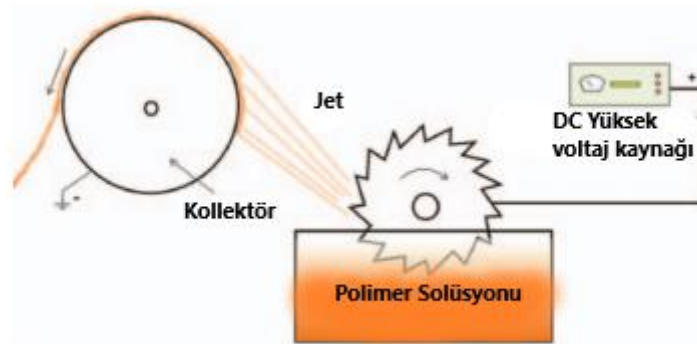
Nano ölçekli materyaller ve nesnelere, daha büyük muadillerinden farklı işlev görürler. Makro ölçeklerden, atomik ölçütlere inildikçe maddenin kuantum özelliklerindeki (atomların geometrik yapıları ve dizilişleri, yüzey hacim orandaki artış) farklılıklar daha belirgin olmaktadır. Bunun en önemli sonucu olarak da maddenin bazı fiziksel özellikleri değişmektedir. Nano boyut özellikle maddenin termal özellik, elektronik özellik ve optik özelliklerinin boyutla değiştiğini göstermektedir. Aynı zamanda nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte ve malzeme mekanik olarak etkilenirken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Bu göze çarpan

özelliklerin tanımlanmasıyla; yeni nano malzemeler, kimyasal ve moleküler yapısını manipüle ederek geniş bir uygulama yelpazesi oluştururlar. Nanoteknoloji nano ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle cihaz, alet üretmeyi amaçlar. Bu bağlamda nanoteknolojide kullanılan yöntemler, plazma ark yöntemi, öğütme, sol-gel, doğal nanopartiküllerden elde etme, kimyasal buhar çökeltimi ve elektrosponing olarak sıralanmaktadır (He ve ark., 2008).

Nano teknolojilerin birçok alanda başarıyla uygulanması nedeniyle, bilim insanları gün geçtikçe daha az yer kaplayan daha küçük boyutlardaki malzemeler ile, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen cihaz ve sistemler üretmeye çalışmaktadırlar. İnce nanofilmler, nanotabakalar ve nanoyüzeyler; elektronik cihazların üretiminde, kimyada ve mühendislik alanlarında silikon esaslı devre endüstrisinde cihazlarda, yakıt pilleri ve katalitik uygulamalarda kullanılmaktadırlar (He ve ark., 2008).

1.1. Lif Üretimi ve Nanolif Üretim Teknikleri

Lif üretimi için elektrostatik kuvvetler kullanarak sentetik filament üretimi yüz yıldan fazla süredir bilinmektedir. Bu tekniklerden 1934 yılında Anton Formhals tarafından elektrosponing tekniği (Şekil 1.2.)'deki gibi tasvir edilip bu teknik için patent alınmıştır (US Patent, 1975-504 A). 1971'de Baumgarten elektrik kuvvetler kullanarak akrilik mikro fiberler üretmiş ve üretilen elyaf çapları 0.05 ila 1.1 mikron arasında belirlenmiştir.



Şekil 1.2. Anton Formhals Elektrosponing modeli (He ve ark., 2008)

Lifli materyaller mikrometrelerden alt mikronlara veya nanometre çaplarına kadar büzülduğünde bir dizi şaşırtıcı özellik ortaya çıkar. Liflerin önemli özellikleri arasında; öne çıkan iki özellik vardır. Bunlar yüzey alanından çok büyük bir hacim oranına sahiptir

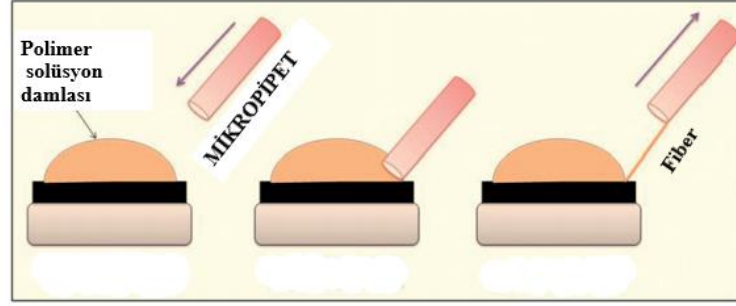
ve bilinen herhangi bir başka fiber-malzeme formuna kıyasla üstün mekanik performans (sertlik ve gerilme mukavemeti) göstermeleridir. Bu olağanüstü özellikler, özellikle polimer nanofiberlerini filtrasyon, biyomedikal, koruyucu giysi, elektrik ve optik kullanım, nanosensörler ve nanokompozitler gibi önemli uygulamalar için en uygun adaylar haline getirmektedir (El-Aufy, 2004; Copeland ve ark., 2012).

Lifleri nano boyutta inceleyecek olursak nanolifler, birkaç yüz ila birkaç bin nanometre arasında, nano boyutta ince, uzatılmış iplik benzeri bir nesne veya yapı olarak tanımlayabiliriz. Nanolifler önemli ticari uygulamalarla ortaya çıkan disiplinler arası bir araştırma alanıdır (He ve ark., 2008). Nanolif üretimi için çeşitli uygulamalar vardır. Bu uygulamalar :

1. Çizim teknolojisi (birkaç mikrometrelik bir çapa sahip bir mikropipet kullanarak mikro / nano fiberler üretme);
2. Karbon nanotüpler;
3. Nanofiber dizileri ve elektronik olarak iletken polimer nano yapılarının sentezi;
4. Nano-gözenekli nanofiberler üretmek için termal olarak indüklenen faz ayırma yöntemi;
5. Elektrospin yöntemleri: Elektrospinning, viskoz bir polimer, kompozit, sol-jel solüsyonunu zorlayarak veya bir elektrik kaynağı ile bir iplikçik içinden çözücü damlasını eriterek, çoğu zaman metalik bir iğne ucunda süper-bükümler üretmek için kullanılan işlemdir.

1.1.1. Çizim teknolojisi

Çizim metodu ile nanofiber üretme tekniğinde çekme işlemi, moleküler seviyede kuru eğirme olarak karakterize edilebilir. İşlem sadece yüksek derecede deformasyona uğrayabilen viskoelastik malzemelere uygulanabilir, ancak çekme sırasında gelişmiş gerilimi tutmak için yeterince sağlam olmalıdır. Tipik bir çizim metodu bir SiO₂ yüzeyi gerektirir; üretmek için bir mikropipet ve bir mikromanipülatör sürekli nanofiberler üretilir. Birkaç mikrometre çapına sahip bir mikropipet yardımıyla polimer damlacığından yaklaşık 1×10^{-4} m/s bir hızla çekilmesi ile nanofiberler elde edilir. Bu method ile nanofiberlerin üretilmesi laboratuvar ölçeğinde mümkün olmakla birlikte endüstriyel olarak tercih edilmemektedir (Almetwally ve ark., 2017). Şekil 1.3.'de Çizme yöntemi ile fiber üretim tekniğinin şematik gösterimi gösterilmektedir (Garg ve ark., 2015).



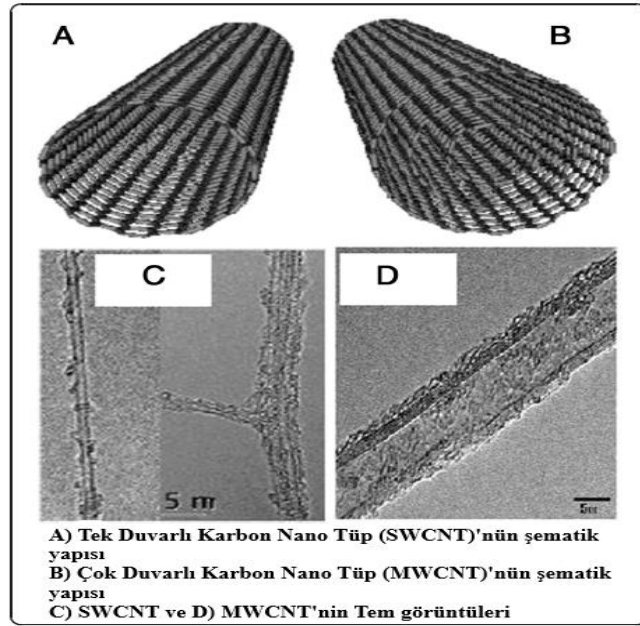
Şekil 1.3. Çizme yöntemi ile fiber üretim tekniğinin şematik gösterimi (Garg ve ark., 2015)

1.1.2. Karbon nanotüpler

Grafen, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi çok sabit nanometre boyutunda sp^2 karbonla bağlanmış malzemelerin keşifleri bu alanda araştırma yapmaya teşvik etmiştir (Eatemadi ve ark., 2014).

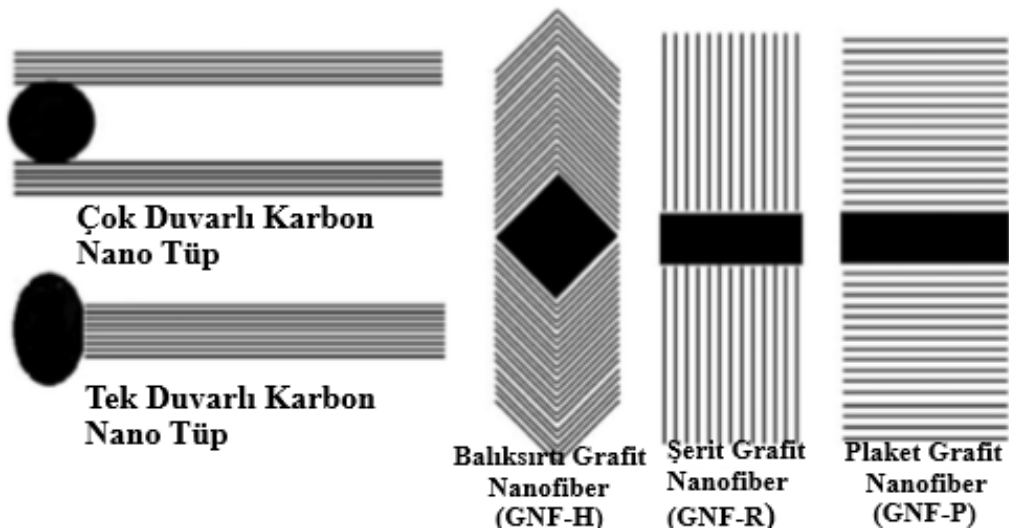
Elementel karbon çeşitli farklı yapılar oluşturabilir. Tamamen karbondan oluşan ancak farklı fiziksel özelliklere sahip grafit, grafen, elmas, fulleren, karbon karası (CB), grafit nano fiberleri (GNF), karbon nanotüpleri (CNT) vb. yapıları buna örnek verebiliriz (Esteves ve ark., 2018).

Karbon nanotüplerin fiziksel özelliklerinin çoğu, grafenden kaynaklanmaktadır. Grafende, karbon atomları düzenli bir sp^2 bağlı atomik ölçekli petek (altıgen) düzenli bir şekilde düzenlenir (Eatemadi ve ark., 2014). Karbon nanotüp, teorik olarak toplanmış grafen levhasından üretilmiş bir silindir olarak farklıdır. Karbon nanotüpler tek bir oyuğa veya birden fazla oyuğa bölünebilir. Birden fazla oyuğa sahip olanlar çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ilk 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir. Tek oyuklu nanotüpler, tek duvarlı karbon olarak tanımlanır ve tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ilk olarak 1993'te rapor edilmiştir. Şekil 1.4'de Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)'lerin şematik gösterimi ve TEM görüntüleri gösterilmektedir (Eatemadi ve ark., 2014).



Şekil 1.4. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)'lerin şematik gösterimi ve TEM görüntüleri (Eatemadi ve ark., 2014).

Karbon nanotüpler (CNT) nanometre ölçekli çaplara sahip silindirik geometriye sahip ve boyutları (0.5-20 nm) aralığındadır. Grafit nanofiberler (GNF) de önemli bir karbon materyalidir ve katalizör desteği olarak kullanılmıştır. CNT ve GNF arasındaki temel fark, GNF'de oyuk boşluğun olmaması ve ayrıca genellikle daha büyük olan ve kolayca 500 nm'ye ulaşabilen çaplara sahip olmasıdır. Şekil 1.5'de farklı CNT ve GNF tiplerini görülmektedir (Esteves ve ark., 2018).



Şekil 1.5. Farklı tipte karbon nanotüpler (CNT) ve Grafit nanofiberler (GNF) (Esteves ve ark., 2018).

Karbon nanotüplerin çeşitli özellikleri vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Azonano, 2018).

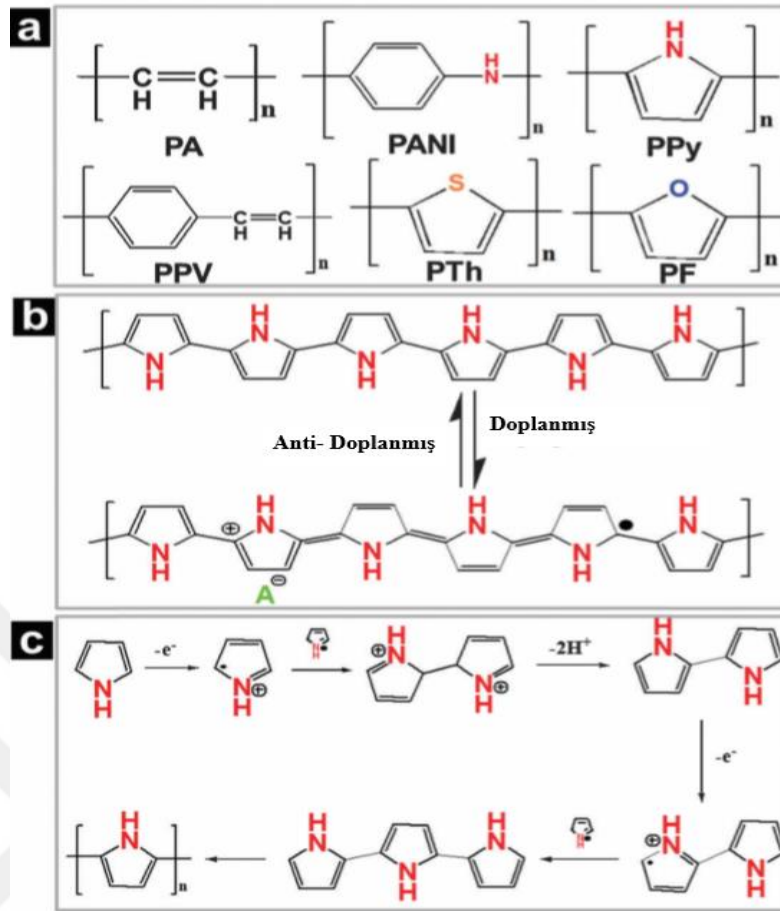
- Karbon nanotüpler yüksek ısı iletkenliğine ve elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Karbon nanotüpler çok yüksek çekme dayanımına sahiptir.
- Karbon nanotüpler oldukça esnektir - hasarsız bir şekilde bükülebilir.
- Karbon nanotüpler düşük termal genleşme katsayısına sahiptir.
- Karbon nanotüpler iyi elektron alan yayıcılarıdır.

Fiberler ve kumaşlar; karbon nanotüplere dayalı moleküler elektroniklerin yapımında, biyomedikal uygulamalarında, hava-su filtrasyonu uygulamasında ve katalizör destek materyali olarak kullanılmaktadır (Azonano, 2018).

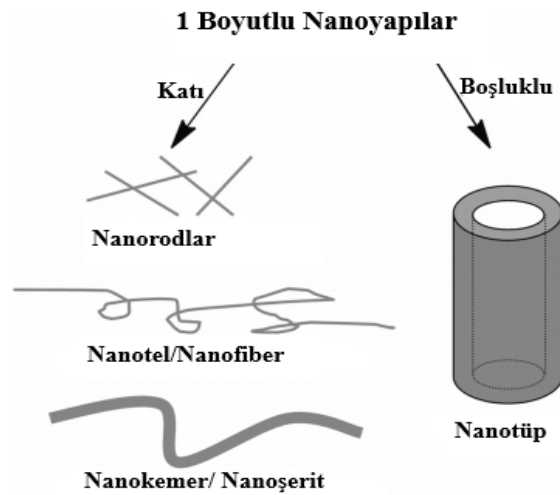
1.1.3. Nanofiber dizileri ve elektronik olarak iletken polimer nanoyapılarının sentezi

İletken polimerlerle ilgili ilk çalışma, Nobel ödüllü bilim adamları Heeger, Shirakawa ve MacDiarmid tarafından başlatılmıştır (Ghosh ve ark., 2016). Poliasetilenin (PA) iyot veya başka alıcılar ile takviyeli hale geldiklerinde, elektriksel iletkenliğindeki artışın yaklaşık 10 kat derecesinde olduğunu keşfettiler (Ghosh ve ark., 2016). Şekil 1.6'da iletken polimerlere birkaç örnek verilmiştir, bunlar poliasetilen (PA), polipirol (PPy), polianilin (PANI), poli (3,4-etilenedioksitiofen) (PEDOT) ve poli (p-fenilenilenilen) (PPV)'dir (Shi ve ark., 2015).

İletken polimerler, son birkaç yılda önem kazanmışlardır. Rasyonel olarak tasarlanmış nanoyapılarla, iletken polimerler ayrıca nano boyut seviyesinde belirtilen boyutlarından dolayı istisnai mekanik, elektriksel ve optik özellikler sergileyebilirler (Zhao ve ark., 2017). Tek boyutlu nanoyapıların gösterimi Şekil 1.7'de verilmiştir (Yin ve Zheng, 2012).



Şekil 1.6. a) Tipik iletken polimerlerin kimyasal yapıları, b) PPy'nin doping / anti-doping sürecinin mekanizması c) PPy'nin polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi (Shi ve ark., 2015).



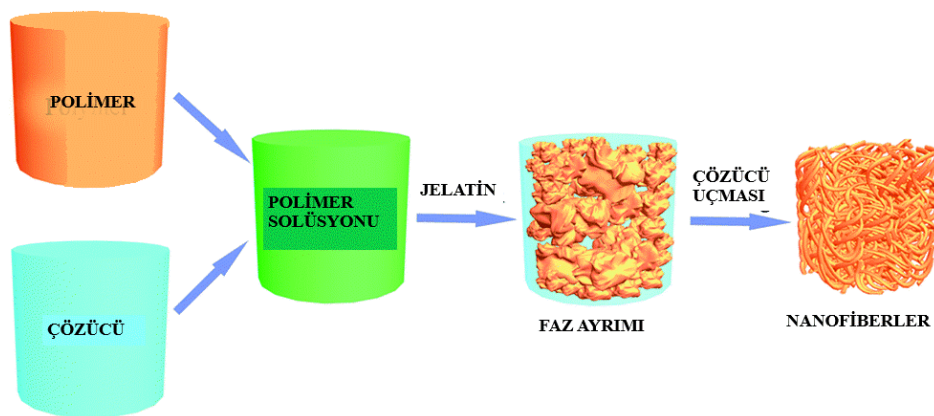
Şekil 1.7. Tek boyutlu nanoyapıların gösterimi (Yin ve Zheng, 2012).

1.1.4. Nano-gözenekli nanofiberler üretmek için termal olarak indüklenen faz ayırma yöntemi (TIPS)

Termal İndüklenmiş Faz Ayırma (TIPS) yaygın olarak gözenekli bir yapı elde etmek için uygun kabul edilen bir yöntemdir. Sıcaklık değişiminden yararlanılarak indüklenmiş homojen bir polimer çözeltisinin çözülmesini sağlayarak çok fazlı bir sistem oluşturmak için geliştirilmiştir. Çözeltinin ayrıştırılması gerçekleştiğinde, homojen çözelti polimer bakımından zengin olan ve olmayan faz olmak üzere ikiye ayrılır. Karıştırma işlemi katı-sıvı (genellikle ikili polimer-çözücü karışımları için) veya sıvı-sıvı (genellikle üçlü polimer / çözücü / çözücü olmayan karışımlar için) olabilir (Conoscenti ve ark., 2017).

Bu tekniğin en uygun avantajlarından biri, kolay ayarlanabilen, hızlı ve uyarlanabilir bir süreç ile birleştirilmiş bir polimer ağının elde edilmesidir. Ayırma koşullarının bir fonksiyonu olarak, çeşitli özelliklere sahip geniş bir yelpazede farklı morfolojileri elde etmek mümkündür (Conoscenti ve ark., 2017).

TIPS yoluyla fiber hazırlanmasında, bir polimer yüksek sıcaklıkta bir seyreltici içinde çözülür ve daha sonra homojen hale gelir. Polimer çözeltisi, faz ayrılmasını sağlamak için soğutulur (Su ve ark., 2007). TIPS yöntemi, geleneksel döküm işleminden daha fazla esneklik ve kontrol kolaylığına sahiptir. Kusur oluşumu için çok düşük bir eğilim göstermekte ve çok gözenekli yüzeylerin oluşumunda son gözenek boyutunun etkili kontrolünü sağlamaktadır. TIPS yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.8'de gösterilmiştir (He ve ark., 2014).



Şekil 1.8. TIPS (Termal İndüklenmiş Faz Ayırma) yönteminin şematik gösterimi (He ve ark., 2014)

1.1.5. Elektrosprin yöntemleri

Elektrosprin yöntemi ile nanomalzemeler üretmek en ucuz ve en basit yoldur. Elektrosprin nano jeneratörler, gelişmekte olan ülkelerin bilimsel ve ekonomik olarak yeniden canlanmaları için vazgeçilmez bir öneme sahiptir.

Elektrosprin yöntemi de kendi içinde dokuz kategoride incelenebilir:

1. Temel elektrosprin yöntemi
2. Eriyik elektrosprin yöntemi
3. Gaz ceket elektrosprin yöntemi
4. Kabarcık elektrosprin yöntemi
5. Manyetik elektrosprin yöntemi,
6. Konjuge elektrosprin yöntemi,
7. Eş-Eksensel elektrosprin yöntemi,
8. İğnesiz elektrosprin yöntemi,
9. Santrifüj elektrosprin yöntemi,

Nanofiber elde etmek için birçok yöntem vardır. Gelişen teknoloji ve günümüz ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla geliştirilen yöntemler elektrosprin yöntemi olarak sıralanmıştır (Kıyak ve Cakmak, 2014).

1.1.5.1. Temel elektrosprin yöntemi

Yüksek voltaj kaynağı, polimer çözeltisinin pompalandığı şırınga pompası ve toplayıcı altlıktan oluşan 3 ana bileşeni bulunmaktadır. 10-30 kV aralığında voltaj uygulanır. 50 nm den 500 nm'ye kadar değişen boyutlarda nanofiber elde etmek mümkündür.

Elektroda yüksek voltaj uygulandığında, kollektör ve elektrot arasında bir elektrik alan oluşur. Kritik voltaj (Taylor konisi) değerinden sonra, elektrostatik kuvvet, yüzey geriliminin üstesinden gelir ve yüklü polimer çözeltisi iğnenin ucundan ayrılmaya zorlanır. Çekilmiş polimer çözelti jeti, elektrostatik kuvvetin etkisinden dolayı uzama ve kararsızlık fazından geçer ve jetin çok uzun olmasını sağlar. Aynı anda, çözücü buharlaşır ve katılaşma gerçekleşir ve kollektörün yüzeyi üzerinde birbirine bağlı bir lif tabakası oluşur. Eriyik halinde, havaya çıkarken püskürtülmüş jet katılaşır. Nanofiberler toplayıcı

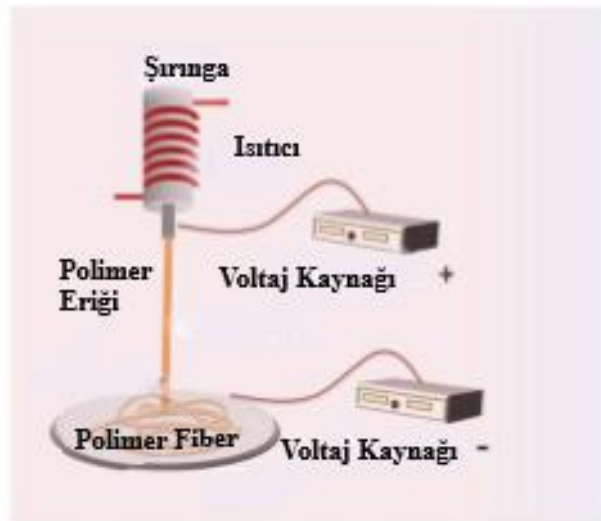
kollektör üzerinde toplanır. Temel elektrospinin yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Temel elektrospinin yönteminin şematik gösterimi (Zeynep ve Tamer, 2012)

1.1.5.2. Eriyik elektrospinin yöntemi

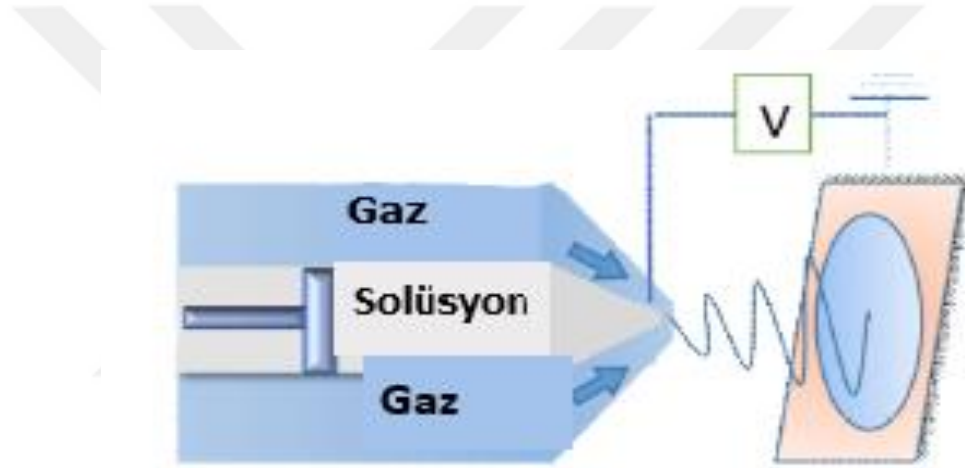
Elektrospinin nanofiberlerin çoğu, çözelti hazırlanarak elde edilmektedir ve bol miktarda polimeri çözmek için riskli kimyasallar kullanılır. Bu çözücüler, sağlık sorunları ile uyumlu olmayan kalıntı bırakabilir. Bu yüzden çevreye zarar vermeyen ve üretken bir yöntemle, daha temiz bir işleme odaklanarak lifler üretmek için erimiş polimeri kullanan bir elektro birleştirme sistemi eriyik elektrospinin yöntemi önem kazanmaktadır. Ancak birçok umut verici uygulamaya rağmen, bu yöntemde son 20 yılda çok az gelişme kaydedilmiştir. Eriyik elektrospinin yöntemi şematik olarak Şekil 1.10'da gösterilmiştir (Lian ve Meng, 2017).



Şekil 1.10. Eriyik elektrospinin yöntemi şematik gösterimi (Lian ve Meng, 2017)

1.1.5.3. Gaz-ceket elektrospın yöntemi

Yüksek bir viskoziteye sahip olan polimerlerden nanofiber üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Nanofiber üretimi, ısıtılmış bir gaz kullanılarak geliştirilebilir, çünkü daha yüksek sıcaklık, çözeltinin viskozitesini azaltır. İnert gaz, alınır ve tampondan geçirilir. Gaz akışı ek olarak, enjektör tarafından bir kılcal damar içine yavaşça enjekte edilen ve belirli bir uzunluğa sahip bir kılcal boru içinden akan polimer çözeltisi jetinin gerilmesine katkıda bulunur. Gaz ceket elektrospınleme işlemini gerçekleştirmek için, belirli bir yoğunluğa sahip olan polimer çözeltisi, yüksek voltaj kaynağından yararlanılarak nanofiberler toplayıcı altlıkta toplanır. Gaz ceket elektrospın yöntemi Şekil 1.11’de şematik olarak gösterilmektedir (Kıyak ve Cakmak, 2014).

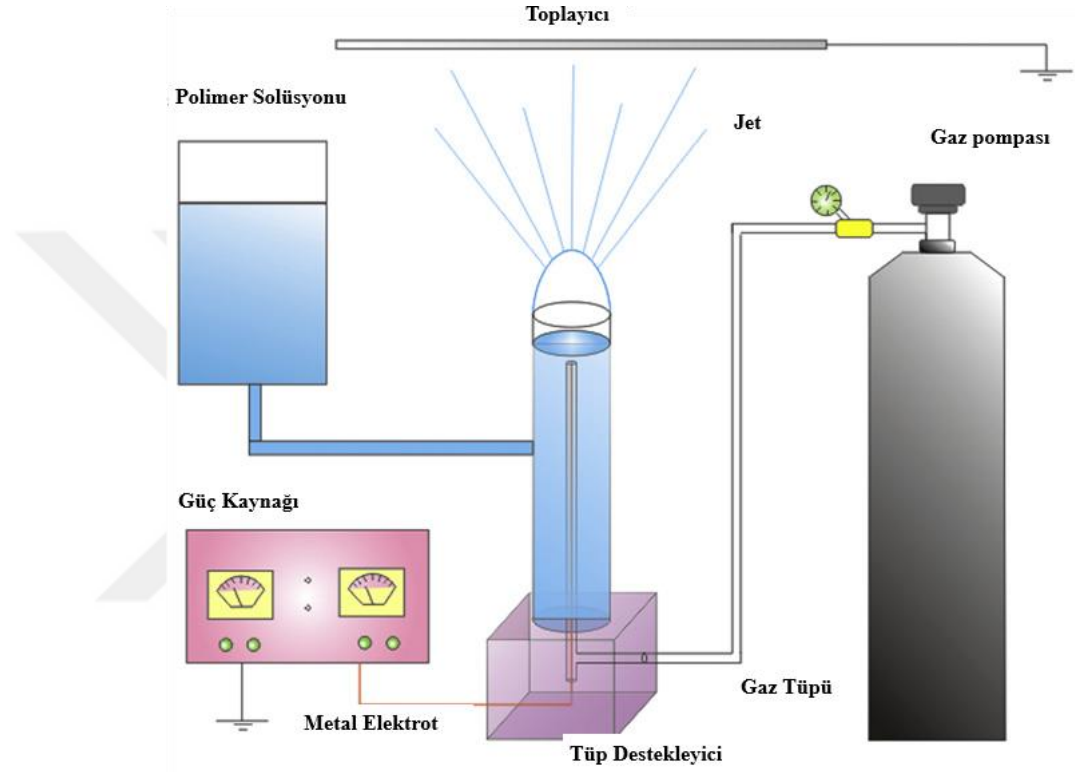


Şekil 1.11. Gaz ceket elektrospın yöntemi şematik gösterimi (Kıyak ve Cakmak, 2014)

1.1.5.4. Kabarcık elektrospın yöntemi

Kabarcık elektrospın yöntemi ile nanofiber üretimi 2007 yılında keşfedilmiştir. Bu yenilikçi elektrospinning sürecinin mekanizması basittir. Örümcek iplikçiliğini taklit eden yenilikçi bir teknik, çözeltinin yüzey gerilimini en aza indirecek şekilde tasarlandı. Tüpün ortası boyunca sabitlenmiş bir metal elektrot ile tabandan beslenen bir gaz tüpü ile dikey bir çözelti rezervuarı içerir. Bir elektrik alanının yokluğunda havalandırma sistemi yüzeyde çeşitli kabarcıklar oluşturur. Bir elektrik alanı oluşturulduğunda, kabarcık yüzeyine yükler indükler. Yüzey yükünün ve harici elektrik alanın birleştirilmesi teğetsel bir stres yaratır, bu da küçük kabarcıkların çıkıntıya karşı yukarı doğru yönelmiş olan destekli jetlere dönüşmesine neden olur. Elektrik alanı yüzey geriliminin üstesinden

gelmek için gereken kritik değeri geçtiğinde, bir akışkan jet konik balonun zirvesinden uzaklaşır. Yüzey gerilimini aşmak için gereken eşik voltajı, kabarcığın boyutuna ve giriş havası basıncına bağlıdır. Bu balon elektrospinning tekniğinin en çekici özelliği, viskozite gibi çözeltilerin özelliklerinden bağımsız olmasıdır. Bu yeni teknoloji, yeni nesil elektrospinning için kritik öneme sahiptir. Kabarcık elektrospinning yöntemi Şekil 1.12 'de şematik olarak gösterilmiştir (Kıyak ve Cakmak, 2014).

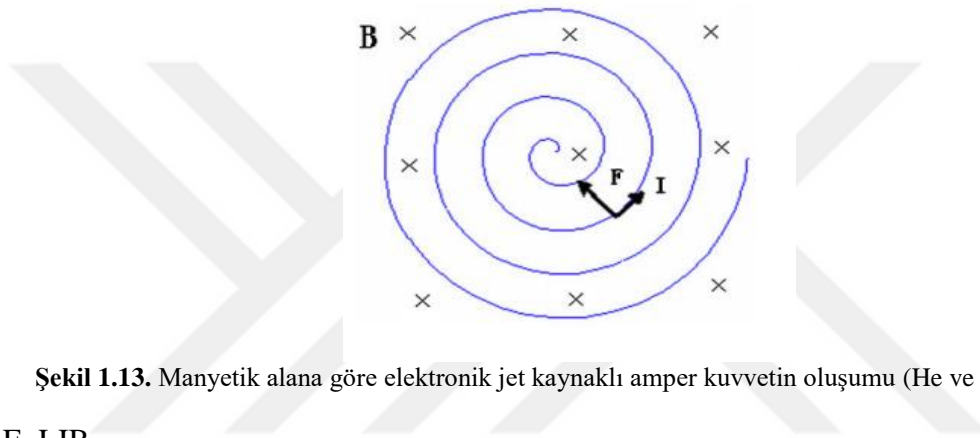


Şekil 1.12. Kabarcık elektrospinning yöntemi şematik gösterimi (Yang ve ark., 2009)

1.1.5.5. Manyetik elektrospinning yöntemi

Elektrospinning işlemi sırasında, yüklü jetin, nanofiberlerin dengesiz bir şekilde oluşmasına ve çoğu enerjinin israfına yol açtığı bilinmektedir. Bu durum enerjinin israfına ve aynı zamanda düşük moleküler yönelime yol açmaktadır. Sonuç olarak, düşük mekanik özellikler ortaya çıkar. Elektrospinning işlemindeki dengesizliği kontrol etmek için tamamen yeni bir yaklaşım önermektedir ve teknoloji, manyetik-elektrospinning olarak adlandırılmaktadır. Manyetik yaklaşımın kararsızlığı kontrol etmenin ve mekanik özellikleri iyileştirmenin en etkili ve ekonomik yolu olduğu sonucuna varılabilir (He ve ark., 2013).

Elektrospınleme işleminde manyetik alan uygulanıyorsa, Şekil 1.13’de gösterildiği gibi, polimer jetindeki akım nedeniyle bir amper kuvveti üretilir. Sonuçta ortaya çıkan elektrik kuvveti ve jet akışının viskoz kuvveti, manyetik alan dairesini büyütür. Elektrospınleme işleminde manyetik bir alan uygulanırsa, problem tamamen çözülmektedir. Jet alanındaki manyetik alan altındaki akım, merkezci bir kuvvet üretir, yani amper kuvvetinin yönü her zaman başlangıçtaki denge noktasına doğru olur (Şekil 1.13’deki gibi). Bu durum çarpma çemberinin yarıçapının daralmasına neden olur ve stabilite koşulunu oluşturur (He ve ark., 2013).



Şekil 1.13. Manyetik alana göre elektronik jet kaynaklı amper kuvvetinin oluşumu (He ve ark., 2013).

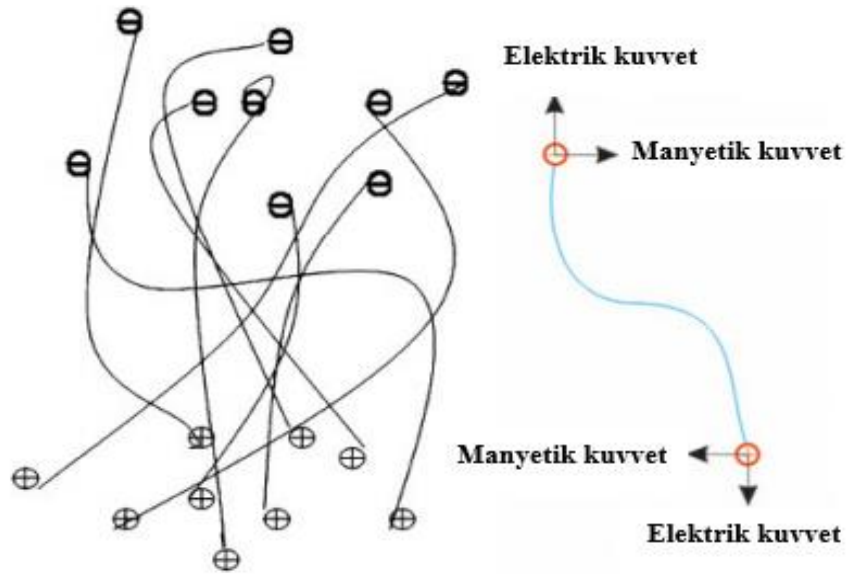
$$F=LIB$$

I= iletkenin içinde kayan akım

B= manyetik alan indüksiyonunun değeri

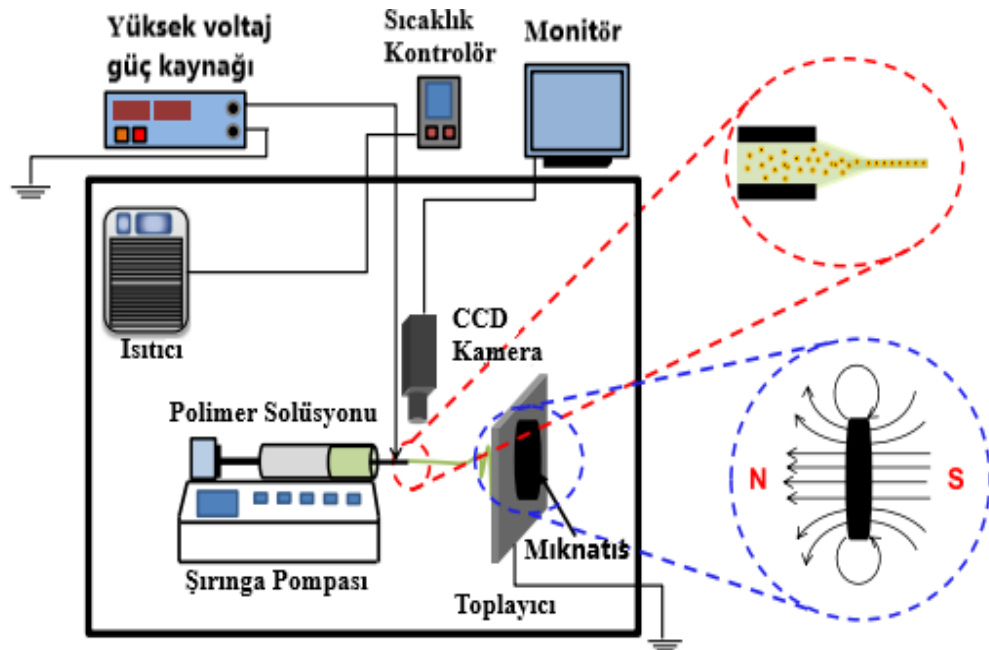
L= iletken uzunluğudur

Manyetik kuvvet hıza diktir, yani hareketli jeti hiçbir işe katmaz; küçülmüş daire daha az enerji israfı demektir ve kaydedilen enerji kinetiği arttırmak için hareketli jet enerjisi kullanılır. Polimer jetinin makromolekül zincirleri, birleşik güçler altında elektrik ve manyetik kuvvetlerine tabi tutulur ve Şekil 1.14’de gösterildiği gibi tekrar düzenlenir (He ve ark., 2013).



Şekil 1.14. Makro moleküller zincirlerinin bağlı güçler altında elektrik ve manyetik kuvvetlerin şematik gösterimi (He ve ark., 2013).

Üretilen manyetik kuvvet, makromoleküllerin iç yapısını iyileştirebilir ve nanofiberin mukavemetinde kayda değer bir iyileşme sağlayabilir. Manyetik elektrospin yöntemi Şekil 1.15’de şematik olarak gösterilmektedir (Kartikowati ve ark., 2016).



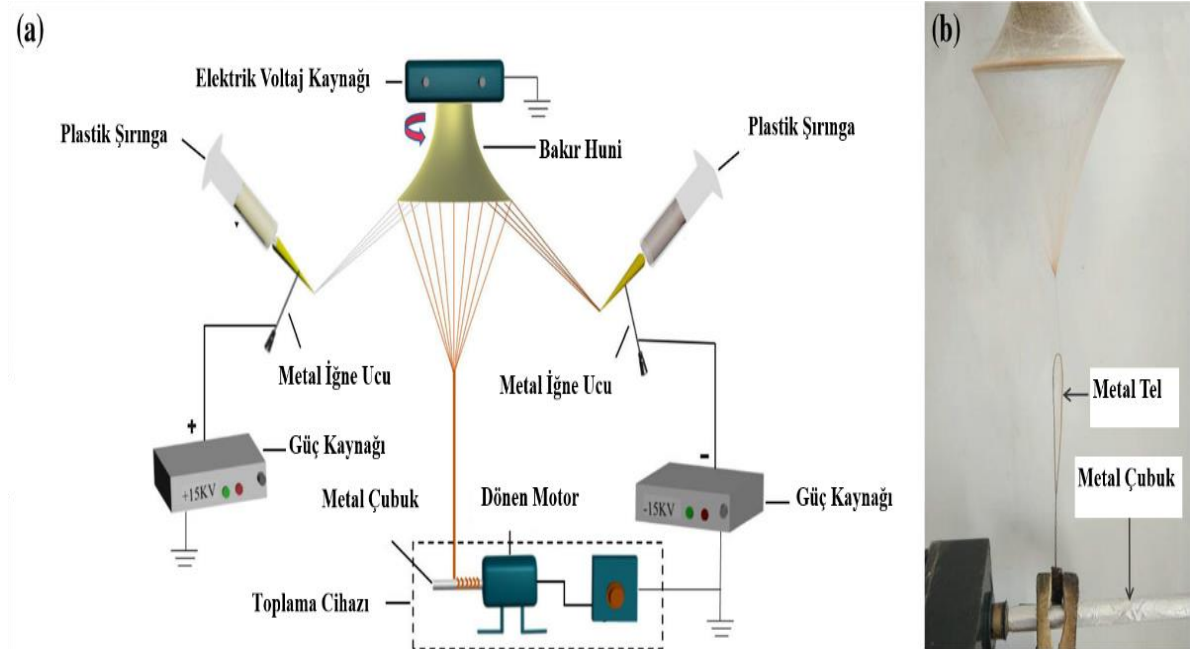
Şekil 1.15. Manyetik elektrospin yöntemi şematik gösterimi (Kartikowati ve ark., 2016)

1.1.5.6. Konjuge elektrospın yöntemi

İki çift iğnenin sırasıyla pozitif ve negatif yüklü olduğu ve huninin topraklanmadığı çoklu konjuge elektrospınleemesinin elektrik alan ile simülasyonunu gösterir.

Yüksek voltaj uygulandıktan sonra elektrik alanı pozitif ve negatif iğneler arasında meydana gelir. Ancak, iki grubun ortasında bulunan metal huni iğneler elektrik alanının orijinal dağılımını değiştirir. Huninin her iki kenarı da elektrostatik indüksiyon yapılmıştır. Böylece, huninin her iki kenarı ve bunların yakın yüklü iğneleri arasında indüksiyon alanları vardır (He ve ark., 2014).

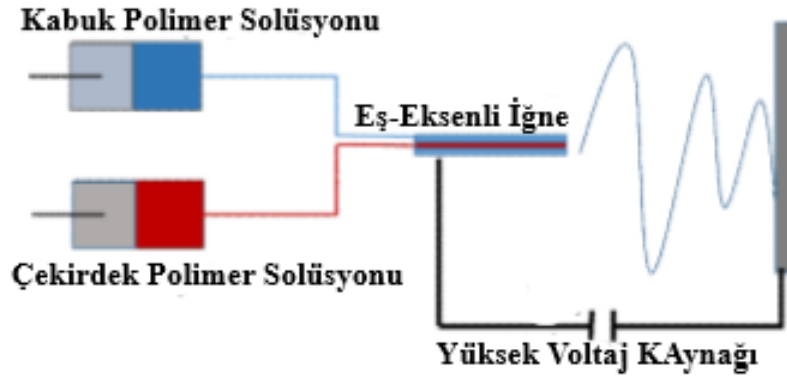
İki çift zıt yüklü iğneden fırlatılan yüklü jetler, karşı yükler ile endüktif huninin yan tarafına doğru çekilir ve daha sonra jetler nötrleştirilir. Şekil 1.16'da gösterildiği gibi kenarları huni ucuna bağlanan içi boş bir nano-elyaf ağı oluşturur. Huninin merkezi alanının yakınında bulunan yalıtıcı bir çubuk tarafından çekildikten sonra içi boş nano-elyaf ağı, tepesi çubuğa yapışarak elyafli bir koni oluşturmuştur. Koni tepesinin daha fazla çizimi için, dönen bir huni ile bükülmüş olan yönlendirilmiş elyaf demeti ve sarıca üzerine sürekli iplikler halinde sarılır (He ve ark., 2014)



Şekil 1.16. Konjuge elektrospın yöntemi şematik gösterimi (He ve ark., 2014)

1.1.5.7. Eş-eksenli elektrospın yöntemi

Eş eksenli elektrospın işlemi iki polimer solüsyonunun kabuk ve çekirdek olarak 2 ayrı şırıngadan beslenmesi ile çekirdek kılıflı nanofiber üretme yöntemidir. Eş eksenli elektrospın işleminde, teknik parametreler bir eş eksenli jetin oluşumu üzerinde yüksek bir etkiye sahiptir. Ayrıca bu parametreler elde edilen fiberin performansını da etkiler. Düşük akışkan viskozitesi, çekirdek tabakasının kabuk sıvısının bükülme ve sallanma hareketini takip etmesini zorlaştırır ve bu nedenle, muntazam yapıya sahip mükemmel nanofiberler elde edilemez. Bir polimer matrisinin kabuk sıvısı çok yüksek bir konsantrasyona sahip olduğunda, eş eksenli elektro-bantlama işleminde nanofiberin iyi bir morfolojisi oluşturmak zordur. Üstün morfolojiye sahip eş eksenli kompozit nanofiberlerin hazırlanması için, elektrospinning solüsyonunun konsantrasyonunu olabildiğince düşük tutmak gerekmektedir (Li ve ark., 2017). Eş-eksenli elektrospın yöntemi şematik gösterimi Şekil 1.17’de gösterilmektedir (Kıyak ve Cakmak, 2014).



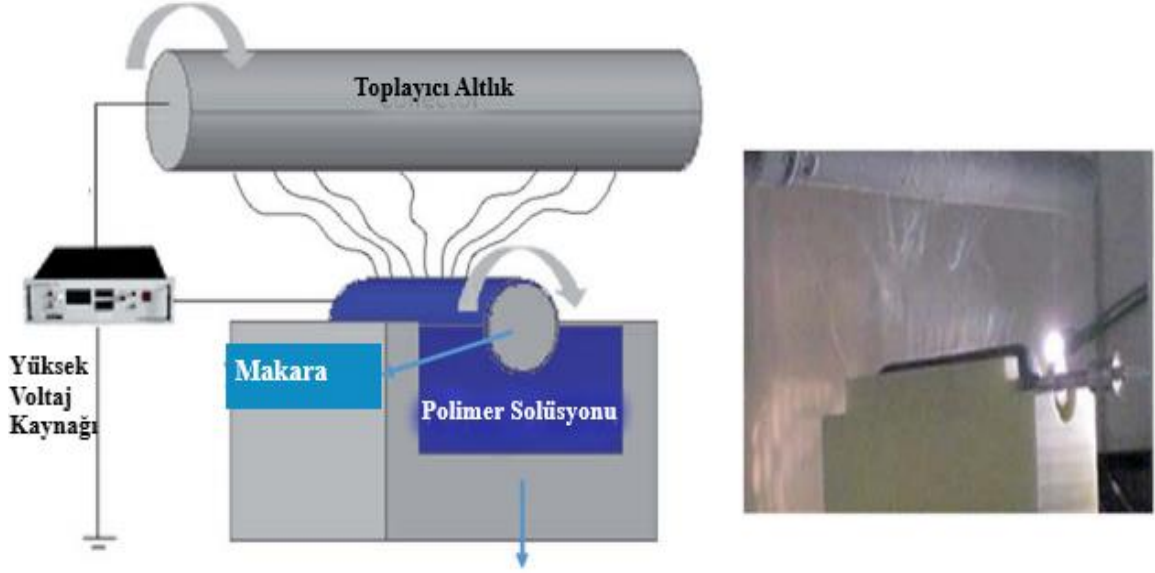
Şekil 1.17. Eş-eksenli elektrospın yöntemi şematik gösterimi (Kıyak ve Cakmak, 2014)

1.1.5.8. İğnesiz elektrospın yöntemi

İğnesiz elektrospinning, nanofiberlerin doğrudan açık bir sıvı yüzeyden elektrospınlanması; çok sayıda jetin bulunduğu ve iğne benzeri nozullarla ilişkili olan kılcal etkinin olmadığı fiber jeneratöründen eşzamanlı olarak oluşturulmaktadır.

İlk iğnesiz elektrospinning sistemi için 1979 yılında patent alınmış ve elektrostatik lif dokuması için spinneret (Örümceğin ağ yapan organına verilen ad) olarak bir halka kullanılmıştır. 2005 yılında, dönen bir merdane, nanofiberlerin kütle elektrospınlanması için fiber jeneratörü olarak icat edilmiştir. Bu teknik, Elmarco Co. tarafından “Nanospider

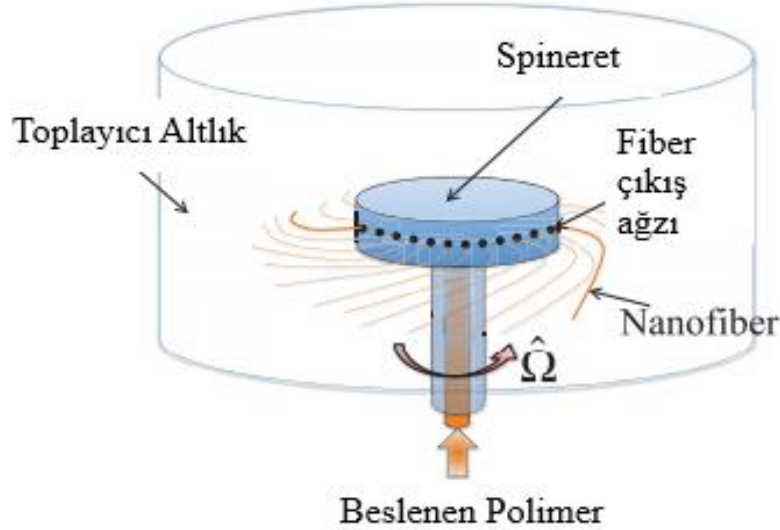
TM” markası ile hızla ticarileşmiştir (Lin, 2012). Şekil 1.18’de İğnesiz elektrospın yönteminin şematik gösterimi görülmektedir (Wang ve ark., 2016).



Şekil 1.18. İğnesiz elektrospın yöntemi şematik gösterimi (Wang ve ark., 2016)

1.1.5.9. Santrifüj elektrospın yöntemi

Polimer çözeltisi, bir şırınga pompasından veya bir ekstrüderden, iki veya daha fazla menfezden oluşan bir döner bölmeye beslenir. Rotasyon sırasında, santrifüj kuvveti polimer çözeltiyi odanın iç yüzeyleri, deliklere doğru yönlendirilir. Merkezkaç kuvveti yüzey gerilimini aştığında çözelti viskozitesi, çözelti toplayıcı düzlemine ulaşıncaya kadar buharlaşır. Polimer jet uzar ve toplayıcı altlıkta nanofiberler birikir (Stojanovska ve ark., 2016). Santrifüj elektrospın yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.19’dadır (Taghavi ve Larson, 2014).



Şekil 1.19. Santrifuj elektrosprin yöntemi şematik gösterimi (Taghavi ve Larson, 2014)

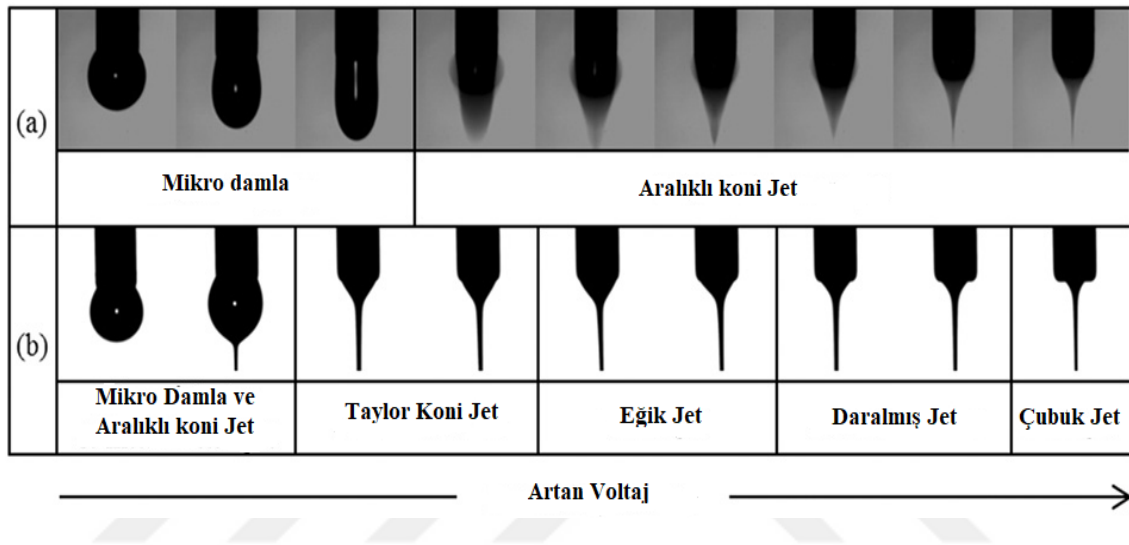
1.1.6. Elektrosprin işleminde Taylor konisi ve önemi

İplik liflerinin yardımıyla elektrostatik kuvvetler elektrosprin olarak bilinir. Elektrosprin son dönemde çok dikkat çekmiştir. Elektrosprin tekniği, viskoelastik bir sıvıdan sürekli olarak nanofiber yapmak için yüzey yükleri arasındaki elektrostatik itmeye dayanan basit ve çok yönlü bir yöntemdir. Polimer, seramik, küçük moleküller ve bunların kombinasyonları da dahil olmak üzere zengin bir malzeme çeşiti kullanmaktadır. 10 nanometreye kadar çapları olan başarılı bir şekilde nanofiber üretmek mümkündür.

Elektrosprin yönteminde düz bir yüzeye sahip katı nanofiberlere ilaveten, elektrosprinleme, gözenekli, içi boş veya göbek kılıf yapısı ile karakterize edilenler de dahil olmak üzere bir dizi ikincil yapıya sahip nanofiberler üretilmektedir. Bu nano-bağlayıcıların yüzeyi ve iç kısmı, bir elektrosprinleme işlemi sırasında veya sonrasında moleküler türler veya nanopartiküller ile daha da fonksiyonel hale getirilebilir. Ek olarak, elektrosprin nanofiberlerin dizilişi, istifleme veya katlama işlemleri ile sıralı dizilere veya hiyerarşik yapılara monte edilebilir. Elektrosprin işleminin gerçekleşebilmesi için şırınga ucundaki polimer damlasının Taylor Konisi şeklini alması gerekmektedir. Taylor konisini etkileyen çeşitli faktörler vardır (Yu ve ark., 2016).

Şırınga ya da iğne ucundaki polimer damlacığını elektriksel alan Taylor konisi olarak adlandırılan bir yapıya çeker. Çözeltinin viskozitesi ve yüzey gerilimi uygun şekilde ayarlanmışsa, varis ayrılması engellenir (varikoz kırılması varsa, elektrosprey oluşur) ve stabil bir jet oluşur. Bir Taylor konisi, yüklü yüzeyin elektronik gücü ve yüzey

gerilimi arasındaki dengeden kaynaklanır. Daha yüksek uygulanan bir voltaj uzamış bir koniye yol açar; eşik voltajını aştığında, bir jet yayılır (He ve ark., 2008). Taylor koni jeti Şekil 1.20 'de görüldüğü gibidir. Gerilim arttıkça, mikro damlayan ve aralıklı jet Taylor koni jetine ve sonra eğik jete dönüşmektedir. Püskürtme modunun evrimi, akış oranının yanı sıra akış oranından da etkilenmektedir. Voltaj ve akış hızı uygun aralıkta değilse, Taylor konisi ince jet veya kalın jet gibi jetler oluşturur ve dengesiz jetler üretilir (Yu ve ark., 2016).



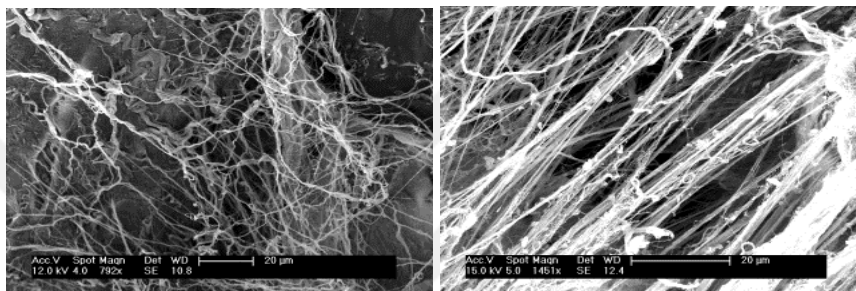
Şekil 1.20. Koni jetin evrimi: (a) Su / Gliserol karışımı ve (b) PEO ($M_w = 1.0 \times 10^6$ g / mol, % 0.38 ağırlık) Su / Gliserol karışımı (Yu ve ark., 2016).

1.2. Nanofiberlerin Kullanım Alanları

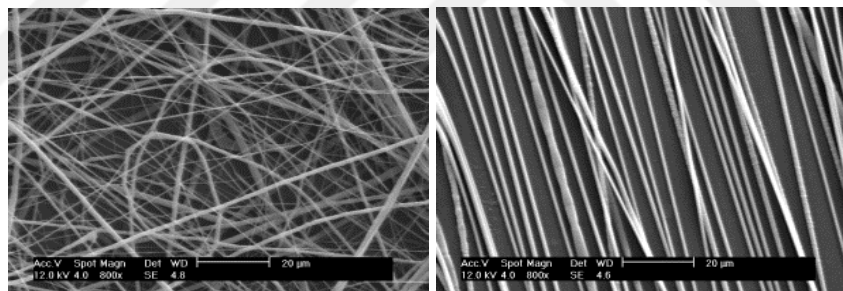
Elektrospın nanofiberlerin morfolojisi ve çapı polimer çözeltisi özelliklerine (viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimi), ve uygulanan işleme (parametreler; akış oranı, uygulanan voltaj ve iğne-toplayıcı mesafesi ve eğirme ortamları; nem ve sıcaklık) bağlıdır. On yıldan fazla bir süredir, bu faktörlerin işlem üzerindeki etkileri sürekli araştırılmıştır.

Genel olarak, düşük viskoziteli ve yüzey gerilimi olan, fakat yüksek iletkenliğe sahip polimer çözeltileri ile küçük çaplı lifler üretilmiştir. Düşük akış oranı ve yüksek elektrik alanı (diğer bir deyişle, büyük voltaj ve kısa iğne-toplayıcı uzaklığı) küçük elektrospın nanofiberleri vermek için tercih edilir. Ayrıca, elektrospın nanofiberleri üzerinde kontrollü bir boyuta sahip olan gözenekli yapılar, seçilen çözücünün çevredeki nem ile uygun etkileşimi ile sıklıkla kontrol edilebilmektedir. Geçtiğimiz on yılda yapılan

kapsamlı çalışmalarla nano ölçekli çapa sahip polimer elyafları elektrospınleme ile başarıyla hazırlanmıştır. Bu fiberler, daha küçük gözenekli ve düzenli fiberlerden daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, nanofiberlerin birçok kullanım alanları vardır; doku iskeleleri, filtrasyon uygulamaları, yakıt hücreleri, optik elektronik malzemeler, koruyucu kıyafetler ve cihazlar olarak birkaç örnek verilebilir. Şekil 1.21’de natürel dokuların sem görüntüleri görülmektedir ve Şekil 1.22’de ise polimer solüsyonlarından elde edilen nanofiberlerin sem görüntüleri görülmektedir. Polimer solüsyonlarından elde edilen nanofiberler ile natürel dokuların birbirine benzer olduğu sem görüntüleri ile açıkça gösterilmiştir (Subbiah ve ark., 2005).



Şekil 1.21. Natürel dokuların SEM görüntüsü (Solutions, 2018)



Şekil 1.22. Polimer solüsyonundan elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüsü (Solutions, 2018)

Nanofiberlerin özellikle sağlık sektöründe kullanımı son zamanlarda önem taşımaktadır. Örneğin ilaç salınımında yüksek yüzey alanı ve hacim oranı, yüksek gözeneklilik özelliklerine sahip olmaları nedeniyle ilaç verimi için son derece avantajlıdır. Nanofiberler kullanılarak analjeziklerin lokal olarak verilmesi sağlanır. Bu durum düşük yan etkilere sahip daha düşük bir ilaç dozu gerektirir. Çeşitli tıbbi uygulamalar için doğal, sentetik ve kopolimer olanlar da dahil olmak üzere çeşitli nano elyaflara farklı analjezikler yüklenmiştir (Tseng ve Liu, 2015).

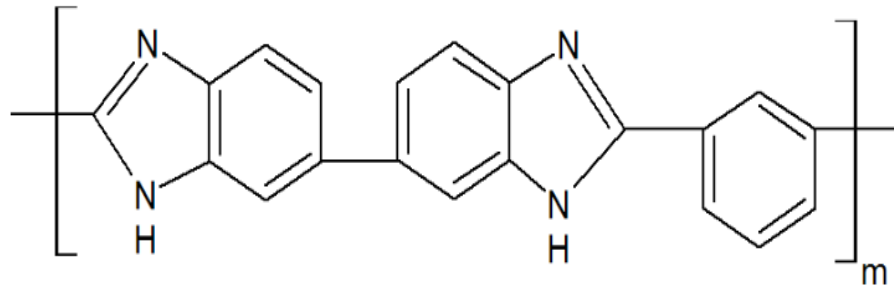
Yukarıda bahsedilen nanofiberlerin özelliklerinin tümü, elektrospın nanofiberlerin birçok alanda kullanımı için uygunluk sağlamaktadır. Bu alanlar; hava filtrasyonu, su arıtımı, heterojen kataliz, çevre koruma, akıllı tekstiller, yüzey kaplama,

enerji hasadı ‘dönüştürme’ ‘depolama’, biyoaktif türlerin kapsüllenmesi, ilaç salınımı, doku mühendisliği ve rejeneratif tıp gibi alanlardır (Xue ve ark., 2017).

1.3. Polibenzoksazol ve Polibenzimidazol Fiberler

Polibenzimidazoller (PBI'ler) ticari olarak piyasaya sürülmüş yüksek sıcaklığa dayanımlı ve yüksek performanslı polimer sınıfıdır. PBI'ler genellikle aromatik bis (o-fenilendiaminler) 'in aromatik dikarboksilik asit türevleriyle basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarından elde edilir. Bununla birlikte, PBI genellikle çok yüksek sıcaklıklarda veya polifosforik asit (PPA) gibi asit çözücüler kullanılarak elde edilmektedir. (Harrist ve ark., 1992). Polibenzimidazol (PBI) fiberlerin hibrit yapıları, yüksek termal iletkenlikleri ve kimyasallara karşı direnç gösterir; son zamanlarda birçok alanda araştırılması yapılmıştır.

PBI, geniş bir pH aralığında çalışma olanağına sahip ve termal stabilitesi üzerinde olağanüstü kimyasal kararlılığı için seçilen bir hidrofilik polimerdir. Bunlara ek olarak, heterosiklo imidazol halkası PBI moleküllerinin tekrarlayan biriminde sunulduğundan, hidrojen bağları molekül içi veya moleküller arası olarak oluşturulabilir. PBI'ların genel yapısı Şekil 1.23'de verilmiştir.

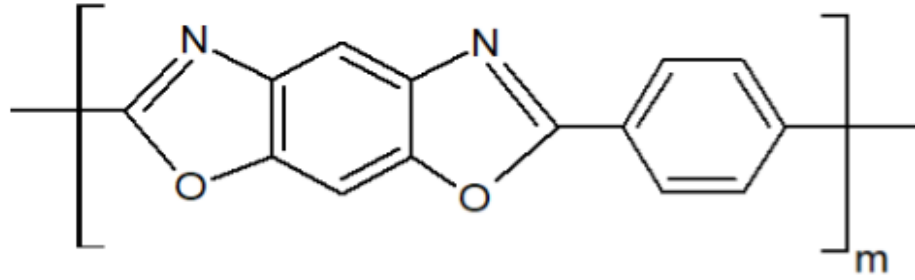


Şekil 1.23. m-Polibenzimidazol (m-PBI)'lerin genel yapısı

Polibenzoksazoller (PBO'lar) iyi mekanik özelliklere, üstün termal kararlılığa, iyi kimyasal dirence, düşük dielektrik sabitine ve iyi işlenebilirliğe sahip olan hetero aromatik polimerlerdir. Mükemmel mekanik ve termal özelliklere sahiptirler (Lim ve ark., 2013).

PBO fiberleri kompozit olarak kullanılır. Poli (p-fenilen benzobisoksazol) fiberleri hepsinin arasında en yüksek çekme mukavemeti ve modülü gösteren ticari

polimer elyaflarındandır. Polibenzoksazoller (PBO'lar), polimer omurgasında polar grupları bulunmayan ve daha düşük su emme ve dielektrik sabitine sahip olan yüksek sıcaklık polimeridirler. Mikroelektronik uygulamalar için çok uygundur ve yarı iletken endüstrisindeki kullanımı için son yıllarda önem kazanmışlardır. Şekil 1.24'de PBO'ların genel yapısı verilmiştir.



Şekil 1.24. p-polibenzoksazol (p-PBO)'lerin genel yapısı

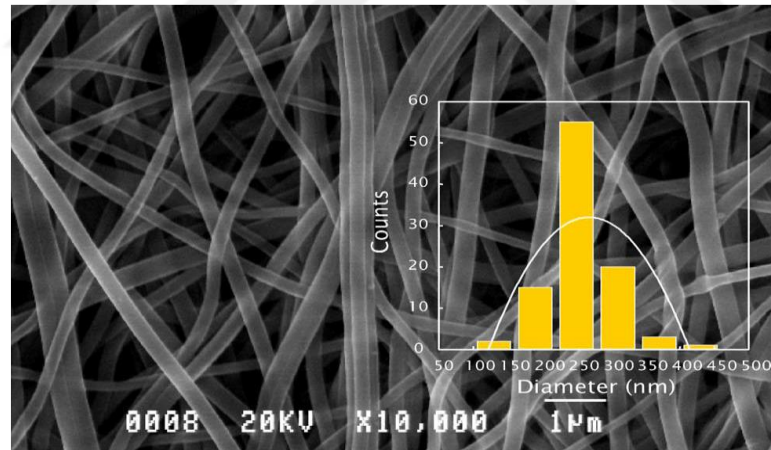
Bununla birlikte, PBO genel çözücülere karşı inert özellik göstermektedir. Poli (fosforik asit) ve metansülfonik asit gibi sert çözücüler uygulanmadığı sürece, PBO polimerinin elyaf formu haline gelmesi zordur (Hsu ve ark., 2008).

PBO fiber iplik katkılı kumaşlar hafif ve esnektir. İtfaiyeciler gibi ısı ve alev dayanıklı iş elbiseleri için idealdir. Motosiklet kıyafetlerinde, diz ve dirsek bölgeleri gibi belirli bölgelerde uygulanması mevcuttur. PBO katkısı kumaşa mükemmel ısı direnci, alev ve aşınma direnci sağlar. PBO fiberler balistik koruma kumaşları ve panelleri için idealdir. PBO fiberlerin morfolojisi incelendiğinde, yüksek enerji Emilimi nedeniyle darbenin hızlı yayıldığı belirlenmiştir (Won, 2011).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Megelski ve ark. (2002)'de yapmış olduğu çalışmada elektrospin işleminde, polistiren nanofiberlerin gözenekliliği üzerindeki çözücü etkisini göstermiştir. Çözücü olarak uçucu tetrahidrofuran (THF) ve daha az uçucu dimetilformamid (DMF) gibi farklı kaynama noktaları ve buhar basınçlarına sahip elektrospin çözeltileri kullanılarak, polimer nanofiber eldesi uygulanmıştır. Sonuç olarak DMF ile nanofiberler tamamen düzgün yüzey morfolojisi gösterirken, THF ile nanofiberler yüksek yüzey gözenek yoğunluğuna sahip olarak elde edilmiştir. Çeşitli oranlarda kullanılan iki çözücünün kombinasyonu sonucunda, DMF gibi daha az uçucu olan çözücü oranının artmasıyla fiberdeki gözenek yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir.

Kim ve ark. (2004)'de yapmış olduğu çalışmada kütlece % 20 PBI ve dimetil asetamid (DMAc) ile yaklaşık 185 °C'da 4 saat karıştırılarak çözelti elde etmişlerdir. Bu çözeltilerden elektrospin yöntemiyle elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde 250 nm civarındaki nanofiberlerin homojen ve düzgün görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 2.1'de PBI nanofiberlerin görüntüsü görülmektedir.



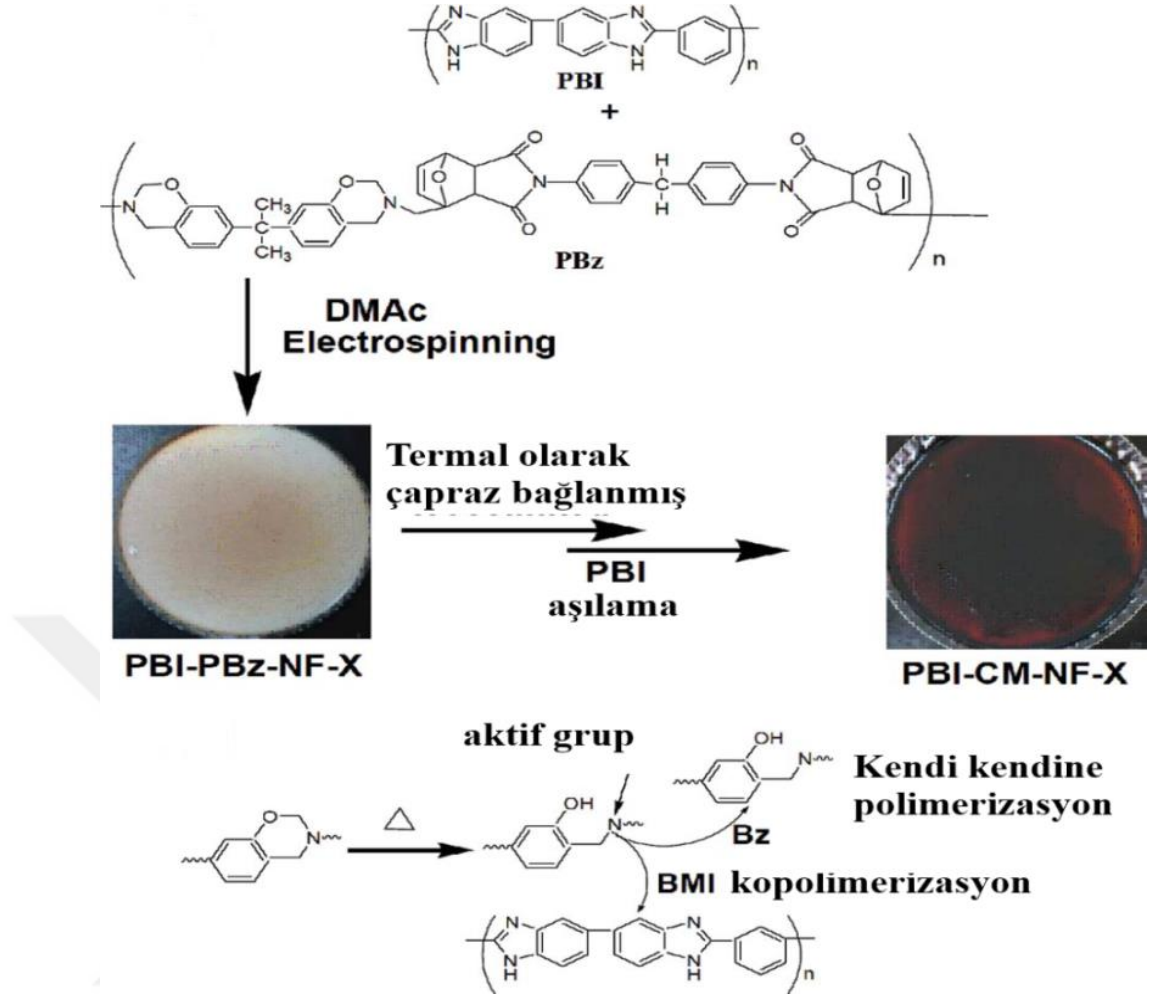
Şekil 2.1. % 20 PBI DMAc çözeltisi ile hazırlanan nanofiberin SEM görüntüsü

Jarusuwannapoom ve ark. (2005)'de yapmış olduğu çalışmada, farklı çözücülerin kullanımının, polistiren çözeltilerinin elektrospin işlemini nasıl etkilediğini araştırmıştır. 18 tür çözücü test ettiklerini ve bunların içerisinde sadece 5 tanesinin (DMF, THF, etil asetat, 1,2-dikloroetan ve metil etil ketonun) polistiren elektro-bantlama için optimal olduğunu bildirmişlerdir. Bu çözücüler kullanılarak elde edilen PS fiberlerinin yüksek

iletkenliğe ve PS solüsyonlarının elektrospinabilite için önemli olan uygun iletkenlik değerlerine sahip olduklarını göstermişlerdir.

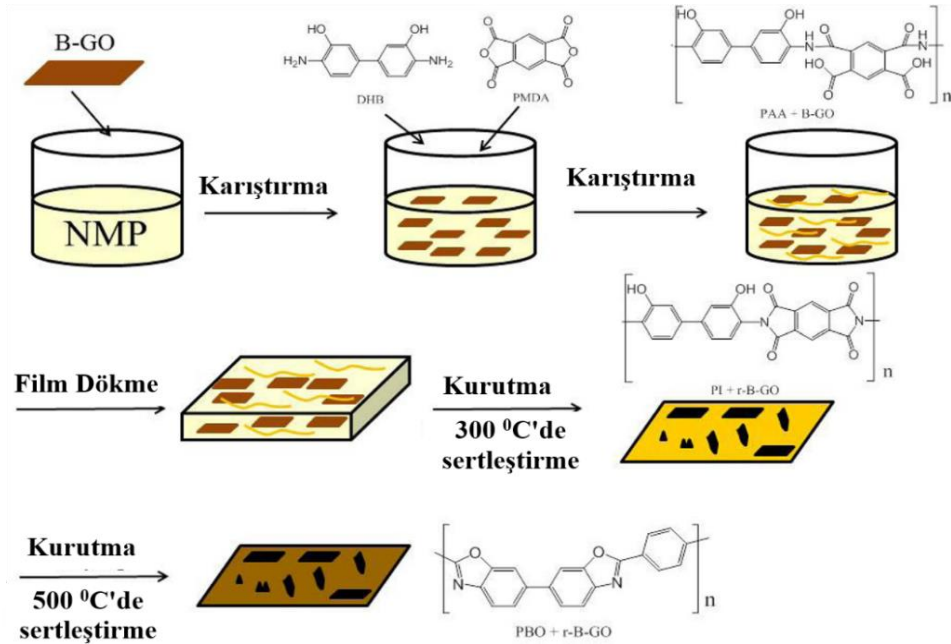
Yang, ve ark. (2012)'de yaptıkları çalışmada polistiren ve polivinilpirolidon nanofiber filimleri elde etmişlerdir. Polar eter gruplarına sahip olmayan polivinilpirolidon, polistiren ile karşılaştırıldığında, ıslatılabilirlik ve nispeten daha yüksek yüzey özellikleri göstermektedir. Yüksek yüzey enerjisinin seviyesi yüzeyin pürüzlülüğüne bağlıdır ve mikro yapıda filmlere neden olur. Polistiren ve polivinilpirolidon, sırasıyla 45 mJ/m^2 - 60 mJ/m^2 yüzey enerjisine sahiptir. Bu çalışmada, % 23 (w/v) oranında PS / DMF ile hazırlanan PS'lerin temas açısı 147° olarak belirlemişlerdir.

Li ve Liu, (2013)'de yapmış oldukları çalışmada polibenzimidazol elektrospin nanofiberlerin membranların proton iletkenliği ile yakıt hücrelerinin değişimi incelenmişlerdir. Bu çalışmada, elektrospinleme işlemi için tuzlar ve diğer ajanlar ilave edilmeden N, N-dimetilasetamid (DMAc) içindeki kütlece % 25 PBI çözeltileri hazırlanmıştır. Çapraz bağlanmış PBI membranlarının hazırlanması için kütle maddesi olarak küçük benzoksazin bileşikler kullanılmıştır. PBI elektrospinleme çözeltilerine küçük moleküllerin eklenmesi ile çözelti viskoziteleri azaltılabilir ve nano lif oluşumu üzerinde bazı olumsuz etkiler yaratabilir. Dolayısıyla bu çalışmada, elektrospinleme PBI çözeltilerine eklenecek bir çapraz bağlama maddesi olarak benzoksazin içeren bir polimer (PBz) tercih edilmiştir. Şekil 2.2'de PBI ve PBz nanofiberlerin kimyasal yapısının ve çapraz bağlanmaları gösterilmiştir.



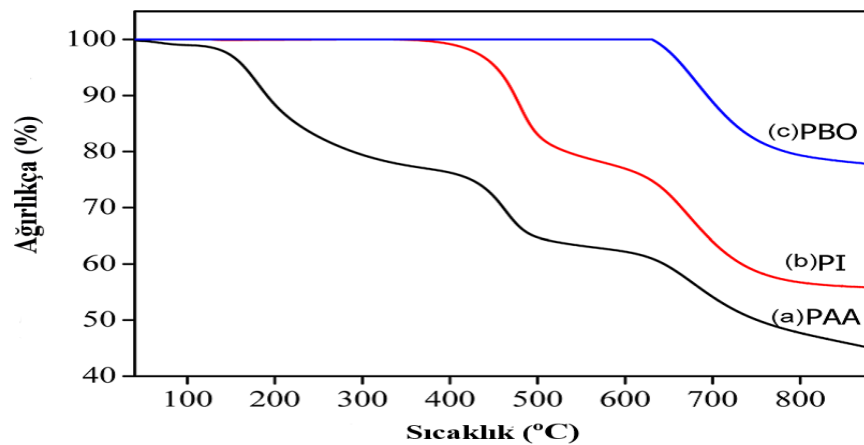
Şekil 2.2. PBI ve PBz nanofiberlerin kimyasal yapısının ve çapraz bağlanmanın gösterimi (Li ve Liu, 2013)

Lim ve ark. (2013)'de, polibenzaksazol (PBO) ile ilgili yapmış olduğu çalışmada, poliamik asit (PAA), N-metil-2-pirolidon (NMP) çözeltisi içinde 3,3'-dihidroksibenzidin ve piromellitik dianhidridin polikondenzasyon reaksiyonu ile elektrik iletkenliğini önemli ölçüde arttıran indirgenmiş grafen oksit / polibenzoksazol (R-GO/PBO) kompozit filmleri başarıyla üretmişlerdir. Şekil 2.3 de Brodie yöntemiyle R-GO/PBO kompozit filmlerin hazırlanması gösterilmiştir.

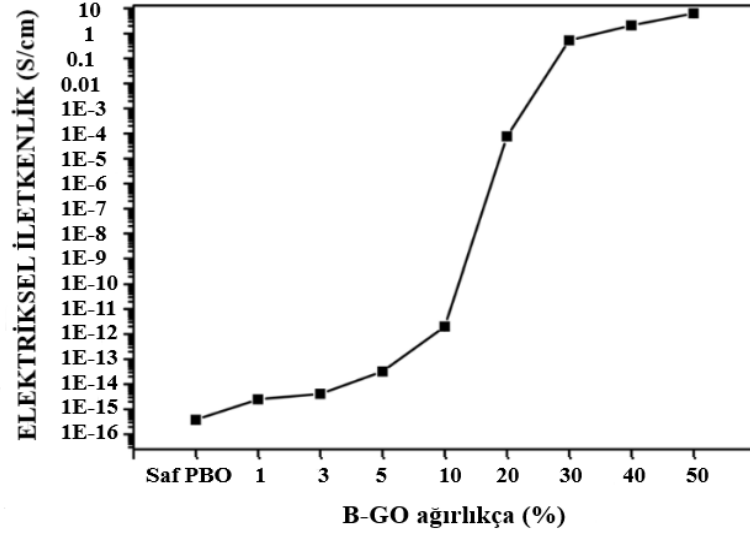


Şekil 2.3. Brodie yöntemiyle R-GO / PBO kompozit filmlerin hazırlanması ,
R-GO: azaltılmış grafen oksit, PBO: polibenzoksazol (Lim ve ark., 2013)

PAA, PI ve PBO filmlerin TGA analizi Şekil 2.4’de görülmektedir. PBO’nun yüksek sıcaklıklara kadar dayanım göstermektedir. Kütle olarak % 50 GO ilavesi yapılarak, çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem sırasında elektriksel iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Kompozit filmler saf PBO filmi ile karşılaştırıldığında elektrik iletkenliğinde önemli bir artışa yol açtığı Şekil 2.5’de görülmektedir. R-GO/PBO kompozit filmler fonksiyonel grupları nedeniyle su, organik çözücüler, epoksitler, hidroksiller, ketonlar ve karbonil grupları da dahil olmak üzere birçok çözücüde etkin bir şekilde dağılabilir. Ayrıca, grafitten elde edilen GO, grafen ve CNT'lere kıyasla düşük maliyetlidir (Lim ve ark., 2013).

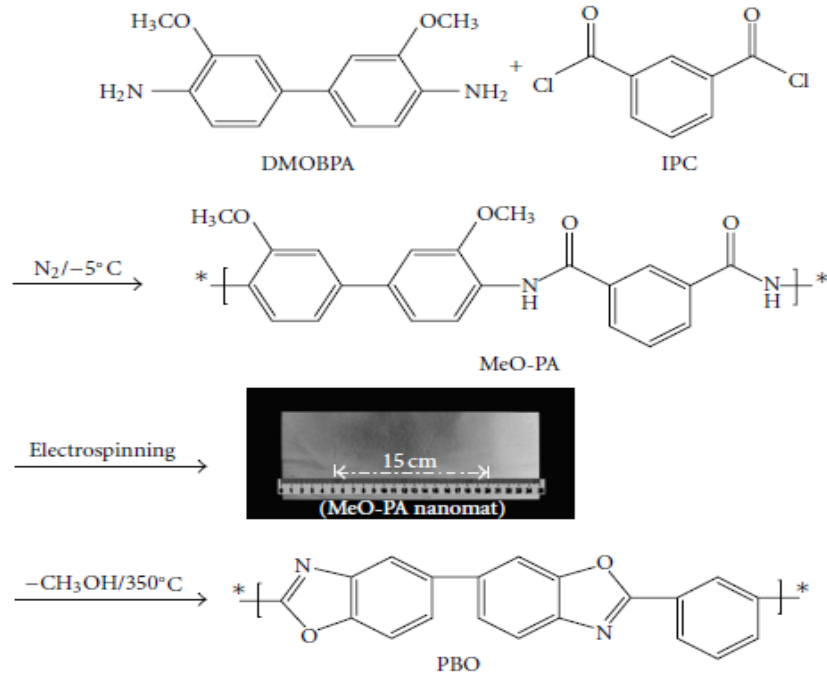


Şekil 2.4. PAA, PI ve PBO filmlerin TGA analizi (Lim ve ark., 2013)



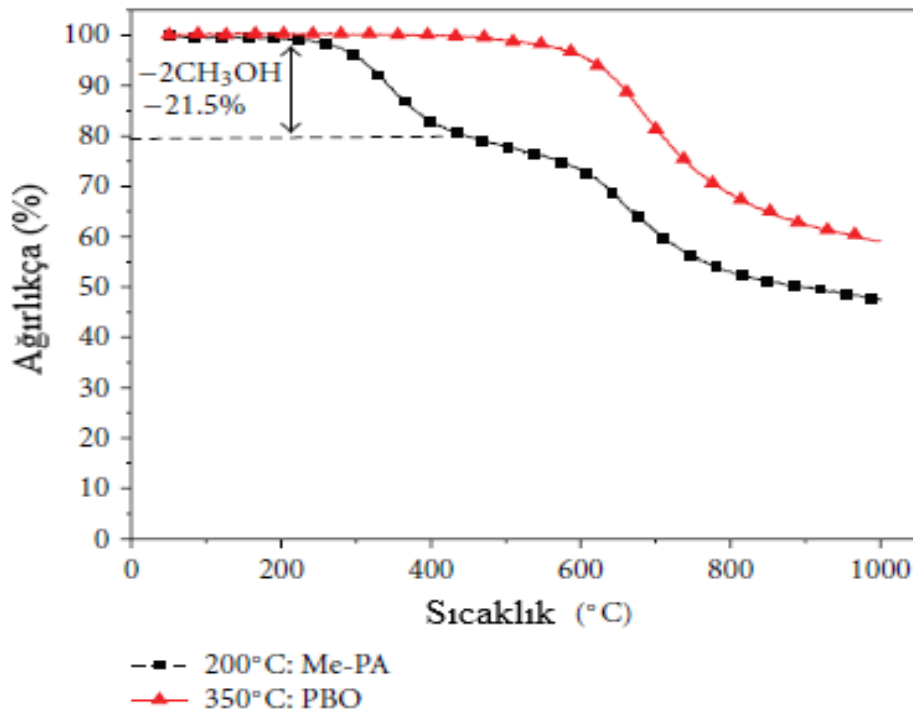
Şekil 2.5. Saf PBO ve kompozitlerinin elektriksel iletkenliği, PBO: polibenzoksazol, GO: grafen oksit (Lim ve ark., 2013).

Duan ve ark. (2010)'da yapmış oldukları çalışmada, polibenzoksazol (PBO) nanofiberler elektrospınleme ve metoksi içeren poliamidinden (MeO-PA), ısıl dönüşüm yoluyla hazırlanmıştır. MeO-PA, düşük maliyetli DMOBPA monomerlerinden sentezlenmiştir. PBO nanofiberler, DMOBPA ve IPC monomerlerinden polikondensasyon, elektrospınleme ve termal dönüşüm yoluyla hazırlanmıştır. Şekil 2.6' da elektrospın PBO nanofiberlerin hazırlanması için şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.6. Elektrospın PBO nanofiberlerin hazırlanması için şematik diyagramı (Duan ve ark., 2010).

Elde edilen PBO fiberler 500 °C'lik bir ilk bozunma sıcaklığı ile 611 °C'ye kadar %5 ağırlık kaybı içeren ve farklı boyut dağılımına sahip birçok nanopor yapılar içermektedir. PBO nanofiberlerin çapı SEM analizinde 300 nm ila 350 nm arasında ölçülmüştür. Düşük maliyetli monomerlerin kullanılması nedeniyle, bu yöntemle elektrospin PBO nanofiber paspaslar, büyük ölçekli ısı ve solvent dirençli PBO nanofiber üretimi için önem kazanmaktadır. Şekil 2.7'de Duan ve ark. 2010'de elde ettiği PBO nanofiberlerinin TGA diyagramı verilmiştir.



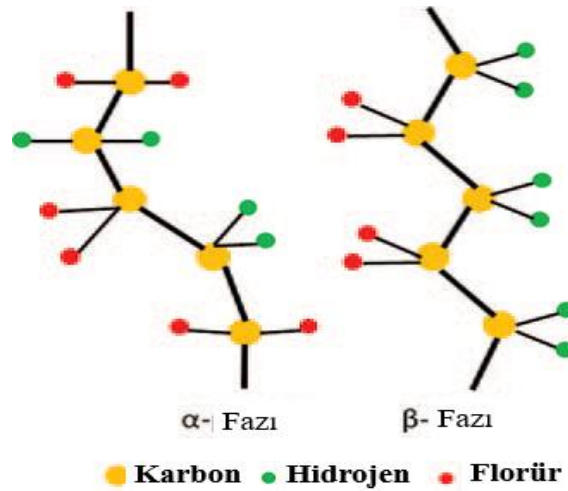
Şekil 2.7. MeO-PA ve PBO'nun 200 °C'de ve 350 °C'de N₂ de 10 °C / dakika TGA eğrileri (Duan ve ark., 2010).

Zhang ve ark. (2014)'de yapmış olduğu çalışmada, polibenzoksazol (PBO) elektrospin nanofiber bantların eldesi üç adımda gerçekleştirmiştir. Isıya dayanıklı elektrospin PBO nanofiberler; 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboxilik dianhidrid (BPDA) ve 3,3'-dihidroksibenzidin (DHB) 'den düşük sıcaklıkta polikondenzasyon ile elektrospinlemeyle hazırlanmıştır. Polimerlerin yapısı, FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz, N₂ atmosferinde % 5'lik kütle kaybı sıcaklığının 643 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta olduğunu göstermiştir. Elektromekanik test sonuçları, PBO nanofiber bantlarının 525 MPa çekme dayanımı ve Young modülü 8.2 GPa olan mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Dahası, termomekanik analiz (TMA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) ile test edilen mükemmel bir termal

mekanik özellikler, PBO nanofiber kayışlarının hem çekme dayanımının tutulması hem de depolama modülünün % 80'in üzerinde olduğunu göstermiştir. Bu ısıya dayanıklı elektrospin PBO nano elyafları koruyucu giysiler, güneş yelkenleri, ısıya dayanıklı filtreler ve benzeri kullanımlar için yüksek performanslı malzemeler yapmak için geniş kullanım alanı sunmaktadır (Zhang ve ark., 2014).

Costa ve ark. (2010)'da yapmış olduğu çalışmada elektrospinleme ile poliviniliden florür (PVDF)/N, N-dimetilformamid (DMF) ve PVDF/DMF/Ac olmak üzere PVDF nanofiberi elde etmişlerdir. PVDF'nin α ve β kristalli fazları oluşumu ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Örneklerde bulunan kristalin fazlar ile fiber morfolojisi Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerden elektrospinleme ile ağırlıklı olarak β fazı içeren küçük damlacıklardan oluşan filmler elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerden ise, sadece β fazı içeren nano-mikron çapındaki fiberlerden (elektrospinleme) oluşan filmler yapılmıştır. Bu sonuçlar, elektrospinleme işleminde bu fazın oluşumunun, esasen çözücü buharlaşma hızı ile ilişkili olduğunu ve işlem sırasında polimerin çekilmesiyle ilişkili olduğunu göstermiştir.

Wei ve ark. (2013)'de yapmış oldukları çalışmada, poliviniliden florür-trifluoetilen (PVDF) nanofiberlerini, çözücü ve çözelti sıcaklığı gibi işleme parametrelere bağlı olarak incelemiştir. Dimetilformamid (DMF)/metil etil keton (MEK) ikili çözücü çifti kullanılarak elektrospin PVDF nanofiberlerini başarıyla toplayıcıda toplamışlardır. SEM analizinde nanofiberlerin yapısı incelenmiş, fiber çapının, konsantrasyon ve çözücülerin karışım oranı gibi çözelti özelliklerine de bağlı olduğunu bulmuşlardır. Elektrospinleme için çözücülerin optimize edilmiş konsantrasyon ve karışım oranı, kütlece % 19 ve DMF/MEK karışımı olarak hesaplamışlardır. Hazırlanan PVDF nanofiber membranın yüksek β -faz içeriğine ve gözenekliliğe sahip olması, lityum-iyon bataryadaki polimer elektrolit için potansiyel bir gözenekli malzeme yapan yüksek iyonik iletkenliğe ve sıvı alımına sahip olması beklenmektedir. Şekil 2.8'de PVDF'nin farklı kristal yapılarının görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.8. PVDF'nin farklı kristal yapılarının görünümü (Wei ve ark., 2013).

Choi ve ark. tarafından (2004)'de elektrospun PVDF ve DMAc ile çözeltisi hazırlanarak nanofiberler elde edilmiştir. Elde edilen PVDF nanofiberler, fiziksel özellik ve boyutsal stabiliteyi geliştirmek için 150-160 °C'da termal olarak işlenmiştir. Gerilme mukavemeti ve kopma esnasındaki uzama ve gerilme modülü, ısı ile işleme göze görülür şekilde iyileşmiş ve elektrospun PVDF nanofiberin kristallliği ısı ile işleme arttırılmıştır. Elektrospun PVDF nanofiber ve 1 M LiN(CF₃SO₂) elektrolit çözeltisinden oluşan polimer elektrolitinin iyon iletkenliği, 1,6-2,0 x 10⁻³ S/cm olarak ölçülmüştür. Elektrospun PVDF nanofiber matris ayırıcı olarak kullanılmak üzere etilen plazma ile muamele edilmiştir. Etilen plazma işlem görmüş mat, PVDF nano lifleri üzerine aşılansmış polietilen (PE) tabakasını eriterek kepenk rolü oynamıştır, yüksek dielektrik sabiti ve kuvvetli elektrik çeken fonksiyonel grup (-CF) gibi çekici özellikleri nedeniyle lityum-iyon bataryanın uygulanmasında (gözenekli polimer elektrolitlere) çok dikkat çekmektedir. Çok miktarda sıvı elektrolit alabilirler. Elde edilen polimer elektrolit oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenliğe ulaşabilir. Sonuç olarak, PVDF'ye dayanan bu tür polimer elektrolitin lityum-iyon bataryada kullanım için uygun olduğu bulunmuştur.

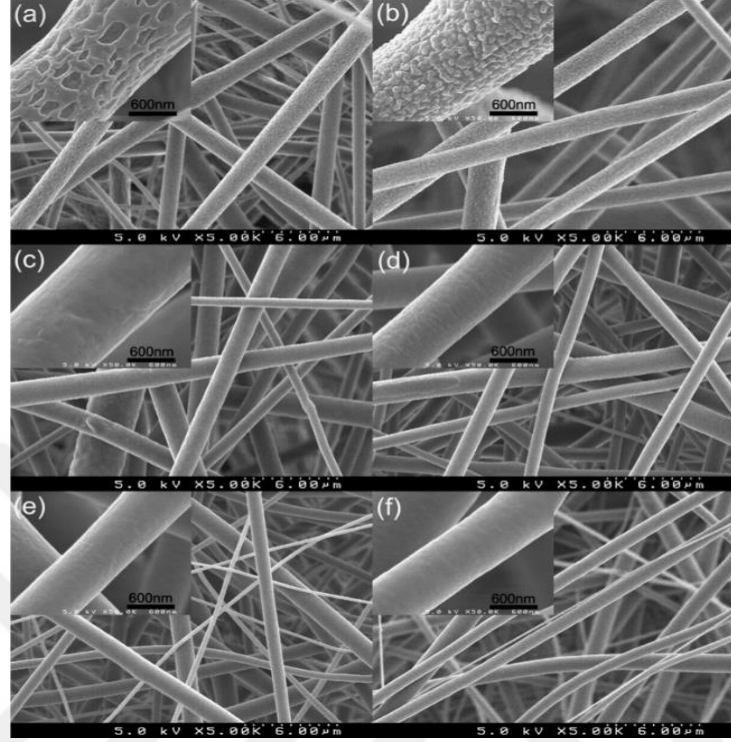
Pu ve ark, (2005)'de yapmış olduğu çalışmada (PBI/PI) ve (PBI/PVP) ile yapılan karışımların, proton iletkenliği, su tutma kapasiteleri incelenmiştir. Polibenzimidazol (PBI) / poliimid (PI) ve polibenzimidazol (PBI) / polivinilpirolidon (PVP) karışımları hazırlanmıştır. Karışımlar fosforik asit (H₃PO₄) katkılı olarak hazırlanıp, asit katkılı PBI / PI ve PBI / PVP karışımlarının proton iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça, H₃PO₄ katkılı PBI / PVP karışımlarının proton iletkenlikleri artmıştır. PVP polimeri suda çözünür bir polimerdir, PBI ve PI polimerleri ise suda çözünmezler. Artan PVP içeriği ile su alımının arttığı gösterilmiştir. Şişme deneyinden sonraki

PBI/PVP kütle kaybı sınırlıdır ve PVP içeriğinden bağımsızdır. Bu durum PBI/PVP karışımlarının homojen karışmasından kaynaklanmaktadır. PBI ve PVP arasındaki etkileşim PVP ve su arasındaki etkileşimden daha güçlüdür (Pu ve ark., 2005).

Mansouri ve ark. tarafından (2018)'de yapılan çalışmada PVDF, THF ve DMF içeren bir çözelti kullanılarak elektrospindle yöntemiyle nanofiberler oluşturulmuştur. THF/DMF oranının çözeltideki etkileri ve ayrıca, PVDF konsantrasyonunun elde edilen nano lif morfolojisi ve çapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde THF eklenerek, daha düşük çaplı daha düzgün ve daha homojen nano liflerin elde edildiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, THF oranının daha da artırılmasıyla, çözelti taylor koni-jet konumundayken kolektöre ulaşmadan önce hızlı bir şekilde iğnenin ucu üzerinde nanofiberler oluşturulmaktadır. % 20 - % 15 ve % 10 PVDF oranlarında çözelti hazırlanmıştır, ve 200 ila 300 nm çapındaki en iyi ve homojen nano lifler THF: DMF ve % 10 PVDF konsantrasyonu için 3:1 oranında elde edilmiştir (Mansouri ve ark., 2018).

Choi ve ark. 2007'de yapmış olduğu çalışmada PVDF nanofiberler hazırlanırken kullanılan DMAc çözücüsünün konsantrasyonu ile birlikte ortalama elyaf çapının kademeli olarak azaldığı bulunmuştur. Bu nedenle, elektrospin PVDF nanofiberlerin yüzey morfolojisi büyük ölçüde karışım çözücü bileşimine dayanmaktadır. Çözücü olarak Ac veya Ac/DMAc kullanılarak hazırlanan elektrospin PVDF nanofiberlerin çoğunda, pürüzsüz bir yüzey ve silindirik şekiller gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisinde yüksek miktarda Ac bulunduğunda, elektrospin PVDF nanofiberleri oldukça farklı bir morfoloji göstermektedir. Ac kullanılarak hazırlanan elektrospin PVDF nanofiberlerinin yüzeyindeki düzensiz gözenekler, Şekil 2.9'da görülen (a) örneğindeki Ac/DMAc (9/1) oranında hazırlanan nanofiberlerin yüzeyinde bazı tümsekler ve pürüzlü kısımlar görülmüştür. Elde edilen iki nanofiber arasındaki bu morfolojik fark, elektrospindle sırasında çözücünün buharlaşmasının farklı davranışlarından kaynaklanmaktadır. DMAc'nin elektrospindle sırasında çözücünün buharlaşması ve fiberin katılması süreci üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. Bu bakımdan, Ac'un nanofiber yüzeyindeki buharlaşması DMAc'in yüksek kaynama noktası ile engellenir, bu da sadece Ac kullanılarak elde edilenden oldukça farklı bir yüzey morfolojisi ile sonuçlanmaktadır. Bu sonuçlar, elektrospin PVDF nanofiberlerin yüzey morfolojisinin ve fiber çapının, elektrospindle için kullanılan polimer çözeltisinin bileşiminden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Yüksek Ac içerikli karışım çözücü ile oluşturulan elektrospin PVDF fiberlerin, gözenekli, pürüzlü ve tümsek alanlar dahil olmak üzere

benzersiz bir yüzey morfolojisine sahiptir. Artan uçucu olmayan çözücü (DMAc) içeriği ile fiber çapının azaldığı gözlenmiştir (Choi ve ark., 2007).



Şekil 2.9. Ac ve DMAc kullanılarak hazırlanan elektrospun PVDF membranlarının SEM görüntüleri (a) Ac, (b) Ac/DMAc (90/10), (c) Ac/DMAc (80/20), (d) Ac/DMAc (70/30), (e) Ac/DMAc (60/40) ve (f) Ac/DMAc (50/50) (Choi ve ark., 2007).

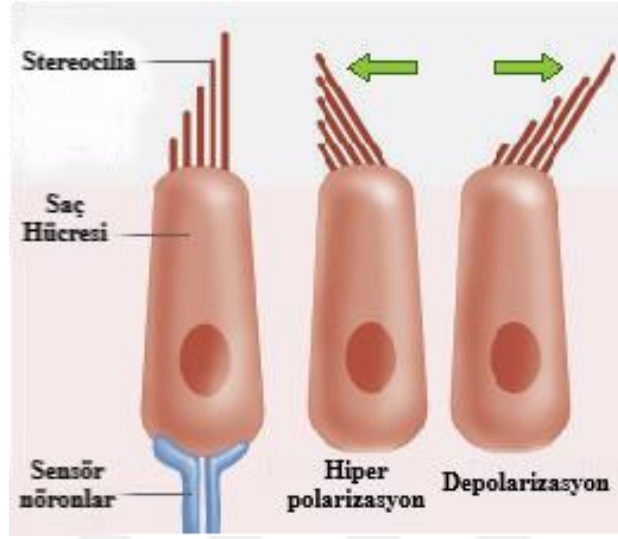
Walker 2018 yılında yapmış olduğu çalışmada işitme kaybı çok yaygın olan önemli bir soruna çözüm getirmeye çalışmıştır. Yüksek kronik sese sürekli maruz kalma, doğum kusurları veya hastalıklar sonucu meydana gelebilmektedir. Günümüzde, işitme cihazları ve koklear implantlar, işitme kaybı için geliştirilmiştir. İşitme cihazları, amplifikasyon prensibine dayanır. Sesleri elektrik sinyalleri olarak kaydetmek için bir mikrofon kullanılır, bunlar daha sonra işitme cihazı içinde işlenir. İşlemden sonra, bir hoparlör elektrik sinyallerini kullanıcının kulağına yönlendirilen yükseltilmiş ses dalgalarına dönüştürür. Bu çözüm hastaların hafif-orta şiddette işitme kaybı olduğu durumlarda uygulanabilir. Bu yöntem, iç kulak ve koklea yapısının, bozulmasına rağmen normal fonksiyonlarını yerine getirebilmesini gerektirir. Bozulma genellikle koklea içindeki hasarlı veya ölü saç hücreleri olarak ortaya çıkar. İşitme cihazlarının eksik olan bazı saç hücrelerini telafi etmesini sağlamak için kokleaya yayılan önemli miktarda hayatta kalan saç hücresi olmalıdır. Ciddi ya da toplam işitme kaybı olanlar, doğal işitme duyularını bir arada sağlamak için koklear implantları kullanabilirler (Walker, 2018).

İmplantlar, işitsel sinirlere doğrudan stimülasyon sağlamak için hastanın kulağına cerrahi olarak implant edilmesini gerektirir. Bu elektrotlar, kokleayı ve sesi iletmek ve bilgiyi beyne iletmek için kullanılan saç hücrelerini etkili bir şekilde değiştirir. Bunun yerine elektrotlar doğrudan işitsel nöronları uyarır ve farklı bir işitme duyusu sağlar. Üretilen nanofiberler, koklea iç saç hücrelerinin yerine kullanılacaktır. Bu, solüsyonumuzun saç hücreleri ölü veya eksik olduğunda uygulanabileceği, ancak iç kulakta kalan kısmın işlevsel olmasını gerektireceği anlamına gelir (Walker, 2018).

Nanofiberler işitsel nöronlara bir akım iletir ancak ses dalgası uyarınları nedeniyle deforme olabilir. Bu nedenle doğal iç kıl hücrelerinin yerini alacak piezoelektrik PVDF polimerinden elde edilen nanofiberler bu amaçla kullanılmaktadır. Stereocilia, sıralar halinde dizilmiş ve bir saç hücresinin üstüne istiflenmiş tek saç tellerine benzeyen elyaflardır. Stereocilia, saç hücrelerinin önemli bir parçasıdır çünkü iç kulak sıvısındaki hareketleri, sesi doğal olarak nasıl algıladığımız için hayati öneme sahiptir. Stereocilia, akustik bir girişi elektriksel bir çıkışa dönüştürür. Stereocilia büküldüğünde iyon kanallarını kıl hücrelerine açarlar; bu da potasyum ve kalsiyum iyonlarının hücre gövdesine girmesine izin verir. Bu iyon akışı, saç hücrelerinin işitsel nöronla etkileşimine aracılık eder. Nöronlar daha sonra beyin ile iletişim kurar ve işitsel bilgi sağlar. Nanofiber yardımıyla iç yapısı değiştirilen saç hücresinin şematik görüntüsü Şekil 2.10'da görülmektedir (Walker, 2018).

Walker 2018 yılında yapmış olduğu çalışmada, işitme kaybını gidermek için koklear implantlara alternatif bir çözüm olarak kullanılmak üzere elektrospin yapan nano elyaflara odaklanmaktadır. Kendinden kutuplu piezoelektrik nano elyaflar için çapları 50-100 nanometreden değişen lifler gerektirecektir. Bu boyut gereksinimi, kendinden kutuplu liflere duyulan ihtiyacı temel almaktadır. Kendinden kutuplu lifler PVDF'nin fazı, alfa fazından beta fazına dönüştürülecek ve piezoelektrik olacaktır. Elyafların test fareleri içine yerleştirildiği bir gösteriye yardımcı olabilmesi için polimer çözeltilerine floroforları dahil etmek gerekmektedir. Florofor, liflerin iç kulağa başarılı bir şekilde teslim edilmelerini sağlamak ve yerini izlemek için gerekli yöntem olacaktır. Bu amaçla PVDF'nin kütlece %18 ve %16 solüsyonları hazırlanmıştır. Solüsyonlar hazırlanırken, önce her zaman bir flakona PVDF , daha sonra gerekirse DMF ve ardından Ac eklenir. Bu prosedür, Ac'un buharlaşmasını sınırlamaya yardımcı olmak için yapılmıştır. Floroforu polimer çözeltilisine dahil etmek için çözücülerden birinde çözülmüş. Bu, az miktarda F8BT'nin kloroform içerisinde çözündürülmesi ve ardından bu çözeltinin Ac ile

bir karışım içine konmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrospin işlemi ile elde edilen PVDF nanofiberlerin çapı 180-200 nm civarındadır (Walker, 2018)

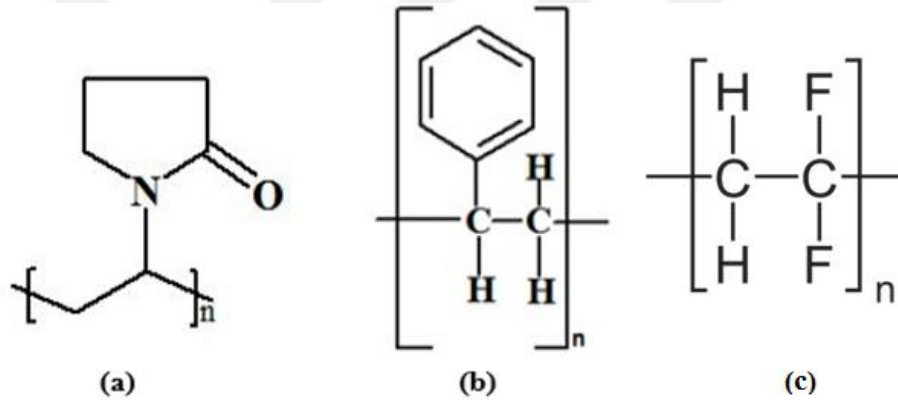


Şekil 2.10. Nanofiber ile değiştirilebilen bir iç saç hücresinin görüntüsü (Walker, 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Polivinilpirolidon (PVP, Mw; 1300000), polistiren (PS, Mw: 192000), poli(viniliden florür) (PVDF Mw: 455000) Sigma Aldrich firmasından, tetrahidrofuran (% 99.8'lik THF) ve dimetilasetamid (DMAc) Merck firmasından temin edilmiştir (Çizelge 3.1). PVDF'in yüksek mekanik özelliklere sahip, düşük kütleli, asitlere ve termal dayanımı olan ve kolay nanofiber olabilmesi nedeniyle PVDF seçilmiştir (Sanchez ve ark., 2013) DMF (%99,8 saflıkta) çözücüsü PBI, PS ve PVDF'i çözerek elektrospin yöntemi için uygun şartı sağlayacak bir çözelti hazırlamak amacıyla kullanılmıştır. PVP, PS ve PVDF'in kimyasal yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

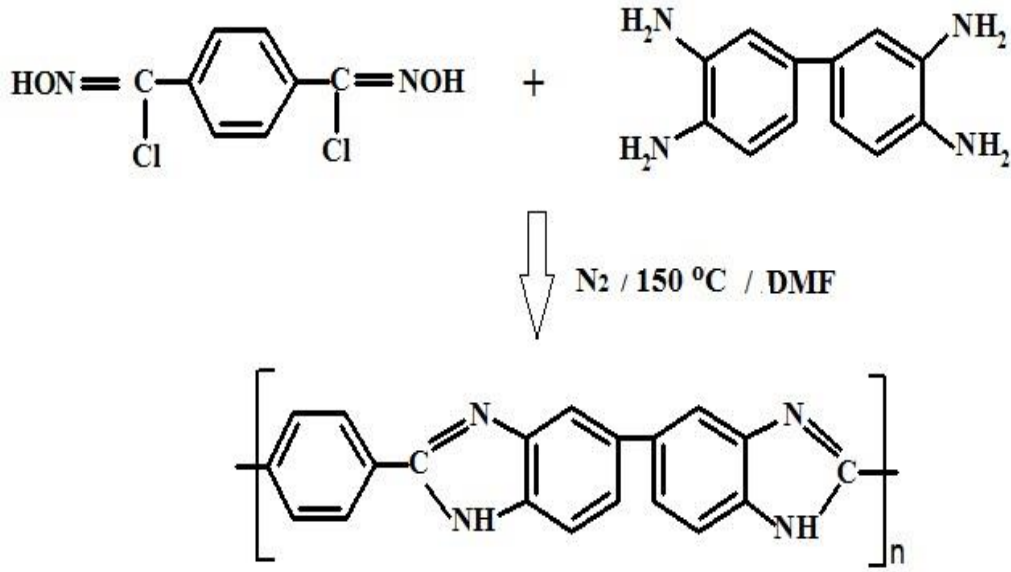


Şekil 3.1. PVP (a), PS (b) ve PVDF (c) kimyasal yapısı

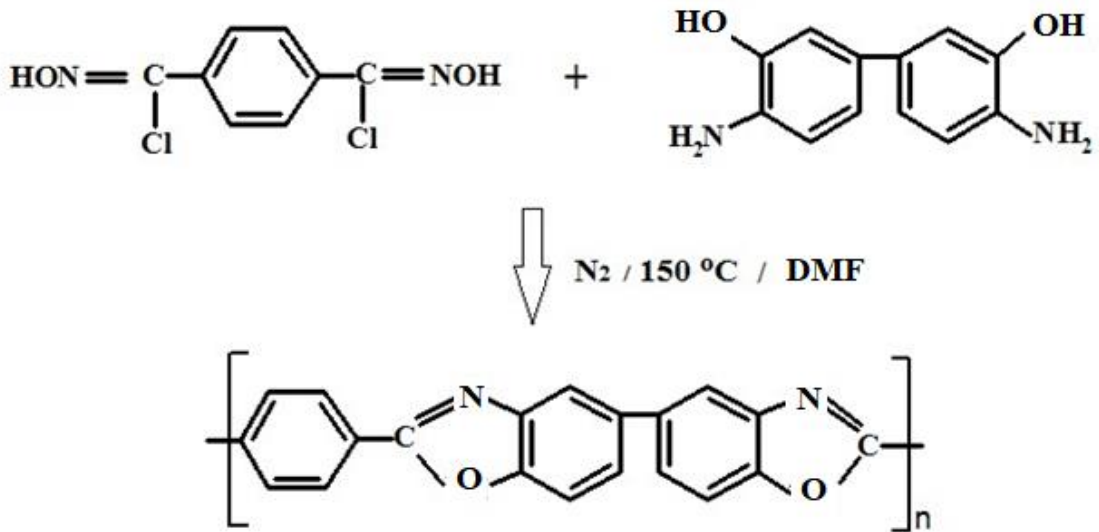
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar, mol kütleleri ve temin yerleri

Kimyasal malzemeler	Mol kütleleri (gmol ⁻¹)	Tedarikçi
PBI (Polibenzimidazol)	>55,000	Özaytekin ve ark. (2008)
PBO (Polibenzoksazol)	>55,000	Özaytekin ve ark. (2008)
PVP (Polivinil pirolidon)	1,300.000	Sigma Aldrich
PS (Polistiren)	192,000	Sigma Aldrich
PVDF (Poliviniliden florür)	455,000	Sigma Aldrich
DMF (Diformamid)	73,09 g/mol	Merck
THF (Tetrahidrofuran)	99,8 g/mol	Merck
Ac (Aseton)	58,08 g/mol	Merck
DMAc (Dimetilasetamid)	99,8 g/mol	Merck

PBI ve PBO polimerleri, hidroksamoil klorürler [tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür), 4,4'-bis(fenil hidroksamoil klorür)eter] ile aromatik amin [3,3'-diamino benzidin ve 3,3'-dihidroksi benzidin] monomerlerinden polikondenzasyon reaksiyonuyla literatürden yararlanılarak sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. (Özaytekin ve Karataş, 2005, Özaytekin ve Karataş, 2008) . Şekil 3.3'de poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzimidazol)] (PBI) ve poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzoksazol)] PBO sentez reaksiyonları gösterilmektedir (Özaytekin ve Karataş, 2008).



Şekil 3.2. Poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzimidazol) (PBI1)]



Şekil 3.3. Poli [2,2'- (p-fenilen) -5,5'-bis (benzoksazol) (PBO1)]

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan polibenzimidazol ve polibenzoksazol yapıları

Madde Adı	Kimyasal Formülü
PBI-1	
PBI-2	
PBI-3	
PBO-1	
PBO-2	
PBO-3	

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektroselin tekniği

100 yıldır uygulanan tekniklerden biri olan elektroselin yöntemi ile polimer çözeltilerinden yüksek voltaj kaynağı kullanarak lifli yapılar elde edilmektedir. 1934 yılında Anton Formhals tarafından bu yöntemin patenti alınmıştır. 1971 yılında Baumgarten bu yöntem ile elektrik kuvveti kullanarak akrilik mikro fiberler üretmiştir. Nanofiberler, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Temel işlemler ve Termodinamik 1 Araştırma Laboratuvarında üretilmiştir. Bunun için hazırlanan PBI ve PBO çözeltileri, 20 kV voltajda ve 1 mL akış hızında 15 cm mesafede elektrospindleme ile lif haline getirilmiştir. Kullandığımız elektrospindleme cihazı Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Kullandığımız elektrospindleme cihazı

En uygun parametre olarak belirlediğimiz 20 kV’luk cihaz voltajı altında, 15 cm mesafede elektrospindleme işleminde kullanılan parametreler Çizelge 3.3.’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Elektrospindleme işleminde kullanılan parametreler.

Polimerler	Polistren (PS) Mw 192,000
	Polivinilpirolidon (PVP) Mw 1,300,000
	Polibenzimidazol (PBI) Mw 450,000
	Polibenzoksazol (PBI) Mw 450,000
	Poliviniliden florür (PVDF) Mw 455,000
Çözücüler	Dimetilformamid (DMF) saf 99.8%
	Tetrahidrofur (THF)
	Dimetilasetamid (DMAc) saf 99.8%
	Aseton (Ac) saf 99.8%
Konsantrasyonlar	20 wt.% (PS,PVP) , 5 wt.% (PBI)
Yüksek voltaj	20 kV
İğne ucu-kollektör mesafesi	10 cm
Akış hızı	0.4 ml/dk
Elektrospindleme biriktirme zamanı	60 dk
Çevresel Nem	25–30 %

3.2.2. Elektroselin işlemi için PBI özeltilerinin hazırlanması

DMF, DMF/DMAc ve DMF THF çözücülerini ile çözelti hazırlanması

PBI1 polimerinin PVP, PS ve PVDF ile nanofiberleri (PBI1) aşağıdaki yedi farklı çözelti hazırlanılarak elde edilmiştir. Çizelge 3.4’de kısaltmaları verilmiş PBI1 polimer lifleri belirtilen oranlarla manyetik karıştırıcıda 300 rpm’de 24 saat karıştırılıp çözeltiler elektroselin işleminde kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. PBI-1 Nanofiberler için kullanılan çözücü çiftleri ve polimer hibrit oranları

PBI-1 Nanofiber	PBI-1 fiberleri için hazırlanan çözücü ve çözücü çiftleri (hacimce oran)	Hibrit olarak kullanılan polimer	Kütleye PBI ve hibrit polimer oranı (PBI:hibrit polimer)
PBINF1a	DMF	PVP	1:4
PBINF1b	DMF/DMAc (4:1)	PVP	1:4
PBINF1c	DMF/THF (4:1)	THF	1:4
PBINF1d	DMF	PVDF	(1:10)
PBINF1e	DMAc	PVDF	(1:10)
PBINF1g	DMAc ve 1 M sülfirik asitle doplanmış	PVDF	(1:10)
PBINF1	DMF/Ac (3:1)	PVDF	(1:10)

Elde edilen yedi çözelti için elektroselin işlemi yapılıp, en uygun şart olarak 20 kV voltajda ve 1 mL akış hızında 15 cm mesafede elektroselinleme ile PBI-1 polimeri ile hibrit lifler elde edilmiştir. Bu fiberlerin homojen ve nokta atışının en az olduğu, dolayısıyla IEC değerinin en yüksek olduğu ve optimum özücü DMF ve Ac ile elde edilmiş PBI-1 fiber kaplamalarında gözlenmiştir. Bu yüzden tez çalışmasındaki diğer fiber eldeleri DMF ve Ac özücü çifti kullanılarak devam etmiş ve PBI-2 ve PBI-3 için de bu çözeltiler çalışılmıştır. Çizelge 3.5’de PBI1, PBI2 ve PBI3 nanofiberi için DMF/Ac özücü çifti ve polimer hibrit oranları verilmiştir.

Çizelge 3.5. PBI Nanofiberler için DMF/Ac çözücü çifti ve polimer hibrit oranları

PBI1, PBI2 ve PBI3 Nanofiberleri	PBI fiberleri için hazırlanan çözücü ve çözücü çiftleri (hacimce oran)	Hibrit kullanılan polimer	olarak Kütütlece PBI ve hibrit polimer oranı (PBI:hibrit polimer)
PBINF1	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10
PBINF2	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10
PBINF3	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10

3.2.3. Elektrospin işlemi için PBO çözeltilerinin hazırlanması

PBO fiberleri eldesinde PBI fiberlerindeki gibi çözücü çifti olarak DMF ve Ac kullanılmıştır. PBO yapısı çözücülere karşı oldukça direnç gösteren bir malzeme olması nedeniyle en uygun çözüldüğü çözücü çifti DMF ve Ac olarak belirlenmiştir, Çizelge 3.6'da nanofiberlerin kodları ve çözücü çifti oranları verilmiştir.

Çizelge 3.6. PBO Nanofiberler için DMF/Ac çözücü çifti ve polimer hibrit oranları

PBO1, PBO2 ve PBO3 Nanofiberleri	PBO fiberleri için hazırlanan çözücü ve çözücü çiftleri (hacimce oran)	Hibrit kullanılan polimer	olarak Kütütlece PBO ve hibrit polimer oranı (PBO:hibrit polimer)
PBONF1	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10
PBONF2	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10
PBONF3	DMF/Ac (3:1)	PVDF	1:10

Viyal içerisine DMF ve Ac (3:1) oranında alınmıştır. Hibrit polimer olarak PVDF ve PBO, kütlece (10:1) oranında viyaldeki çözücü çifti (DMF ve Ac) üzerine eklenmiştir. Homojenizatör kullanılarak çözelti karıştırılmıştır. Her üç PBO ile elde edilen çözeltiler için elektrospin işlemi 20 kV'luk cihaz voltajı altında, 10 cm mesafeden alüminyum folyo üstünde biriktirilmiştir.

3.3. İyon Değişim Kapasitesi (IEC)

Nanofiber karışımları bir gece boyunca 50 mL (1 M NaCl çözeltisi) içinde doyuruldu, böylece (-NH-) protonları sodyum iyonları ile yer değiştirdi. İndikatör olarak fenolftalein kullanılarak, kalıntı çözelti 0.01 N NaOH çözeltisi ile titre edildi. IEC değeri (mmol/g 'de) Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Kumar ve ark., 2016).

$$IEC = (V_{NaOH})(S_{NaOH})/W_{dry} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

V_{NaOH} : Titrasyonda harcanan NaOH hacmi

S_{NaOH} : NaOH çözeltisinin molaritesi

W_{dry} : Nanofiberin kuru ağırlığı

3.4. Ses Sönümlenme Ölçümü

Hava basıncının değişimi ses olarak tanımlanır. Alan başına kuvvet birimi hava basıncı birimidir. Ölçüm değeri, bu referans değerinin oranı olarak ifade eden bazı referans değerler desibel (dB) olarak logaritmik bir ölçüm için seçilmelidir. $\log(1) = 0$ olduğu bilinmekte ve eğer ölçüm değişkenlerimiz referans değerlere eşit ise, 0 dB'lik bir değer elde edilmektedir. Ölçümlerimizin değişkenleri referans değerlerden daha yüksekse, dB'yı pozitif bir değer alabiliriz ve ölçümlerimizin değişkenleri referans değerlerden daha düşükse, dB değerini negatif alabiliriz. İşitme eşik basıncı amplitüdü 2.10^{-5} Pa olarak alındı ve ses basıncı seviyesinin (SPL) tanımlanması için kullanıldı. Desibeldeki ses basıncı seviyesi aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmektedir.

$$L_p(dB) = 20 \log \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{Denklem 3.2})$$

L_p : Ses basıncı desibel olarak

P : Akustik güç seviyesi

P_0 : Referans alınan ses basıncı

Ses ötesi dönüştürücüler, ses basıncını bir elektrik sinyaline dönüştürür. Bu elektriksel sinyallerin voltajdaki genliği, dönüştürücünün önündeki ses basıncıyla orantılıdır. Bu nedenle, desibel cinsinden ifade edilen logaritmik ölçüm, denklem (3.3) 'de gösterildiği gibi voltaj olarak tanımlanabilir. Çünkü ultrasonik dalgaların amplitüdüleri osiloskop ekranındaki voltaj biriminde görülür. Ses sönümlenme seviyesi ölçümleri için Denklem (3.3) kullanılır. Ses azaltma ölçümleri için darbe eko çakışma yöntemi kullanılır (Papadakis, 1967).

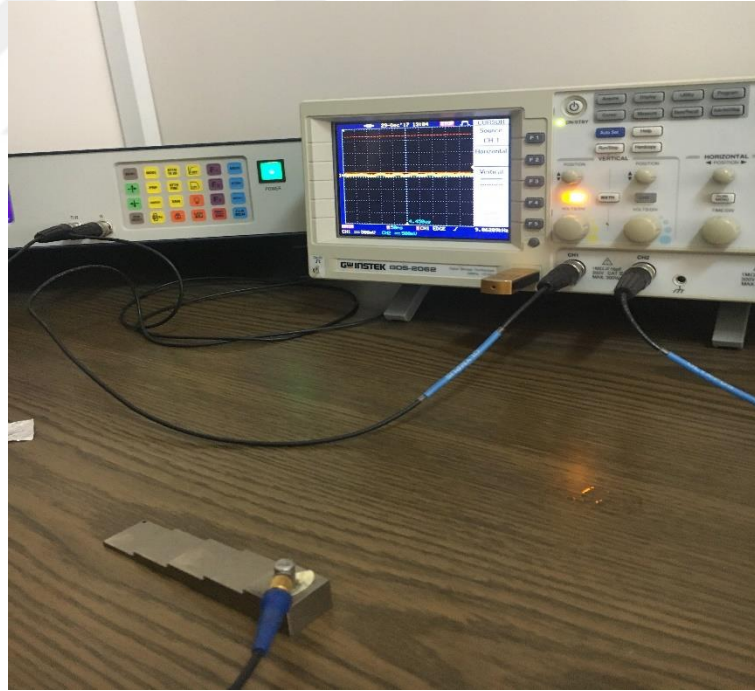
$$L_V(dB) = 20 \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

L_V : Voltaj seviyesi

V : Ölçülen voltaj

V_0 : Referans voltaj

Ses basıncı seviyesini hesaplamak için 5800 PR (Olympus, ABD) ve GDS-2062 (GW Instek, Tayvan) adlı bir 60 MHz dijital osiloskop adlı bir 35 MHz pulser / alıcı kullanılır. Uzunlamasına ses dalgaları üretmek için 20 MHz'lik bir merkez frekans dönüştürücü (V116-Olympus, ABD) kullanılır ve sönümleme ölçümleri için birleştirme ortamı olarak gliserin (Olympus, ABD) kullanılır. Şekil 3.5'de ölçüm yaptığımız cihaz görülmektedir. Voltaj seviyesi L_V olarak kısaltılırsa, voltaj (L_V) cinsinden ses basıncı seviyesi denklemde gösterildiği gibi yazılabilir:



Şekil 3.5. Ses basıncı seviyesini hesaplamak için kullandığımız dijital osiloskop cihazımızın görünümü

3.5. Su Tutma Analizi

Gravimetrik yöntem kullanılarak dört gün boyunca numuneler saf su içerisinde oda sıcaklığında bekletilmiş ve sonra numuneler sudan çıkarılarak yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır. Su tutma yüzdeleri Denklem (3.4)'e göre hesaplanmıştır.

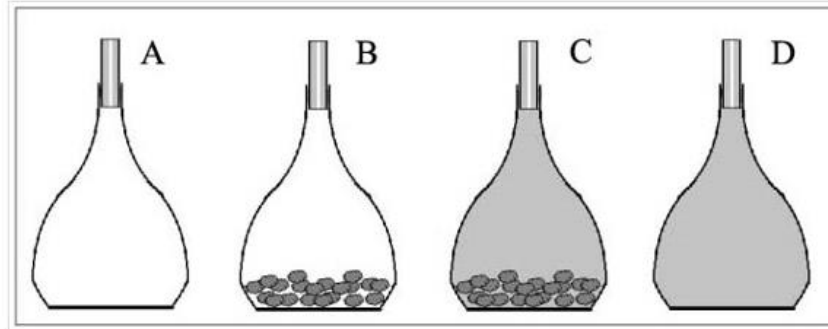
$$Tutulan\ Su\% = \left(W_t - W_0 \right) \cdot 100 / W_0 \quad (\text{Denklem 3.4})$$

W_t : Su tutmuş nanofiber kütlesi

W_0 : Kuru nanofiber kütlesi

3.6. Fiberlerin Yoğunluk Ölçümünün Yapılması Tekniği

Fiberlerin yoğunluk ölçümü piknometre yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Piknometre yöntemiyle yoğunluk ölçümü şematik gösterimi (Kaftelen, 2013)

- A : şişe + kapak
- B: şişe + kapak+ nanofiber
- C: şişe + kapak + nanofiber + su
- D: şişe + kapak + Su



Şekil 3.7. Piknometre yöntemiyle elde ettiğimiz nanofiberlerin yoğunluk ölçümünün şematik gösterimi

ρ : kullanılan sıvının yoğunluğu (saf su için 1g/cm^3)

$$\text{Görünür yoğunluk} = \frac{(B-A)}{(D-A)-(C-B)} \times \rho \quad (\text{Denklem 3.5})$$

3.7. Nanofiber Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar

3.7.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek voltaj uygulayarak elektronları numune üzerine gönderir. Gönderilen elektronların çeşitli girişimleri uygun algılayıcılarda toplanarak katot ışınları tüpünün ekranında toplanmasıyla yüzeye ait SEM görüntüsü elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller yardımıyla bilgisayar monitörlerine verilmektedir. SEM numunenin yüzey topografisi, liflerin şekli ve çapı hakkında bilgi verir. Çalışmamızda liflerin morfolojisini gözlemlemek için Phillips XL-30S FEG ve ESEM Quanta 250 FEG kullanıldı.

Bu çalışmada, SEM cihazıyla elektrospın yöntemi ile elde edilen fiber yapıların çapları, fiber dağılımı ve su tutmaya bağlı fiber çaplarının değişimi Şekil 3.8'de incelenmiştir.



Şekil 3.8. SEM cihazına ait genel görünümü

3.7.2. FT-IR

Organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan ve numunedeki fonksiyonel grupları moleküldeki bağların titreşim frekansını ölçerek gruplar hakkında bilgi almak için kullanılan cihazdır. Çalışmada Bruker-Platinum ATR-Vertex 70 spektrometresi (Şekil 3.9) kullanılmıştır ve numunedeki bağlar ve fonksiyonel guruplar incelenmiştir.



Şekil 3.9. FT-IR cihazına ait genel görünümü

3.7.3. TGA

Artan sıcaklık ve zamana bağlı organik veya inorganik numunelerin kütlelerindeki değişimi belirlemek için kullanılan analizdir. Bu çalışmada hem artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kayıpları, hem de numune içerisindeki madde miktarlarının yüzde olarak tespiti için TGA diyagramından yararlanılmıştır. TGA cihazının görünümü Şekil 3.10'de verilmiştir.



Şekil 3.10. TGA cihazına ait genel görünümü

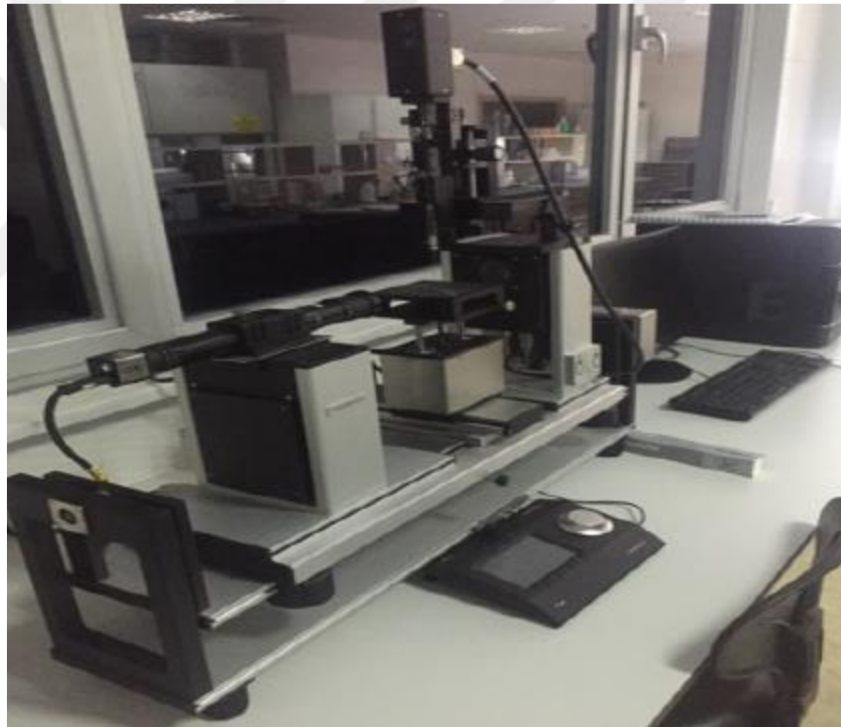
3.7.4. AFM (Atomik kuvvet mikroskobu)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Bir materyal yüzeyinin nano ölçekte topografik, optik, elektriksel veya manyetik incelenmesinde kullanılan sistem üzerinde, 440 nm dalga boyunda lazere sahip SNOM ünitesi yanında, biyolojik örnekler için sıvı içinde tarama yapabilen tarayıcı

içermektedir. Öte yandan, topografik analizler için sırasıyla 1, 10 ve 100 mikrometrelik tarayıcılar mevcuttur. Atomik kuvvet mikroskobunda temaslı (contact) ve temassız (non-contact) olmak üzere iki ana teknik kullanılmaktadır. Özellikle temassız ölçümde kantileverin ucundaki iğne titreşim hareketi yaptığı için yumuşak yüzeylerde daha yaygın kullanılır (İltek, 2018).

3.7.5. Temas açısı ölçüm cihazı

Temas açısı ölçüm cihazı olarak, Selçuk Üniversitesi İLTEK laboratuvarında bulunan, Model OCA 50 (Data Physics Instruments GmbH) cihazı kullanılmıştır, Şekil 3.11'de cihaza ait genel görünüm görülmektedir.



Şekil 3.11. Temas açısı ölçüm cihazına ait genel görünümü (Gürsoy, 2018)

3.7.6. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

Entek elektronik (Four Point Probe Measuring System FPP 470) dört nokta temaslı iletkenlik ölçüm sisteminin, nokta aralıkları 1mm ve standart yapıdadır. Isı kontrol ünitesi, 5 °C ile + 80 °C arasında ayarlanabilmektedir. İletkenlik değeri LCD göstergede hem Ohm cinsinden hem S/cm. cinsinden doğrudan gözlenebilir. S/cm değeri cihaz tarafından, girilen kalınlık ve k katsayısına göre hesaplanarak göstergeye

aktarılmaktadır. Oda sıcaklığında nanofiberlerin farklı bölgelerinden ölçüm alınmıştır. Şekil 3.12’de kullandığımız iletkenlik ölçüm cihazının görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 3.12. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazına ait genel görünümü

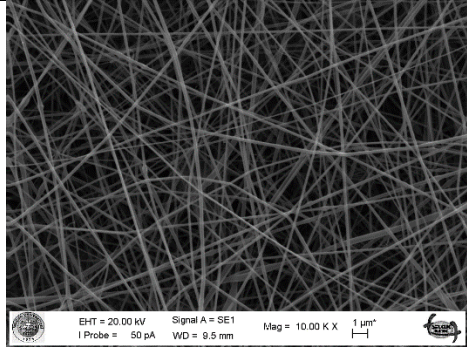

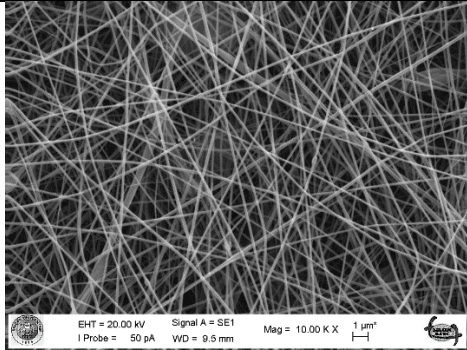

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. SEM, Yüzey Temas Açısı ve IEC Analizleri

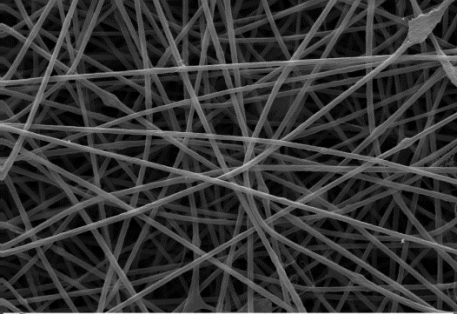
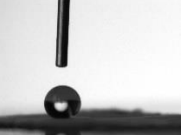
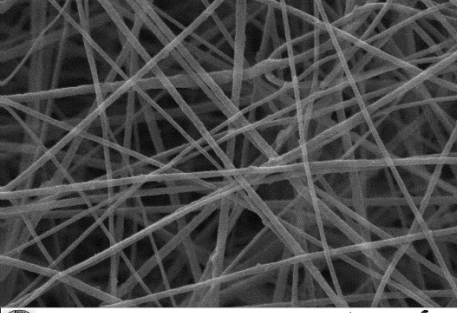
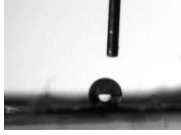
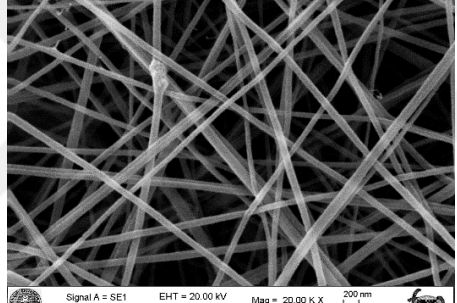

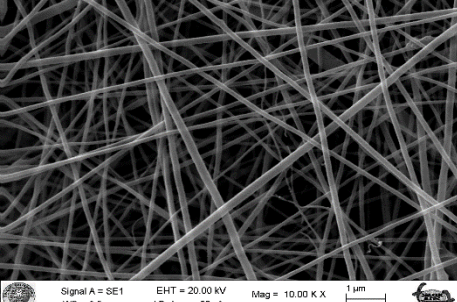
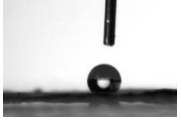
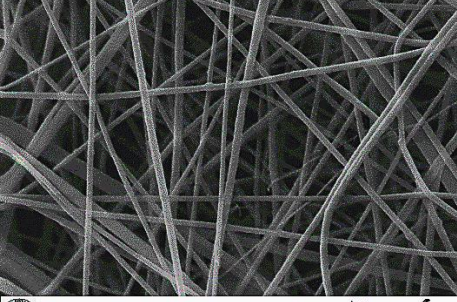
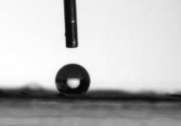
4.1.1 PBI hibrit fiberlerine çözücü etkilerinin araştırılması, SEM, Yüzey Temas Açısı ve IEC analizleri sonuçları

Çalışmamızda PBI1 polimeri için farklı elektrospin çözeltilerinin denendiğini belirtmiştik. Toplam yedi farklı PBI1 elektrospin çözeltisi hazırlanarak yedi farklı nanofiber elde ettik. Nanofiberlerin kodlarıyla birlikte hibrit polimer ve çözücü çifti oranları Çizelge 3.4’de verilmiştir. PBI1 nanofiberler için en yüksek IEC değeri ve homojen fiber yapısını dikkate aldığımızda; DMF/Ac çözücü çifti ve PVDF polimeri kullanarak elde ettiğimiz nanofiberler daha homojen ve boncuksuz yapı sergilemiştir. Çizelge 4.1 de PBI1 nanofiberlerinin SEM görüntüleri, Yüzey Temas Açısı görüntüleri ve IEC değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. PBI-1 için denenmiş çözücüler ve elde edilen kaplamalar için temas açısı ve IEC değerleri

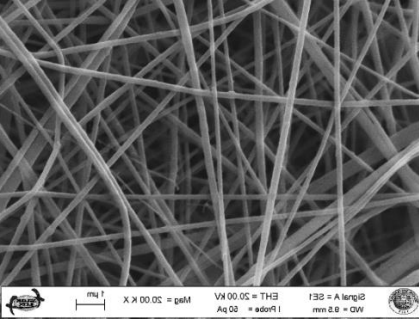
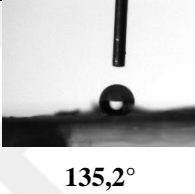
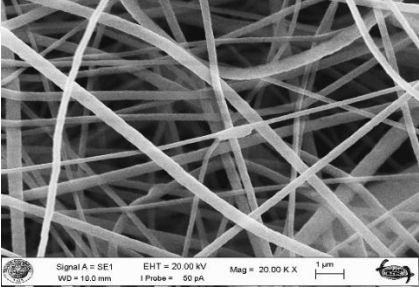
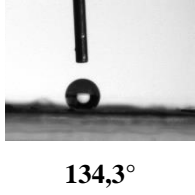
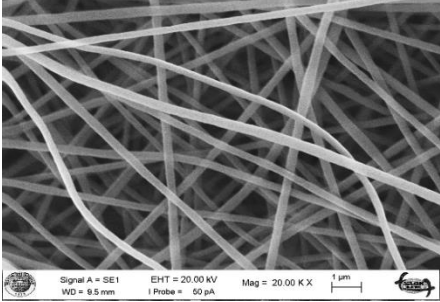

PBI-1 nanofiber	SEM görüntüleri	Temas açısı görüntüsü (°)	IEC(mmol/g) değerleri
PBINF1a		 PVP suda çözündü	0,77
PBINF1b		 PVP suda çözündü	0,78

Çizelge 4.1 Devamı

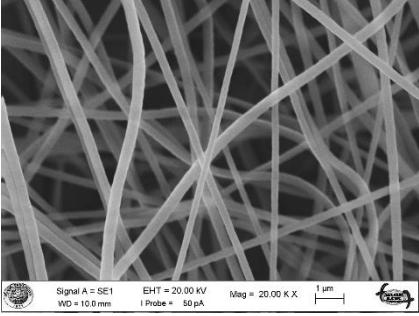
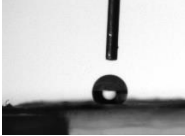
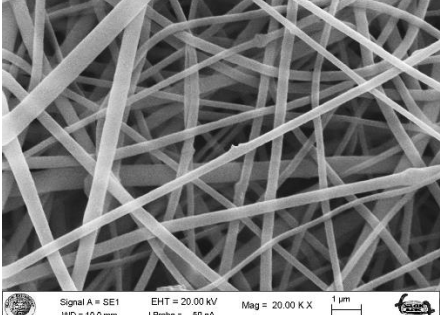

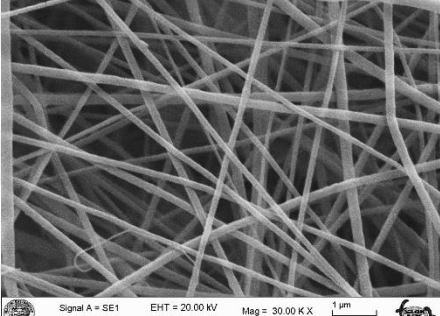
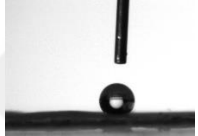
PBINF1c	 <p data-bbox="448 504 906 539">EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 I Probe = 50 pA WD = 9.5 mm Mag = 10.00 K X 1 µm</p>		0,81
		138,5°	
PBINF1d	 <p data-bbox="448 873 906 909">Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV WD = 9.0 mm I Probe = 50 pA Mag = 10.00 K X 1 µm</p>		0,34
		135,5°	
PBINF1e	 <p data-bbox="448 1232 906 1256">Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV WD = 9.5 mm I Probe = 50 pA Mag = 20.00 K X 200 nm</p>		0,69
		138,6°	
PBINF1g	 <p data-bbox="448 1579 906 1603">Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV WD = 9.5 mm I Probe = 50 pA Mag = 10.00 K X 1 µm</p>		0,49
		136,7°	
PBINF1	 <p data-bbox="448 1926 906 1951">Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV WD = 9.5 mm I Probe = 50 pA Mag = 20.00 K X 1 µm</p>		1,97
		134,3°	

Çalışmanın devamında belirlenen bu çözücü çifti ve PVDF kullanılarak diğer PBI (PBI2 ve PBI3) ve PBO polimerleri (PBO1 , PBO2 ve PBO3) için nanofiberler elde edilmiştir. Elde edilen PBINF1, PBINF2, PBINF3, PBONF1, PBONF2 ve PBONF3 fiber kaplamaları için SEM görüntüleri, Yüzey temas açısı görüntüleri ve IEC değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PBI1, PBI2, PBI3, PBONF1, PBONF2 ve PBONF3 için DMF/Ac çözücü çifti ile elde edilen kaplamalar için SEM görüntüleri, Yüzey Temas Açısı görüntüleri ve IEC değerleri

PBI1, PBI2, PBI3, PBO1, PBO2 ve PBO3 nanofiberleri	SEM görüntüleri	Temas açısı görüntüsü (°)	IEC(mmol/g) değerleri
PBINF1			1,97
PBINF2			2,5
PBINF3			1,7

Çizelge 4.2 Devamı

PBONF1			1,42
PBONF2			1,47
PBONF3			1,39

Komponent yapıda PVDF oranı arttıkça iec değerleri düşmektedir. Velu ve Rambabu 2015 yılında yaptıkları çalışmada %30 PVDF ve %70 PSf-ImOH içeren hibrit membranın iec değerinin 2,62 (mmol g^{-1}), %50 PVDF ve %50 PSf-ImOH içeren hibrit membranın iec değerinin 2,38 (mmol g^{-1}) ve %70 PVDF ve %30 PSf-ImOH içeren hibrit membranın iec değerinin 2,11 (mmol g^{-1}) olarak ölçülmüştür (Velu ve Rambabu, 2015). Yani hibrit yapıda PVDF yüzdesi arttıkça iec değerleri düşmüştür. Çalışmamızdaki PBI kütleye % azaldıkça iec değerlerinin düştüğü (PBINF1a, PBINF1b, PBINF1c örneklerindeki gibi) gözlenmiştir ve literatür ile uyum göstermiştir (Velu ve Rambabu, 2015).

Çalışmamızda kullanılan DMF yüksek dielektrik sabitine sahip bir çözücüdür. Yüksek dielektrik özelliği tıpkı su molekülündeki gibi polar molekül olmasından kaynaklanmaktadır. DMF molekülleri elektrospin işleminde elektriksel alana tepki verirler ve süreç boyunca hareketlilik kazanabilirler. Bundan dolayı da daha önceki çalışmalarda da elektrospin işleminde çok tercih edilmişlerdir. Kısaca çözücünün

dielektrik sabiti elektrospin işleminde önemli bir parametredir, Çizelge 4.3’de bazı çözücülerin dielektrik sabitleri gösterilmektedir (Jarusuwannapoom ve ark., 2005).

Çizelge. 4.3. Dielektrik Sabitleri çeşitli çözücüler için (Jarusuwannapoom ve ark., 2005)

Çözücüler	DMF	THF	TOLUEN	DMAc
Çözücünün dielektrik sabiti DK (20-25 °C)	38.5	7.5	2.8	37.8

Yine bu çalışmada kullanılan diğer bir çözücü THF çözücüsüdür. THF’nin erime noktası nispeten düşüktür ve bundan dolayı homojen çözelti oluşturmak THF ile zorlaşmaktadır. Tek başına THF kullanıldığında homojen olmayan çözelti elektrospin işleminde şırınga ucunu tıkamış, işlemi zorlaştırmıştır ve fiber oluşumunu engellemiştir. Bu yüzden çalışmamızda PBINF1c fiberinde THF ile birlikte, yüksek dielektrik sabitine sahip DMF de kullanılmıştır. DMF yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü olmasından dolayı elektrospin işleminde daha lineer ve homojen fiber yapısı oluşturmuştur. DMF’den dolayı fiberin çözücü içerisinde yük yoğunluğu, iletkenlik ve uzama kuvveti artmaktadır. Fiber çapları 200-550 nm aralığında yüksek bir değerde elde edilmiştir ve boncuksu yapılar gözlenmemiştir.

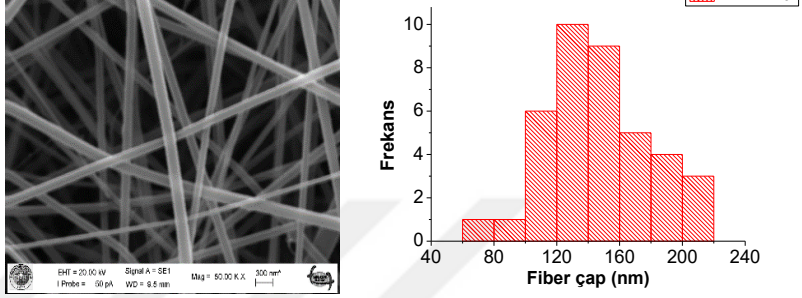
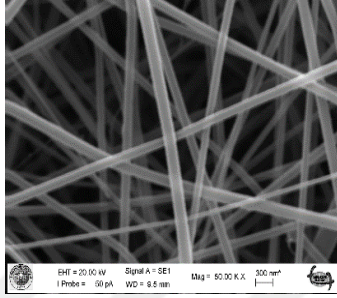
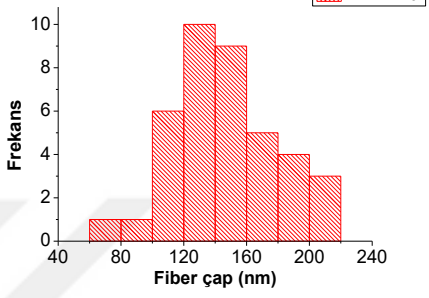
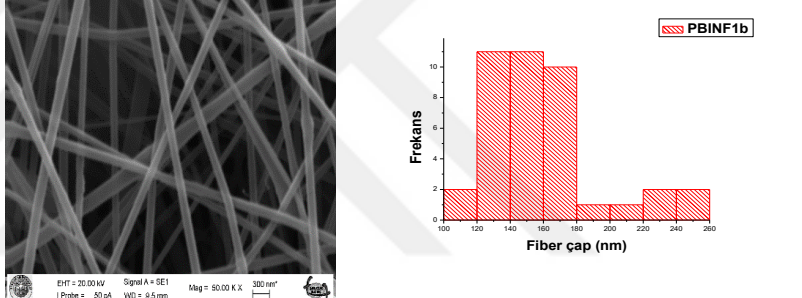
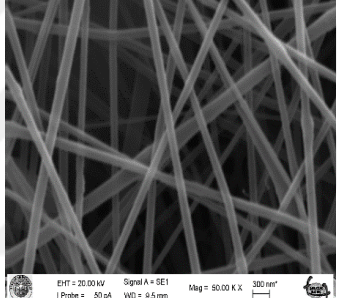
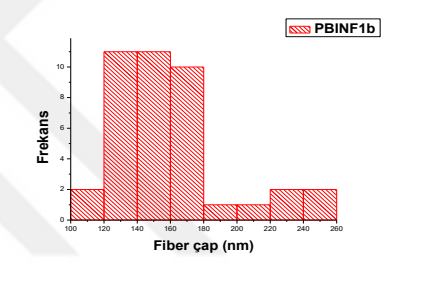
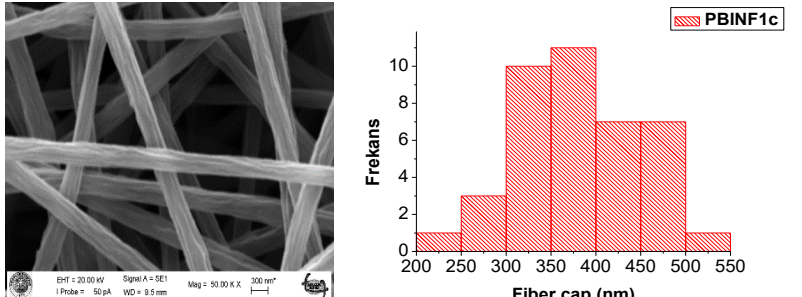
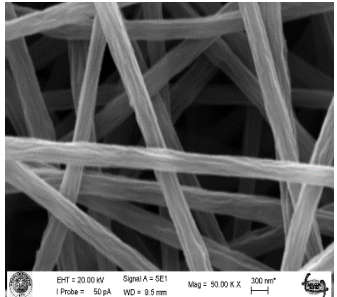
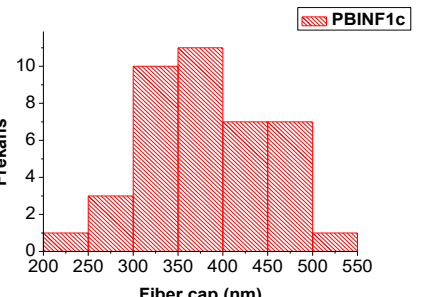
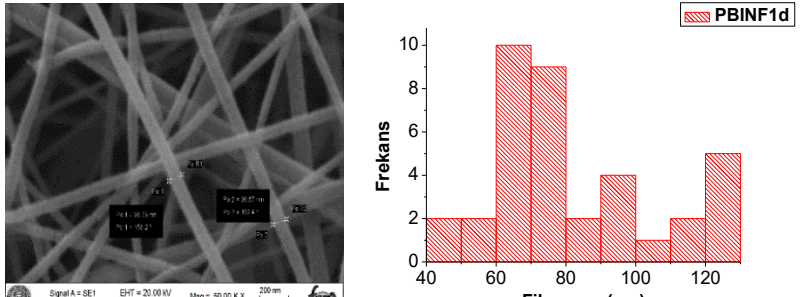
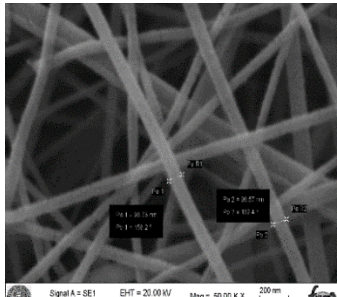
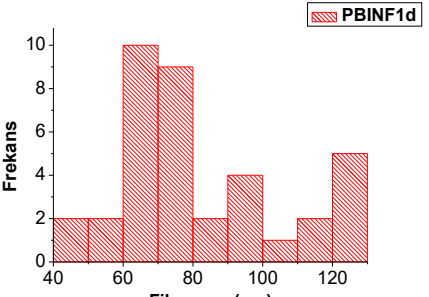
Hazırlanan nanofiber hibritlerin yoğunluklarına göre büyükten küçüğe doğru sıralandığında PBONF2 > PBONF1 > PBONF3 > PBINF1c > PBINF1b > PBINF1a > PBINF2 > PBINF1 > PBINF3 > PBINF1g > PBINF1e > PBINF1d olduğu Çizelge 4.4’da görülmektedir.

Çizelge 4.4. Piknometre yöntemiyle yapılan yoğunluk ölçümleri

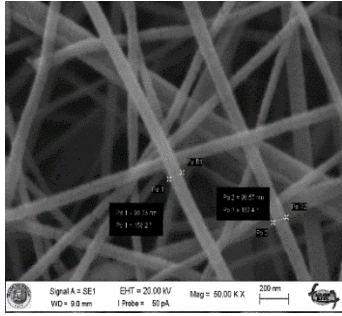
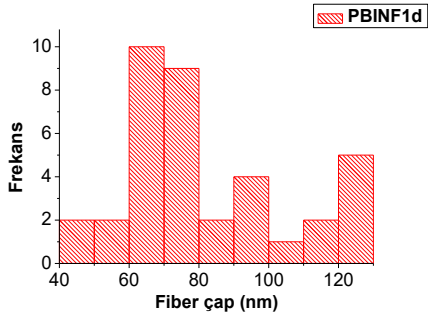
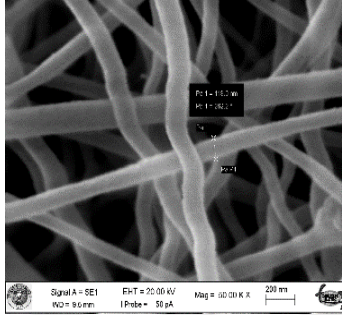
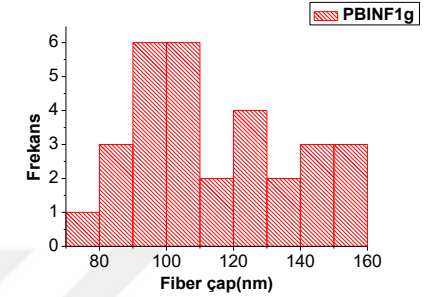
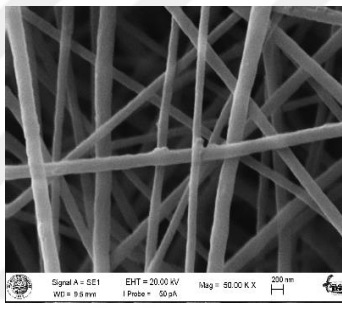
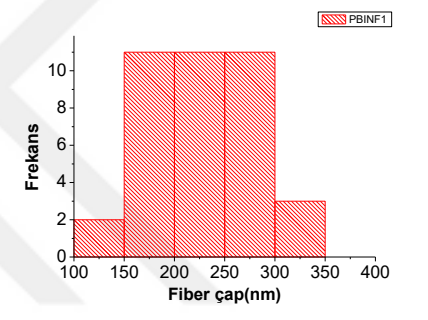
PBI-PBO Nanofiberler	Çözücü ve çözücü çiftleri (v/v)	Hibrit polimer	Piknometre ölçümleri (g/cm ³)
PBINF1a	DMF	PVP	0,330
PBINF1b	DMF/DMAc (4:1)	PVP	0,333
PBINF1c	DMF/THF (4:1)	PS	0,392
PBINF1d	DMF	PVDF	0,020
PBINF1e	DMAc	PVDF	0,074
PBINF1g	DMAc ve 1 M sülfirik asitle doplanmış	PVDF	0,09
PBINF1	DMF/Ac (3:1)	PVDF	0,17
PBINF2	DMF /Ac (3:1)	PVDF	0,18
PBINF3	DMF /Ac (3:1)	PVDF	0,153
PBONF1	DMF /Ac (3:1)	PVDF	0,446
PBONF2	DMF /Ac (3:1)	PVDF	0,505
PBONF3	DMF/Ac (3:1)	PVDF	0,413

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi nanofiber çaplarının dağılımı SEM görüntüsü histogram grafiklerine göre sırasıyla PBINF1a , PBINF1b, PBINF1c, PBINF1d, PBINF1e ve PBINF1g hibrit çiftlerinin ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 4.5. PBI nanofiberlerin çözücü çifti ve hibrit polimere göre SEM görüntüleri

PBI-1 Nanofiber	Çözücüler (v/v oran)	Hibrit polimer	SEM görüntüleri ve fiber dağılım grafikleri
PBINF1a	DMF	PVP	 <p>SEM görüntüsü: . Histogram: . Frekans: 0-10. Fiber çap (nm): 40-240.</p>
PBINF1b	DMF/ DMAc (4:1)	PVP	 <p>SEM görüntüsü: . Histogram: . Frekans: 0-10. Fiber çap (nm): 100-260.</p>
PBINF1c	DMF/ THF (4:1)	PS	 <p>SEM görüntüsü: . Histogram: . Frekans: 0-10. Fiber çap (nm): 200-550.</p>
PBINF1d	DMF	PVDF	 <p>SEM görüntüsü: . Histogram: . Frekans: 0-10. Fiber çap (nm): 40-120.</p>

Çizelge 4.5 Devamı

PBINF1e	DMAc	PVDF		
PBINF1g	DMAc ve 1 M sülfüri k asitle doplan mış	PVDF		
PBINF1	DMF/ Ac (3:1)	PVDF		

Bu çalışmada PBINF1a için SEM görüntüsü ve histogram verileri incelendiğinde nanofiber yapılarda fiber çapı dağılımının %65 oranında 120-200 nm arasında, PBINF1b hibriti için %80 oranında 100-180 nm arasında olduğu Çizelge 4.2’de görülmektedir. DMAc bulunan PBINF1b fiberleri için yarıçapın azaldığı ve nanofiber çapının 200 nm’den küçük olduğu gözlenmiştir. Literatürde de PVP nanofiberlerinin çözücü solüsyonlarından etkilendiği görülmektedir. Kütlece PVP polimerinin %8’den düşük konsantrasyonlarda olması fiberlerde boncuksu yapıların oluşumuna neden olmaktadır. Kütlece %8’den daha yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan PVP çözeltilerinde daha düzgün ve kalın fiber yapılarının oluştuğu belirtilmektedir (Yang ve ark., 2004; Yuya ve ark., 2010).

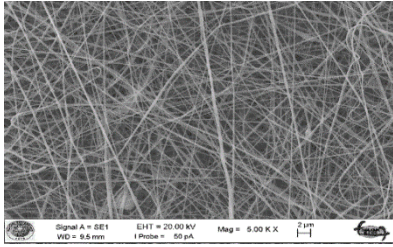
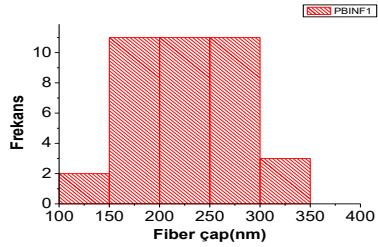
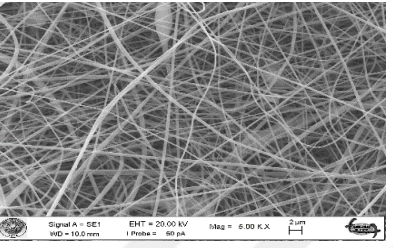
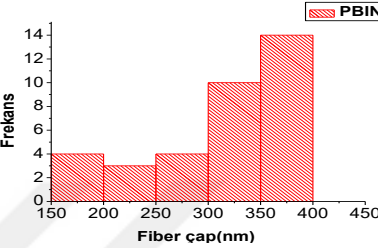
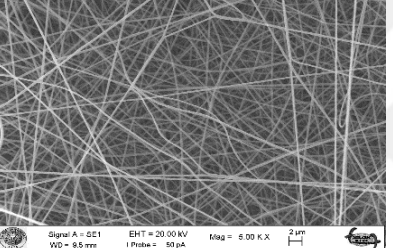
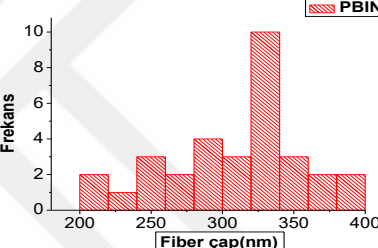
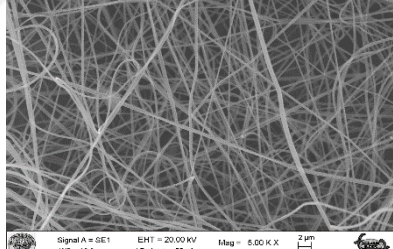
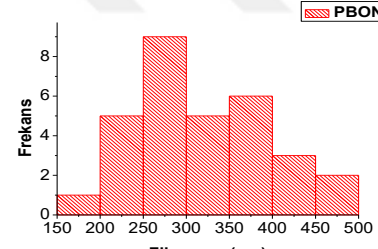
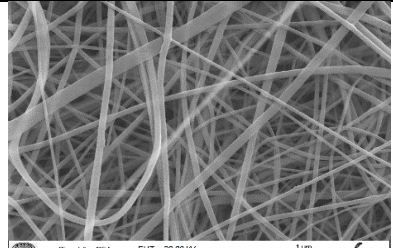
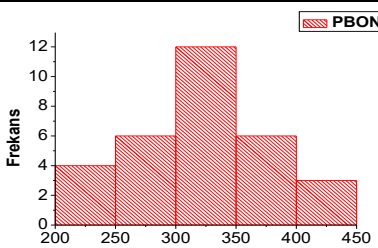
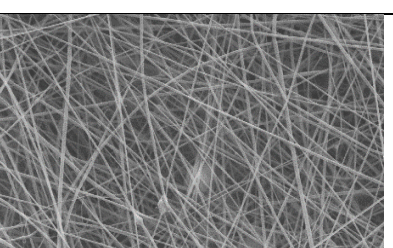
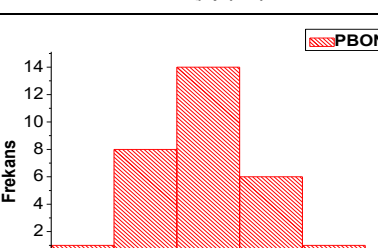
Bu çalışmada, Çizelge 4.5’deki SEM görüntüleri ve histogram verilerine göre PBINF1c nanofiber yapıları için fiber çaplarının %70 oranında 300-450 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Nanofiber çapının artması hibrit polimer olarak kullanılan polistirenden ve çözücü çifti olarak kullanılan DMF ve THF dan dolayı artmaktadır (Wannatong ve ark., 2004).

PBINF1, PBINF2 ve PBINF3 nanofiber yapılarının fiber çapları, % 65 oranında 200-300 nm arasında, % 60 oranında 200-350 nm ve % 60 oranında 300-400 nm arasında daha yoğun olduğu görülmektedir. PBONF1, PBONF2 ve PBONF3 nanofiber hibrit yapılarındaysa sırasıyla %65 oranında 200-400 nm arasında, %70 oranında 250-350 nm ve %80 oranında 250-400 nm arasında fiber çapı yoğunlukları bulunmaktadır. Nanofiberlerin çapları dikkate alındığında genel olarak çoğunlukla 200 nm üstünde olduğu gözlenmiştir. Bu durum DMF ve Ac çözücü çiftinin etkisinden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 2015).

Nanofiberdeki PVDF kütle miktarı fiber çapını etkilemektedir. PVDF'in fiberdeki kütlece miktarı artıkça fiber çaplarındaki artışlar belirgin olarak görülmektedir. PBONF3 nanofiberinin PVDF kütlece miktarı % 42 ile en yüksek olanıdır. Fiber çap dağılımlarına göre de en yüksek çap değeri 250-400 nm aralığında PBONF3' de gözlenmiştir. PBINF1 nanofiberinin PVDF kütlece miktarı % 32 ile en düşük olanıdır. Fiber çap dağılımlarına göre de en düşük çap değeri 200-300 nm aralığında olan PBINF1'de gözlenmiştir. Armand ve arkadaşlarının 2017'de yaptıkları çalışmada, PVDF polimer çözeltisinin DMF ve Ac ile farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmış ve bunlar en uygun şartlarda elektrospın yapılmıştır. Kütlece düşük PVDF içeren nanofiberlerin daha lineer ve en ince çapa sahip olduğunu belirlemişlerdir (Armand ve ark., 2017).

Bu tez çalışmasında nanolif yapıları içerisinde homojen lif yapısı ve yüzey morfolojisinde boncuksu yapıların az olmasından dolayı en uygun çözücü çifti DMF ve Ac olarak belirlenmiştir. Seçilen bu çözücü çiftinin PVDF'in kristal yapısını etkileyerek morfolojik yapısını değiştirdiği daha düzgün fiberlerin oluşmasına neden olduğu görülmüştür. PVDF'in morfolojik yapısından dolayı polimerin hidrofobik özellikleri de artmıştır (Moradi ve ark., 2015). Polibenzimidazol yapılarının DMF ve Ac çözücüsünde elde edilen fiberlerinin SEM görüntüleri ve fiber çapı analiz grafikleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. PBI ve PBO nanofiberlerin DMF/Ac çözücü çifti kullanılarak PVDF hibrit polimeri ile elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri ve fiber çap analizi

Nanofiber Hibrit	Sem Görüntüsü	Histogram Analizi
PBINF1		
PBINF2		
PBINF3		
PBONF1		
PBONF2		
PBONF3		

PBINF ve PBONF nanofiberlerin PVDF hibrit polimeri ile oluşturulan DMF/Ac (3/1) oranındaki nanofiberlerin ortalama SEM görüntülerinden fiber çaplarının çoğunluğunun 200-450 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.6'de fiber çap dağılımları verilmektedir. DMF çözücüsünün yüksek kaynama noktası özelliğinden ve Ac'un uçucu özelliğinden dolayı fiber çapları değişiklik gösterip yüzey morfolojisi etkilenmiştir. Fiber çap dağılımlarının düzgün ve birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir (Choi ve ark., 2007).

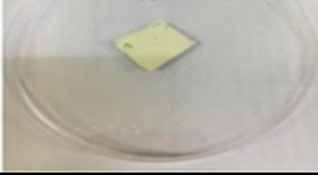




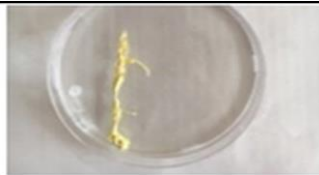
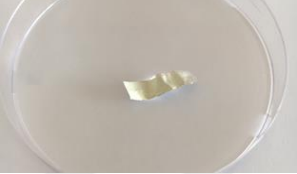











Bu çalışmada elde edilen nanofiberler için PBINF1a ve PBINF1b için çoğunlukla 260 nm altında fiber çapı belirlenmiş ve 260 nm'den küçük bir elyaf çapı ile bu fiberler hidrofilik özellik göstermişlerdir. Yüksek mekanik mukavemetli PVDF nanofiber hibrit membranlar, yaklaşık 260 nm daha kalın nano fiberler ise hidrofobik özellikler göstermiştir (Yalcinkaya ve ark., 2016).

4.2. Su Tutma Analizleri

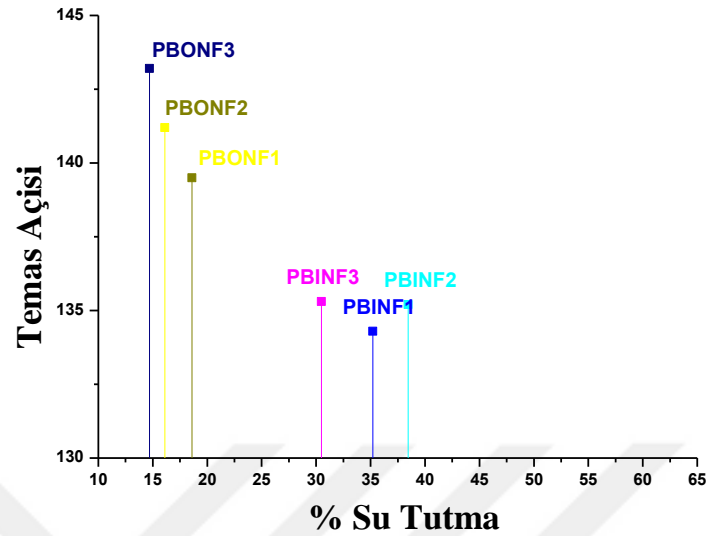
PVDF kullanılmadan PVP ile elde edilen PBI1 lifleri, suda bekletildiğinde tamamen çözünmenin olduğu gözlenmiştir. Bunun üzerine çalışma daha önce de bahsedildiği gibi hibrit polimer olarak PVDF ile fiber elde etme üzerine devam etmiştir. Liflerin su emme kapasitelerinin artışının, TGA analizinde fiber yapıların kütle yüzde içeriği hesaplamasından elde edilen PVP yüzdeleri artışı ile paralel olarak artış gösterdikleri belirlenmiştir. Yani PVP içeriğinin ve hacim fraksiyon yüzdesi yüksek olan fiberlerin (PBINF1a ve PBINF1b) su içerisinde çözünmesi gözlenmiştir.

Fiber kaplamalar 24 saat aralıkla 4 gün boyunca saf su içerisinde bekletilmiştir. Fiberlerin üzerindeki su alındıktan sonra tartılmış ve kütle artışına bağlı olarak suyu absorplama yüzdesi gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Bu ölçüm oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.7'de dört gün boyunca numunedeki kütle artışı ve dördüncü gün sonunda toplam su tutma kapasiteleri verilmiştir. PVP'nin hidrofilik karakteri nedeniyle folyo üstündeki fiber kaplamaları (PBINF1a ve PBINF1b) suda 10 dakika içerisinde çözülmüştür.

Çizelge 4.7. PBI ve PBO nanofiberlerin su tutma kapasiteleri

PBI için elde edilen nano fiberler	DMF, THF ve DMAc çözücülerini ve PVP, PS hibrit polimerleri ile elde edilen nanofiberler		% su tutma kapasiteleri
	Su tutmadan önce	Su tutmadan sonra	
PBINF1a			-
PBINF1b			-
PBINF1c			18,68
PBO ve PBI Nanofiberler	DMF ve Ac çözücü çifti kullanılarak PVDF hibrit polimeri ile elde edilen nanofiberler		% su tutma kapasiteleri
PBINF1			35,21
PBINF2			38,46
PBINF3			30,49
PBONF1			16,1
PBONF2			18,6
PBONF3			14,7

PBINF ve PBONF nanofiberlerin Temas açısı ve su tutma değerlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. PBINF ve PBONF nanofiberlerin temas açısı ve su tutma % grafiği

Çizelge 4.8’de PBINF ve PBONF’lerin 4 gün boyunca değişen yüzdelerde su tutma kapasiteleri verilmiştir. PVDF membranların su tutma kapasiteleri artıkcıa iec ve elektriksel iletkenlik değerlerinin artığı gözlenmiştir. En çok su tutma kapasitesine sahip olan nanofiberler büyükten küçüğe PBINF2 > PBINF1 > PBINF3 > PBONF2 > PBONF1 > PBONF3 şeklinde sıralanmaktadır. En yüksek su tutma kapasitesine sahip olan PBINF2 hem iec değeri hem de elektriksel iletkenlik değeri olarak en iyi sonuçları vermiştir (Ran ve ark., 2012).

Çizelge. 4.8. PBI ve PBO nanofiberlerinin su tutma ölçüm sonuçları ve su tutma kapasiteleri

Nanofiberler	1.gün % su tutma	2.gün% su tutma	3.gün% su tutma	Toplam % su tutma
PBINF1a	Çözüldü	Çözüldü	Çözüldü	Çözüldü
PBINF1b	Çözüldü	Çözüldü	Çözüldü	Çözüldü
PBINF1c	25,78	19,11	17,10	18,68
PBINF1	67,64	48,07	36,43	35,21
PBINF2	72,5	52,05	38,04	38,46
PBINF3	59,37	43,33	37,88	30,49
PBONF1	32,5	26,4	19,9	16,1
PBONF2	28,9	22,7	18,8	18,6
PBONF3	25,2	16,9	15,5	14,7

4.3. IEC Analizleri

Polimer elektrolit membranlarında yüksek hücre verimliliği yani proton taşınabilirliği önemlidir. Bu yüzden PBI polimerlerinin membranlarında yüksek hücre verimliliği gösterecek hibrit polimerler tercih edilmektedir. IEC hesaplamaları bu yüzden büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada elde edilen hibrit nanofiberlerde en yüksek IEC kapasitesi PVDF ile elde edilmiş PBI ve PBO larda gözlenmiştir. Denklem (4.1) kullanılarak iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır ve Şekil 4.2’de tüm nanofiberlerin grafiksel olarak IEC kapasite değerleri verilmiştir.

$$IEC = (V_{NaOH})(S_{NaOH})/W_{kuru} \quad (\text{Denklem 4.1})$$

V_{NaOH} : Titrasyonda harcanan NaOH hacmi

S_{NaOH} : NaOH çözeltisinin molaritesi

W_{kuru} : Nanofiberin kuru ağırlığı

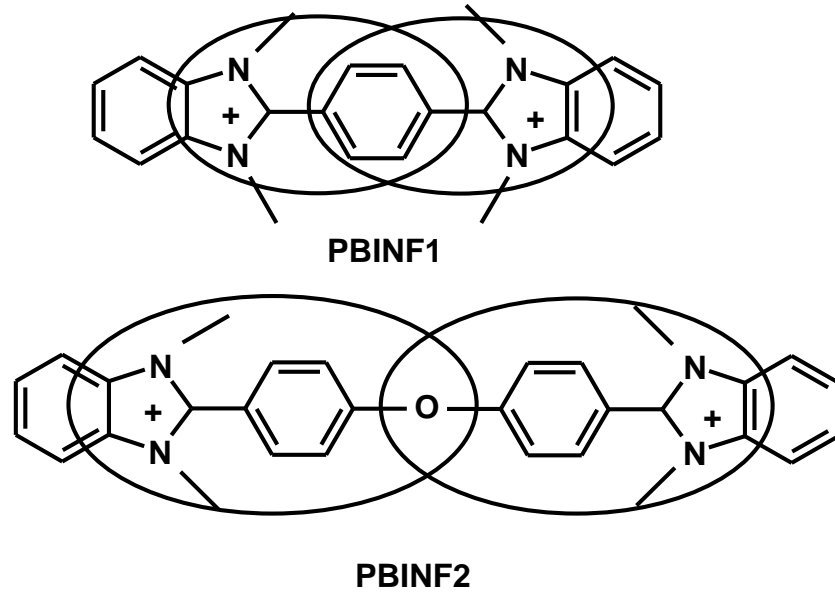


Şekil 4.2. Çalışmada elde edilen PBI ve PBO hibrit nanofiberlerin IEC değerlerinin grafiksel gösterimi

Hidrofilikliğin artması su taşınımı ve iyon değişimi için önemlidir. Bu sebeple su tutma kapasitesi en yüksek olan fiber yapılarının iec değerleri de yüksek gözlenmiştir. PVP fiberleri biyobozunur oldukları için iec analizi düşük çıkmıştır (Muriithi ve Loy, 2016). Şekil 4.2’deki iec değerleri ve Şekil 4.1’deki su tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek iec değeri ve su tutma kapasitesi PBINF2’de gözlenmiştir. Su tutma kapasiteleri ve iec değerleri literatür ile uyum içerisindedir. Büyükten küçüğe

iec değerlerini sıraladığımızda $PBINF2 > PBINF1 > PBINF3 > PBONF2 > PBONF1 > PBONF3 > PBINF1c > PBINF1b > PBINF1a$ olarak sıralayabiliriz.

PBI polimeri amfoterik bir karaktere sahip olan bir heterosiklik benzimidazol halkasına sahiptir. PBINF2 iec değerinin en yüksek değerde olmasının nedeni, Na iyonunun kısmen imidazol halkasında tutunması sonucunda oluşan pozitif yükün zincir boyunca delokalizasyonu yani rezonans kararlılığının, PBINF2 polimerinde PBINF1 bileşiğinden daha yüksek olmasıdır. Bu kararlılığa oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron sisteminin rezonansa katılmasının sebep olduğu düşünülebilir. Ayrıca PBI2 için pozitif yükün rezonans dağılımında, oksijen ile bağlanmış iki bitişik sistemin olduğu düşünülebilir ve oksijenin fenilenden daha fazla rezonansa katıldığı söylenebilir (Kim ve ark., 2015). Şekil 4.3’de PBI1 ve PBI2 yapılarında pozitif yükün dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.3. PBI1 ve PBI2 polimerlerinin kimyasal yapısı (Kim ve ark., 2015)

Çalışmalarda genellikle iyon değişim kapasitesi artırılması için sülfatlaştırma işlemi yapılmış, polimerin polaritesi artırılmış ve bu şekilde yakıt hücresinde metanol geçirgenliği artırılmıştır (Seeponkai ve Woothikanokkhan, 2007). Çalışmamızda sülfolama işlemi yapılmaksızın yüksek iyon değişim kapasitesine sahip fiber membran elde edilmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi PBINF2 nanofiberinde gözlenmiştir.

4.4. FT-IR Analizleri

Çalışmamızda tüm PBI fiberleri sahip olduğu imidazol halkası nedeniyle halkadaki ($>C=N-$) gruplarının karakteristik gerilme titreşim pikini $1640-1651\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli bir absorpsiyon piki olarak göstermektedir. Yine halkadaki aynı gruba ait eğilme titreşim piki $1250-1287\text{ cm}^{-1}$ 'e aralığında görülmüştür (Ngamsantivongsa ve ark., 2015). PBI diğer bir karakteristik piki imidazol halkasındaki ($-NH-$) grubuna ait gerilme titreşim pikidir ve bu pik PBI hibrit lif yapılarında $3409\text{ cm}^{-1} - 3415\text{ cm}^{-1}$ 'deki aralığında gözlenmiştir (Kaušpédienė ve ark., 2013).

PBI-1 için hazırlanan farklı çözücülerden elde edilen nanohibrit fiberlerde hibrit yapıda kullanılan PVP ve PS ye ait farklı piklerdeki FT-IR spektrumları Şekil 4.4'de görülmektedir. Bu pikleri kısaca bahsedecek olursak ;

√ PVP hibriti ile elde edilen PBINF1a PBINF1b için PVP den kaynaklı ($C = O$) grupları, FTIR spektrumunda $1660-1650\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bir pik göstermiştir. PVP'nin etkileşimine bağlı olarak bu pikler 1600 ile 1700 cm^{-1} arasında yoğun ve geniştir. 1650 cm^{-1} 'deki bu bant aynı zamanda PBI deki ($>C=N-$) gerilme titreşimlerini de temsil etmektedir. Bu bandın hangisinden kaynaklı olduğunu belirlemek zordur ancak bandın, saf PBI ve saf PVP ile karşılaştırıldığında daha geniş ve daha düşük frekansta gözlemlendiği söylenebilir. Band genişliği ve bandın düşük frekansa kayması PVP'deki karbonil pikleri ve PBI'daki ($-NH-$) grupları arasında hidrojen bağı etkileşiminin olmasından kaynaklanmaktadır. PVP'deki karbonil gerilme titreşim frekansını düşüren hidrojen bağının oluşumu hibrit yapıda karbonil bağını zayıflatır.

√ PBI / PVP karışımları için ($-OH$) gerilme titreşim piki $3500\text{ cm}^{-1} - 2900\text{ cm}^{-1}$ band aralığında gözlenmektedir. Ancak hidrojen bağı nedeniyle bu pik oldukça geniştir (Musto ve ark., 1989; Musto ve ark., 1993)

√ PVP ile elde edilen fiberlerimizde 3400 cm^{-1} 'den daha yüksek frekansta NH gerilme titreşim piki gözlenmiştir. Bu durumu, PVP içeriğine ve hidrojen bağının varlığına bağlayabiliriz. PBI'nin ($-NH$) grubu ve PVP 'nin ($C = O$) grubu arasında mevcut hidrojen bağı NH gerilme titreşim pikini yüksek frekansa kaydırmaktadır. Serbest -NH esneme zirveleri (3415 cm^{-1}), PVP içeriğinin artması nedeniyle yüksek frekansa kaymaktadır (Pu ve ark., 2005).

√ PVP hibriti ile elde edilen PBINF1a PBINF1b için bölgesinde gözlenen 1420 cm^{-1} 'deki bant PVP 'deki C-H grubunun karakteristik pikidir (Pu ve ark., 2005).

√ PBINF1c PBI1'in PS ile elde edilmiş fiberi için aromatik (C-H) fonksiyonel grupları (3025 cm^{-1} - 2920 cm^{-1}) aralığında ve aromatik halka (C-H) fonksiyonel grupları 2948 cm^{-1} 'de gerilme titreşim piki göstermektedir. PS polimerinden dolayı PBI için gözlenen (C = N) grubu 1608 cm^{-1} 'de zayıf şiddette pik olarak gözlenmiştir. Bu durum lif içeriğindeki PS yüzdesinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

√ PVDF hibrit polimeri ile elde edilen polibenzimidazol ve polibenzoksazol nanofiberlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.5'de görülmektedir. 3000 - 2990 cm^{-1} ve 3022 - 2980 cm^{-1} 'de bulunan bantlar, PVDF'nin CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşim piklerine karşılık gelmektedir. 890 ve 850 cm^{-1} görülen geniş pik PVDF için C-C-C asimetrik gerilme titreşimi ve CF gerilme piki ile ilişkilendirilebilir (Gu ve ark., 2009). Sonuç olarak PVDF 'e ait karakteristik pikler fiber kompozit yapıların da yine belirgin olarak gözlenmiştir (Bai ve ark., 2012).

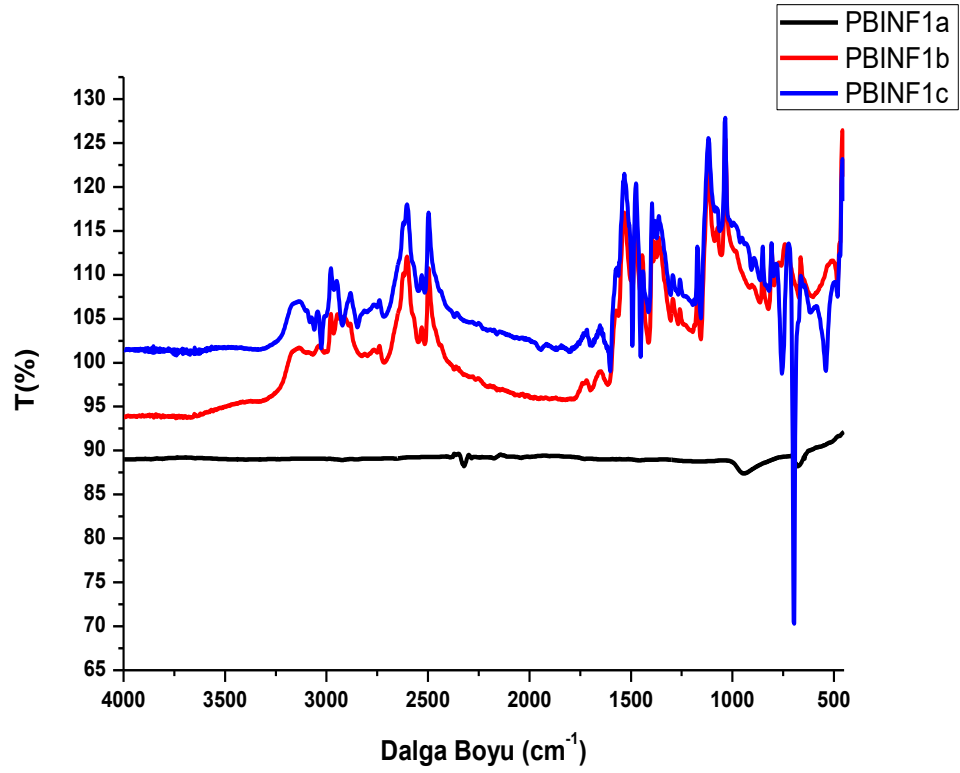
√ PVDF β -faz piki 850 ve 900 cm^{-1} aralığında PVDF α fazı 740 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Çalışmalar elektrospin işleminde uygulanan voltajın artması ile β fazının arttığını desteklemektedir (Sengupta ve ark., 2017).

√ PVDF nanofiberlerin FTIR spektrumların titreşimsel tepeleri β -faz kristal yapılarına karşılık gelen 1270 , 840 , 878 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. FTIR spektrumundan ayrıca, katkılı numuneler için 1270 , 840 , 878 cm^{-1} 'deki tepe yoğunluklarının, aynı şekilde düzgün PVDF nanofiberlerinkilerden daha yüksek olduğu da görülmektedir. Bu sonuçlar PVDF'nin literatürle uyum içinde olduğunun bir kanıtıdır (Deng ve ark., 2019).

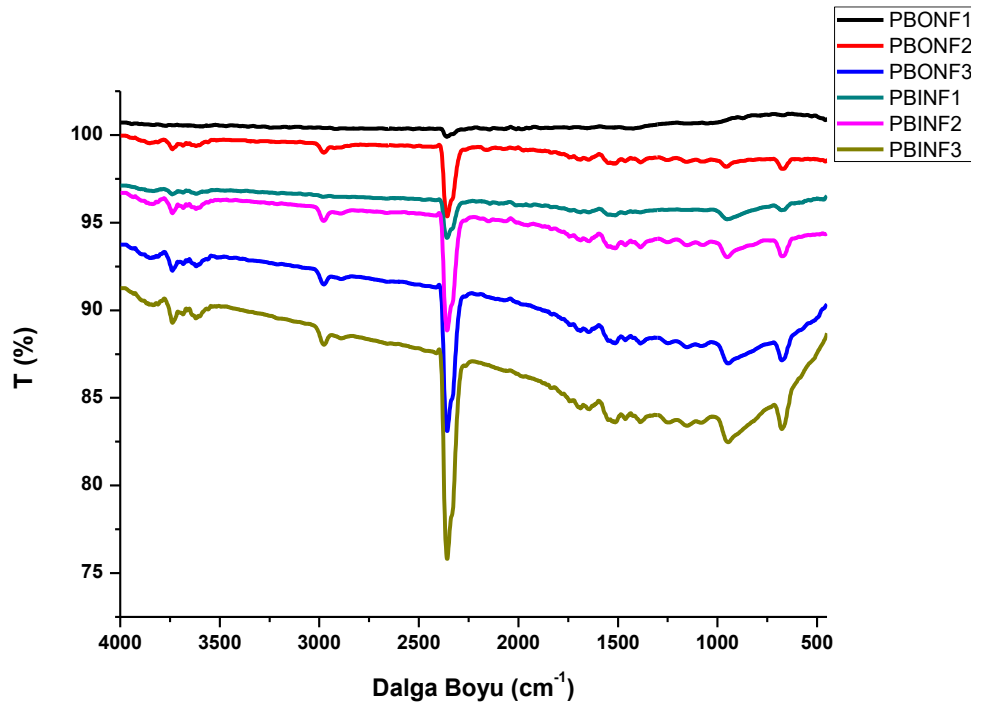
√ PVDF'nin özellikle, 490 ve 1273 cm^{-1} 'deki zayıf bantlar α kristal fazını işaret etmektedir. 839 cm^{-1} bantı ise γ kristal fazının varlığını göstermektedir (Choi ve ark., 2007).

√ PVDF'nin polimer zincirleri uzun geçirgenliğe sahipse, 840 - 1274 cm^{-1} 'deki pikler görülmektedir. Bu bant aralığı, PVDF'nin β -kristalli fazının karakteristiğidir. 2980 ve 3020 cm^{-1} 'deki bantlar ($-\text{CH}_2-$)'nin simetrik ve asimetrik germe titreşimleridir (Birajdar ve ark., 2013).

√ PVDF hibrit nanofiberlerin yapılarında kullanılan Ac çözeltilisinin yüksek buharlaşma özelliğinden dolayı faz oranı etkilenecek yüksek fraksiyonlu β fazı oluşumuna neden olmaktadır (Ghafari ve ark., 2017). Çizelge 4.8'da Nanofiberlerin FT-IR spektrum pikleri ve elektriksel iletkenlikleri bulunmaktadır.



Şekil 4.4. PBINF1a, PBINF1b ve PBINF1c hibrit fiberlerinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.5. PBINF ve PBONF hibrit fiberlerin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.8. Nanofiberlerin FT-IR spektrum pikleri (cm^{-1}) ve elektriksel iletkenlikleri

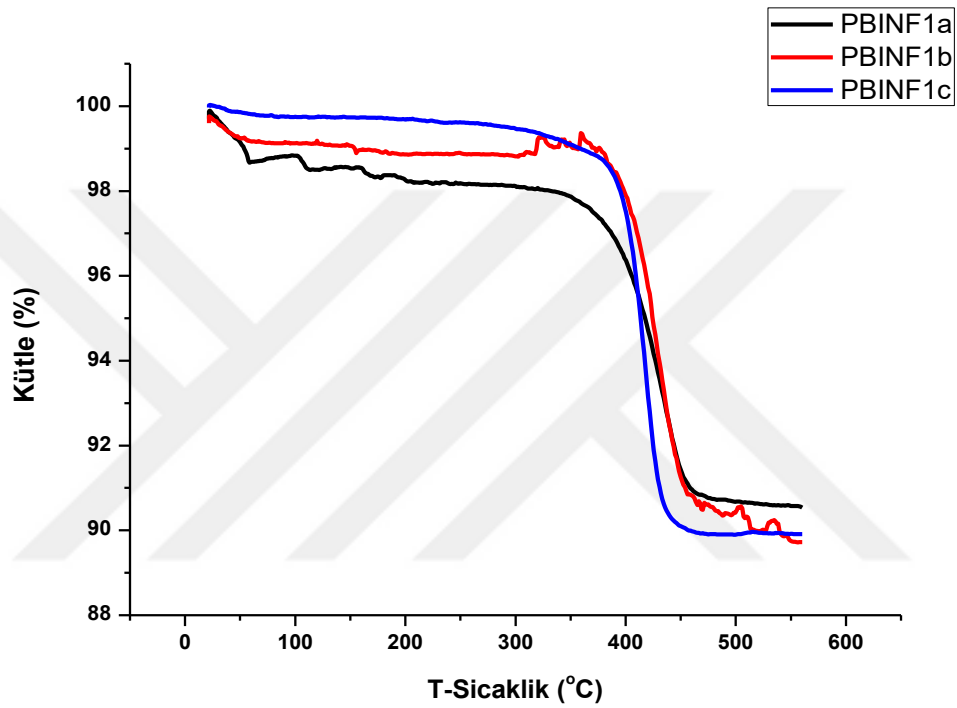
Nanofiber	(N-H) (cm^{-1})	(C-H _{arom}) (cm^{-1})	(C=N) ve (C=O) (cm^{-1})	(-CF-)	PVDF'nin (-CH ₂ -)	PVDF β - faz piki ve α faz piki	İletkenlik (S/cm)
PBINF1a	2955	3415	1651 (C=N, C=O)	-	-	-	$5,87 \cdot 10^1$
PBINF1b	2948	3409	1654(C=N, C=O)	-	-	-	$1,17 \cdot 10^1$
PBINF1c	2920	3025	1601(C=N)	-	-	-	$8,25 \cdot 10^1$
PBINF1	2888	3354	1540(C=N, C=O)	678	2865	$\beta = 652$ $\alpha = 1025$	$6,33 \cdot 10^1$
PBINF2	2987	3338	1603(C=N, C=O)	948	2980	$\beta = 669$ $\alpha = 1031$	$6,63 \cdot 10^1$
PBINF3	2982	3345	1617(C=N, C=O)	920	2978	$\beta = 640$ $\alpha = 958$	$6,24 \cdot 10^1$
PBONF1	2956	3330	1656(C=N, C=O)	715	2396	$\beta = 467$ $\alpha = 1031$	$5,11 \cdot 10^1$
PBONF2	2980	3244	1684(C=N, C=O)	667	2359	$\beta = 667$ $\alpha = 952$	$5,08 \cdot 10^1$
PBONF3	2950	2934	1620(C=N, C=O)	712	2339	$\beta = 449$ $\alpha = 1209$	$5,03 \cdot 10^1$

4.5. TGA Analizleri

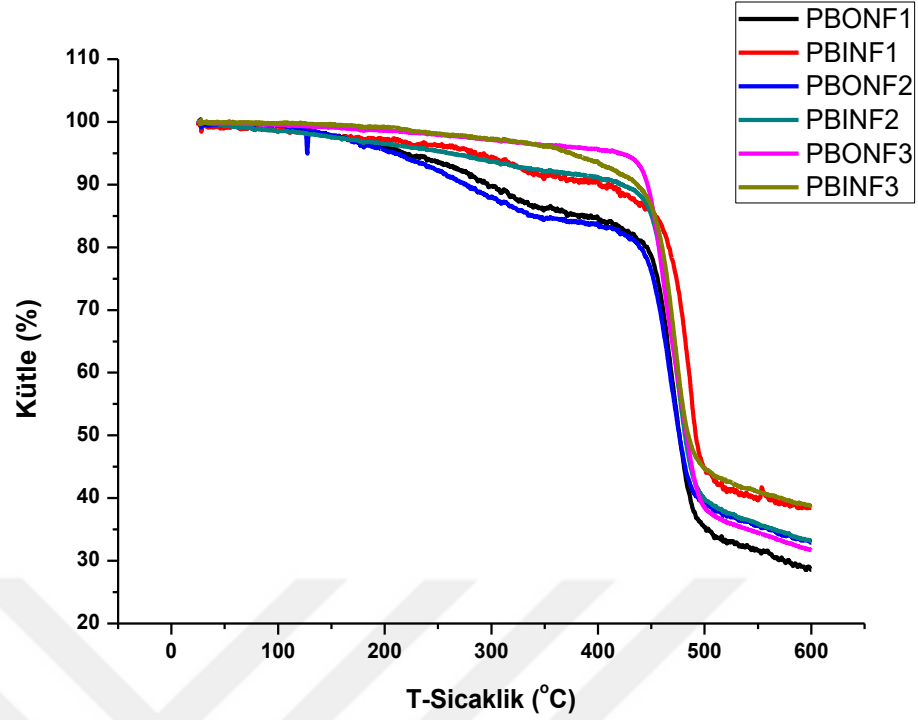
TGA eğrisi Şekil 4.6'deki PBINF1a, PBINF1b ve PBINF1c hibrit nanofiberler için ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla 320, 330 ve 380 °C olarak belirlenmiştir. İlk bozunma reaksiyonundan PBINF1a: 415, PBINF1b :417 ve PBINF1c :420 °C'a her üç polimedeki kütle kaybı % 5 olarak belirlenmiştir. 600 °C'a kadar bozulan madde miktarı PBINF1a: %9,5, PBINF1b :%10 ve PBINF1c: %10 olarak belirlenmiştir. Polimer zincirindeki aromatik ve heterosiklik halkanın varlığı, PBI'nin yüksek termal kararlılığını sağlamaktadır ve kütle kaybı saf PS ve saf PVP polimerlerine göre PBI bulunmasıyla çok daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Chai ve Wu, 2013). Bu heterosiklik ve aromatik halkanın bozunması ile amonyum ve metan reaksiyon kabından uzaklaşmaktadır (Iqbal ve ark., 2011). Çizelge 4.9'de PBI polimerinin farklı polimerler ile hibrit yapılarının karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 4.9. PBI 'nin farklı hibrit polimerler ile karşılaştırılması (Serrano ve ark., 2013)

Örnekler	Bizim çalışmamızda IDT (°C)	Literatürde IDT (°C)	Hibrit polimerler
PBI / PVP in DMF	320	>500	PBI/PIKK
PBI / PVP in DMF-DMAc	330	500	Fc/PVP fibers
PBI / PS	380	> 350	PS-ZnTMPc



Şekil 4.6. PBINF1a, PBINF1b ve PBINF1c hibrit nanofiberlerinin TGA grafiği



Şekil 4.7. PBINF ve PBONF hibrit nanofiberlerinin TGA grafiği

PVDF hibrit polimeri ile hazırlanan PBI ve PBO fiberleri için Şekil 4.7'deki TGA diyagramları incelendiğinde ilk bozunma sıcaklıkları PBINF1: 400 °C, PBINF2: 400°C, PBINF3: 360 °C, PBONF1: 365 °C, PBONF2: 370 °C ve PBONF3: 440 °C olarak belirlenmiştir. İlk bozunma sıcaklıkları literatür ile uyum göstermektedir (Hsu ve ark., 2008). Ancak özellikle PBONF3 için 440 °C gibi ilk bozunma sıcaklığı literatürlerden oldukça yüksek bir kararlılık göstermektedir. PBO ve PBI'in PVDF ile birlikte elde edilmiş fiberleri için 600 °C sonunda reaksiyon kabında kalan madde miktarları yüzde kütle miktarı olarak PBINF1: 38.7, PBINF2: 33, PBINF3: 38, PBONF1: 28.9, PBONF2: 26.9 ve PBONF3: 31.8 olarak belirlenmiştir. Kalan atık madde miktarı en yüksek % 38.7 ile PBINF1 için gözlenmiştir.

Lif içeriği, kütlece yüzde olarak bulmak için üç yöntemden;

- titrasyon yöntemi
- optik mikroskopiye bağlı teknikler
- reçine yakma yöntemine ve TGA analizine göre

TGA analizi kullanılarak hesaplandı. Bunun için matriks malzemelerden PS için 50 - 450 °C aralığındaki bozunma miktarı, PVP için 50-300 °C aralığındaki bozunma

miktarı ve PVDF için 300-520 °C aralığındaki bozunma miktarı kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Hesaplamalarımızda kullandığımız formül Denklem 4.2’de verilmiştir.

$$\text{PBI \%} = \frac{\text{Fiber kütle bozunması} - \text{hibrit polimer kütle bozunması}}{\text{PBI veya PBO kütle kaybı} - \text{hibrit polimer kütle kaybı}} \quad (\text{Denklem 4.2})$$

* Polimer yoğunluğu yandaki gibi alınmıştır: PVP yoğunluğu 1,2 g/cm³, PS yoğunluğu 1,04 g/cm³ ve PVDF yoğunluğu 1,78 g/cm³’dir.

Denklem 4.3’de Hacim fraksiyonun nasıl hesaplandığı gösterilmiştir.

$$V_f = \frac{W_f / \rho_f}{W_f / \rho_f + (1 - W_f) / \rho_m} \quad (\text{Denklem 4.3})$$

V_f : Fiber hacim fraksiyonu

W_f : Fiber kütlesi

ρ_f : Fiber yoğunluğu, ρ_m : Matriks malzemenin yoğunluğu

Çizelge 4.10’da PBINF ve PBONF hibrit nanofiberlerin TGA bozunma sıcaklıkları, nanofiber kütle yüzdesi ve Fox eşitliğinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 4.10. PBINF ve PBONF hibrit nanofiberlerin TGA verileri

Nanofiberler	IDT (°C)	Max. T _d (°C)	T _g (°C)	T ₅ (°C)	T ₉ ve T ₁₀ (°C)	Kalıntı n Ağırlığı 500 °C (%)	PBI %	PVP/PVDF %	Hacim fraksiyonu	Yoğunluk (ρ) g/cm ³
PBINF1a	320	460	198	415	460 T ₉	25	16	84	38	0,330
PBINF1b	330	465	210	417	465 T ₉	10	23	77	50,8	0,333
PBINF1c	380	470	115	420	470 T ₁₀	90,5	17	83	27,3	0,392
PBINF1	370	476	170	420	476 T ₁₀	38,7	67	33	32	0,17
PBINF2	360	470	190	430	470 T ₁₀	33	68	32	28	0,18
PBINF3	365	468	205	440	468 T ₁₀	38	65	35	25	0,153
PBONF1	324	454	210	370	454 T ₁₀	28,9	60	40	22	0,446
PBONF2	325	463	220	385	463 T ₁₀	26,9	64	36	20	0,505
PBONF3	390	490	230	430	490 T ₁₀	31,8	58	42	19	0,413

*Max.Td - maksimum ayrışma sıcaklığı, IDT - koşullu ayrışma sıcaklığı, T₅ -% 5 kütle bozunması, T₉ veya T₁₀ -% 10 kütle kaybı, T_g – Fox denkleminde hesaplanmış camsı geçiş sıcaklığı

Nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklıkları Denklem 4.4'deki Fox eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Chai ve Wu, 2013) ve sonuçları Çizelge 4.10' da verilmiştir.

$$\text{Fox denklemini } 1/T_g \text{ hibrit} = m_1/T_{g1} + m_2/T_{g2} \quad (\text{Denklem 4.4})$$

M_1 = 1.ci Hibrit malzemenin kütlece yüzdesi

T_{g1} = 1.ci Hibrit malzemenin T_g sıcaklığı

M_2 = 2.ci Hibrit malzemenin kütlece yüzdesi

T_{g2} = 2.ci Hibrit malzemenin T_g sıcaklığı

M_1 ve M_2 çizelgede verilen kütlece hibrit malzeme yüzdeleri olarak alınmıştır.

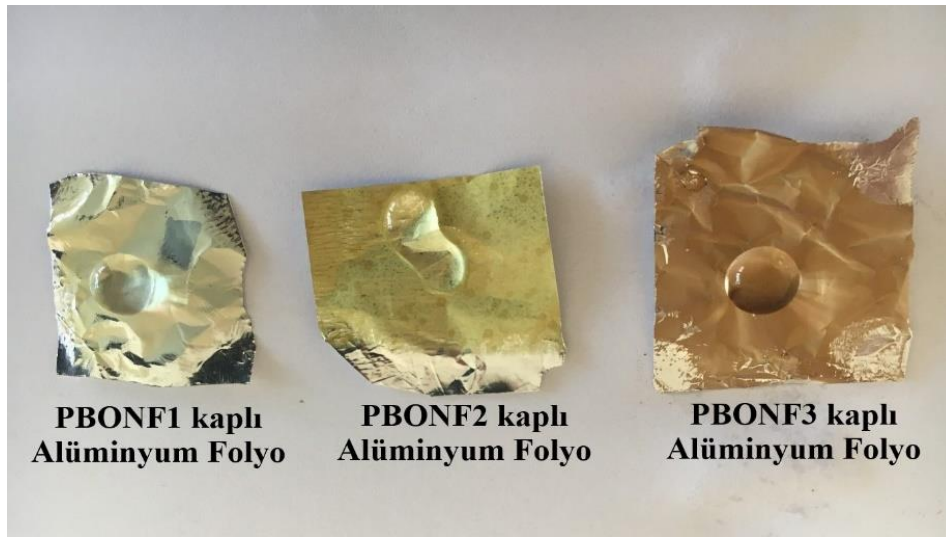
4.6. SEM, Yüzey temas açısı, AFM Analizleri ve Su tutma kapasitesi

Çalışmamızda, yüzey temas açısı (θ) PBI / PS hibrid için $135,5^\circ$ olarak ölçülmüştür. PBI nedeniyle 155° ve üzeri temas açısına sahip PS'nin hidrofobikliğinin azaldığını ve saf PS'ye göre daha az hidrofobik fiber özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz. PVP ve PS farklı hibritler ile kıyaslandığında polar eter gruplarına sahiptir ve PVP'nin ıslatılabilirlik özelliği daha fazladır. Ayrıca 45 mJ/m^2 'lik yüzey enerjisine sahip saf PS ile 60 mJ/m^2 'lik yüzey enerjisine sahip saf PVP'yi kıyasladığımızda yüksek yüzey enerjisinden dolayı PVP hidrofilik karakter göstermektedir (Xu ve ark., 2012).

Polar etere sahip olan polivinilpirolidon polistiren ile karşılaştırıldığında, ıslatılabilirlik ve nispeten yüksek yüzey özellikleri daha iyidir. PVP'nin kimyasal yapısı incelendiğinde (C = O) grubunun su ile hidrojen bağı yapmasıyla hidrofilik özellik kazandığını söyleyebiliriz. Aynı şekilde PBI'de de NH grubu su ile hidrojen bağı yapmaktadır. Hem PVP hem de PBI için yüzey temas açısının 90 dereceden düşük çıkma özelliğinin su ile yaptığı hidrojen bağından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yüzey temas açısı yüzey enerjisine yani yüzey pürüzlülüğüne, su ile kimyasal bağ etkileşimine, kompozit yapılar içinse kompozit yoğunluğu, hibrit polaritesi ve kompozit yapıdaki serbest hacim özelliklerine bağlıdır. Bu faktörlerin hepsi birbiriyle uyumlu olarak kompozit malzeme için yüzey temas açısını etkilemektedir. Serbest hacim ve hidrofiliklik karakter ilişkilendirildiğinde serbest hacim sıralaması $\text{PBINF1b} > \text{PBINF1a} > \text{PBINF1c}$ şeklindedir ve bu sıralama aynı zamanda hidrofilik özellik için yapılan sıralama ile

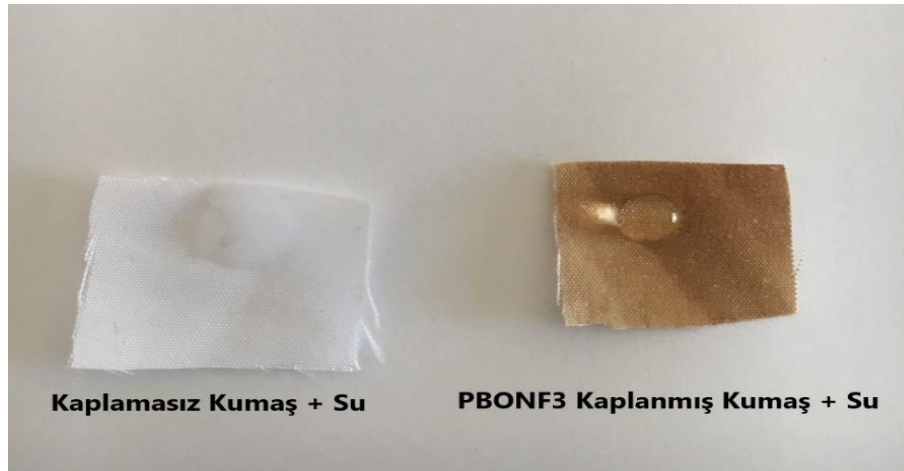
aynıdır. Fiberlerin hidrofilik özelliği su tutma kapasiteleri de artırmaktadır. PBONF3 < PBONF1 < PBONF2 < PBINF3 < PBINF1 < PBINF2 nanofiberlerinin serbest hacim ve hidrofilik özelliği küçükten büyüğe sıralanmıştır. Yüzey temas açısı sıralaması ise PBONF3 > PBONF1 > PBONF2 > PBINF3 > PBINF1 > PBINF2 şeklinde büyükten küçüğe sıralanmaktadır. PBONF1, PBONF2 ve PBONF3 ile kaplanmış alüminyum folyonun su damlatılmış görüntüleri Şekil 4.8’de görülmektedir.

143° yüzey temas açısı olan saf PVDF nanofiberlerin (Liu ve ark., 2018) bu çalışmada elde edilen nanofiberlerde temas açıları 1s35-143,1° aralığında ölçülmüştür. PBI ve PBO polimerlerinin hidrofilik karakterli olması temas açısını azaltmıştır.



Şekil 4.8. PBONF1, PBONF2 ve PBONF3 kaplanmış alüminyum folyo üzerine su damlatılmış görüntüsü

En yüksek temas açısına sahip PBONF3 alüminyum folyo dışında kumaşa da kaplayarak aynı hidrofobik yüzeyi elde etmeyi planlayıp beyaz pamuk bir bez üzerine elektrospin cihazında biriktirme yaptık. PBONF3 ile kaplanmış kumaşın üzerine su damlatılmış hali Şekil 4.9’de görülmektedir.



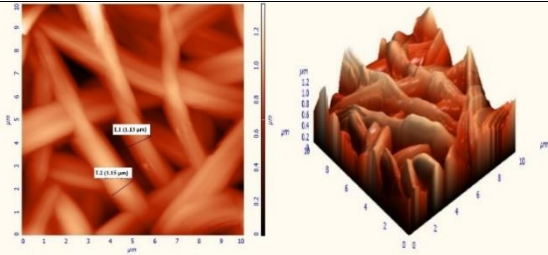
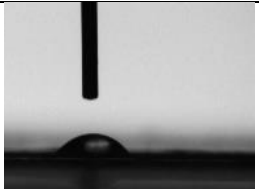
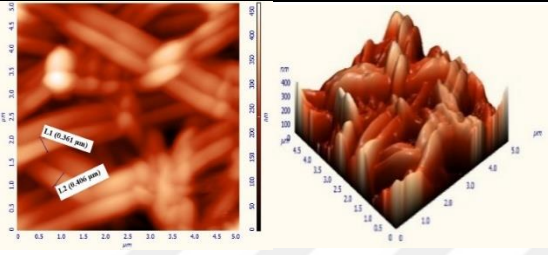

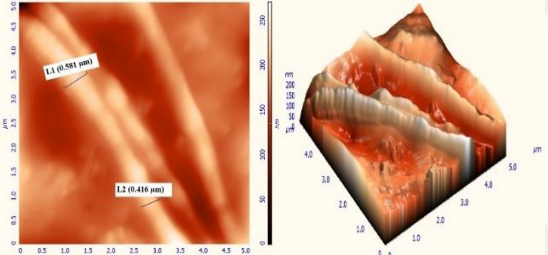
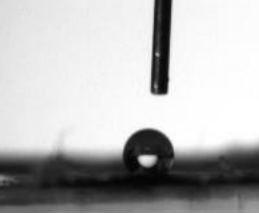
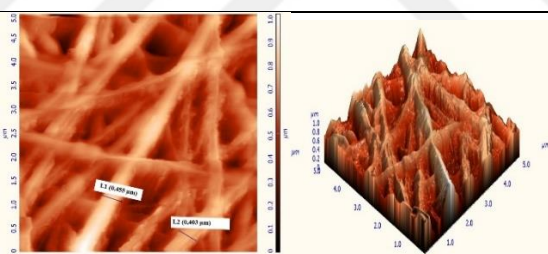
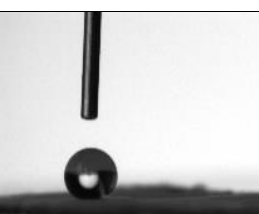
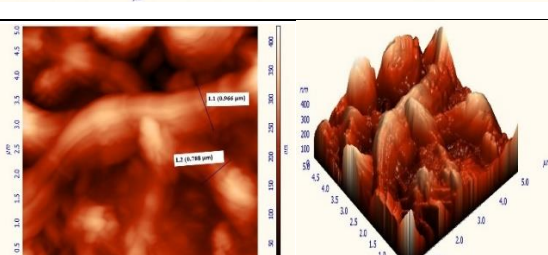

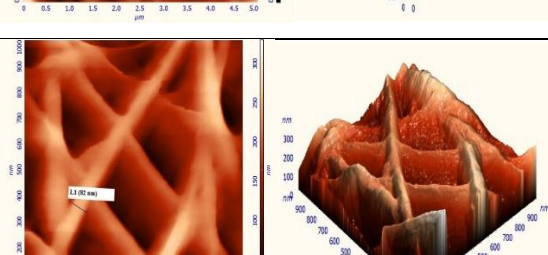

Şekil 4.9. PBONF3 kaplanmış kumaş parçasının üzerine su damlatılmış görüntüsü

Temas açısı, kompozit yoğunluğu ve su emilimi ile ilgilidir. Su temas açısı ölçümlerinin sonuçları, temas açılarının kompozitlerinin artan su sorpsiyonu ile azaldığını göstermektedir. Su emilimini etkileyen en önemli faktörler polarite ve serbest hacimdir. Su emiliminin değerleri büyük ölçüde kuru serbest hacim miktarına bağlıdır. Nanofiberlerin serbest hacim sıralaması aynı zamanda su tutma kapasitelerinin sıralaması ile aynıdır ve sıralama büyükten küçüğe $PBINF1b > PBINF1a > PBINF1c > PBINF2 > PBINF1 > PBINF3 > PBONF2 > PBONF1 > PBONF3$ şeklindedir. Su sorpsiyonunun PBI, PVP ve PS kimyasal yapı incelendiğinde PVP'deki CO bağı H_2O ile hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu yüzden suda PVP fiberler kolaylıkla çözünmektedir.

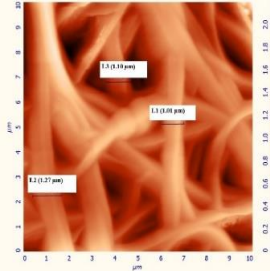
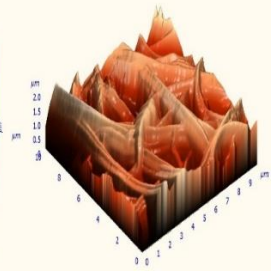
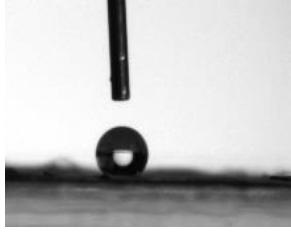
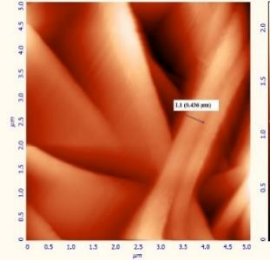
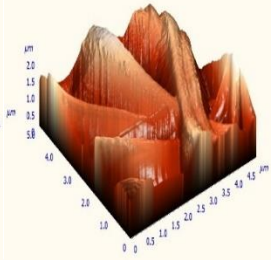
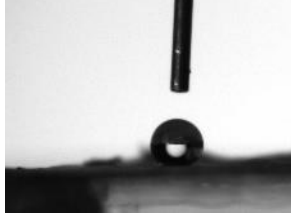
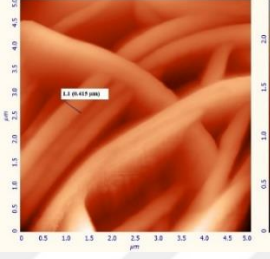
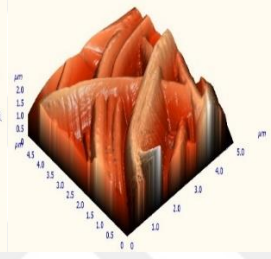
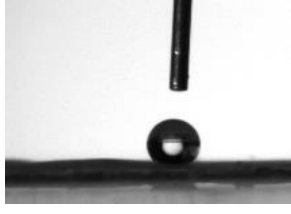
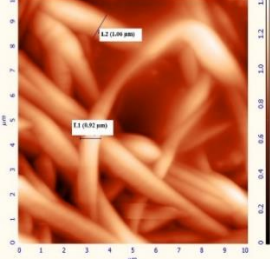
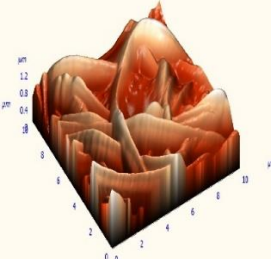
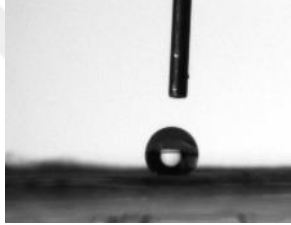
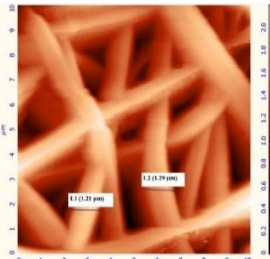
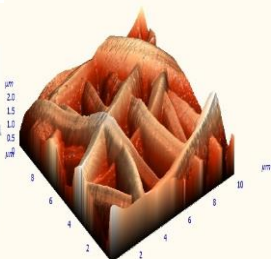
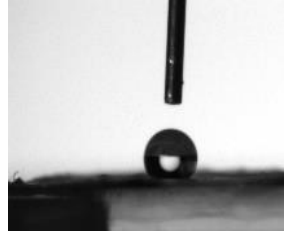
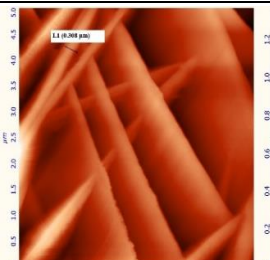
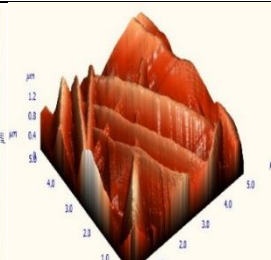
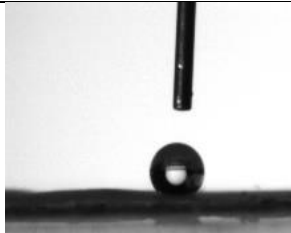
PVDF nanofiberlerin hidrofobik özelliklerinin PBI ve PBO ile birleştirilerek azaldığı gözlenmektedir. PBI ve PBO'nun polimer matrisine dahil edilmesi morfolojiyi değiştirir, yüzey pürüzlülüğünü azaltır ve morfolojik düzeni destekleyerek hidrofiliğini artırır (Moradi ve ark., 2015).

RMS parametresi en yaygın kullanılan genlik pürüzlülüğüdür ve bu parametre yüksekliğin standart sapmasını ifade eder. Yüzeyin pürüzlülüğü yüksek yüzey enerjisine sebep olmaktadır. Yüksek yüzey enerjisi yüzeyin hidrofiliğini artırır. AFM analizindeki RMS değerlerini kıyaslırsak en yüksek pürüzlülük 357nm olarak PBONF3'de belirlenmiştir. PBONF3'ün yüzey temas açısının da diğer nanofiberlere göre yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. PBINF1b için AFM'de belirlenen RMS değeri 28,27nm olarak en düşük değerde belirlenmiştir. PBINF1b'nin su tutma kapasitesi ve hidrofilik karakteri en yüksek nanofiber olması da bu RMS değeriyle uyumaktadır. Çizelge 4.11'da PBINF ve PBONF nanofiberlerin AFM görüntüleri ve temas açıları ölçümleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.11. PBINF ve PBONF nanofiberlerin AFM görüntüleri ve temas açılı ölçümleri

Nanofiberler	RMS değerleri	AFM görüntüleri	Temas Açısı Görüntüleri
PBINF1a	66.7648 nm		 PVP suda çözündü
PBINF1b	28.2772 nm		 PVP suda çözündü
PBINF1c	280.335 nm		 138,5°
PBINF1d	160.45 nm		 135,5°
PBINF1e	267.342 nm		 138,6°
PBINF1g	257.799 nm		 136,7°

Çizelge 4.11 Devamı

PBINF1	300.807 nm				135,3°
PBINF2	329.173 nm				135,2°
PBINF3	269.193 nm				134,3°
PBONF1	212.161 nm				139,5°
PBONF2	275.131 nm				141,2°
PBONF3	357.457 nm				143,1°

4.7. Ses Sönümlenme Testi

Bir malzemenin sesi yutabilmesi için, ses dalgalarının içerisinde ilerleyebileceği şekilde gözenekli olması gerekir. Sesin, malzemenin dar kanalları içerisinde ilerleyişi sırasında enerjisi, lifler arası sürtünme, viskoz dağılma veya ikisinin kombinasyonu yardımıyla dağılmaya uğrar. Bir malzemenin gözenekliliği ses emilim performansı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Lifler ve bunlar arasındaki hava boşlukları ses dalgasının hareketine direnç gösteren sürtünme elemanlarıdır. Ses dalgası, malzeme içerisinde ilerledikçe genliği ve dolayısıyla ses dalga enerjisi sürtünme ile azalır. Lif çapı incelidikçe, ses emilim katsayısının yükseleceği söylenebilir ve ses dalgası kullanılan malzeme içerisinde daha fazla sayıda lifle temas edecektir. Bu genel bilgiler ışığında, geliştirilecek malzemede kullanılacak liflerin mümkün olduğunda ince olması önemli bir unsur olarak ortaya çıkarmaktadır (Küçükali Öztürk, 2017).

Akustik ses sönümlenme testinde fiberlerin en iyi sönümleyeni PBINF1c olarak belirlenmiştir. Daha sonra PBINF1, PBINF2, PBINF3, PBONF1, PBONF2, PBONF3, PBINF1a ve PBINF1b gelmektedir. Ses absorpsiyonunun PBINF1c yüksek olmasının sebebi; hava akış direncinin düşmesi, elyaf çapının küçülmesi ve gözenekliliğin artmasıyla ses absorpsiyonunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Gözenek artışı sebebiyle ses emilimi kanallarda dağılmaktadır. Malzeme parametreleri, yani lif inceliği, gözeneklilik, alan yoğunluğu, tabakalama sırası ses emme arasındaki ilişki mevcuttur. Ses emilimi üzerine fiber yoğunluğunun etkisinin olduğu bilinmektedir ve yoğunluk sıralamasına göre yine yüksek yoğunluğa sahip PBINF1c fiberlerinde daha fazla ses absorpsiyonunun olduğu gözlenmiştir (Na ve ark., 2016) (Yılmaz ve ark., 2011). Tekstil uygulamaları fiber malzemelerin ses emilimi konusundaki uygulamalarına yönelmektedir. Dolayısıyla malzemelerimiz bu alanda alternatif olarak kullanılabilir. Özellikle nanofiber PBO ve PBI malzemeler ile yüksek bir yüzey alanına ve termal kararlılığa sahip, ses emilimi gösteren kaplamalar elde edilmiştir. Bu malzemelerin önemi kullanım alanlarının çokluğundan da kaynaklanmaktadır. Kullanım alanlarını; klima, buzdolabı, çamaşır makinesi, çim biçme makinesi, elektrikli aletler, otomobil, gemi, uçak, taşımacılık, duvar malzemesi, döşeme malzemesi, inşaat malzemeleri olarak belirtebiliriz. Ses emici malzemeler aynı zamanda hafiflik, alev geciktirici, ısı direnci ve ısı yalıtım özelliğine de sahip olması önemlidir. Çalışmamızdaki fiber malzemelerin termal dayanımlı olması ve fiber olması nedeniyle hava boşluklarından dolayı özellikle,

200 °C'a da daha yüksek sıcaklıklarda tutulan motorlarda, egzoz sistemlerinde kullanım potansiyeli mevcuttur.

PBINF ve PBONF nanofiberlerin ses basınç seviyelerinin ölçüm sonuçları ve ses basınç seviyeleri Çizelge 4.12'da görülmektedir. Ses basınç seviyelerinin hesaplanması Denklem 3.3 'e göre yapılmıştır.

$$L_V(dB) = 20 \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

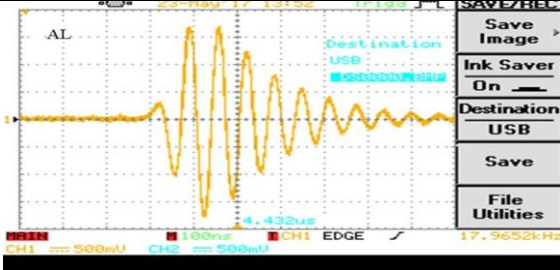
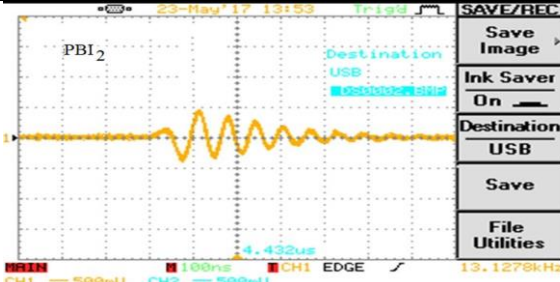
L_V : Voltaj seviyesi

V : Ölçülen voltaj

V_0 : Referans voltaj

Ses basınç seviyeleri dB olarak ölçülen nanofiberlerin en çok ses sönümleyenden daha az sönümleyene doğru sıraladığında PBINF1c ve PBINF1 > PBINF2 > PBINF3 > PBONF1 > PBONF2 > PBONF3 > PBINF1b > PBINF1a olmaktadır. Ses dalgalarının fiberlerin çap ve yoğunluklarından etkilenmesinden kaynaklanmaktadır.

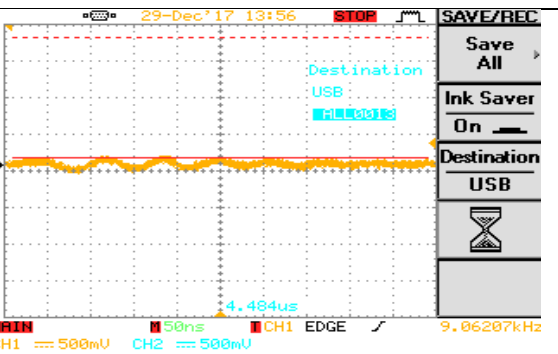
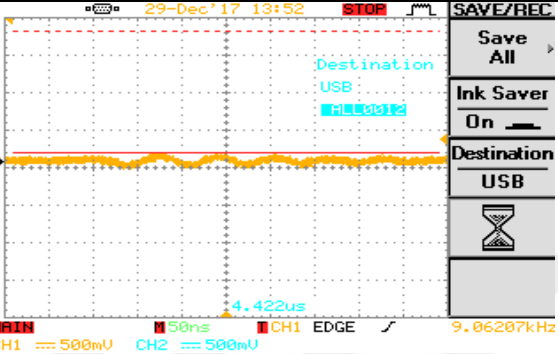
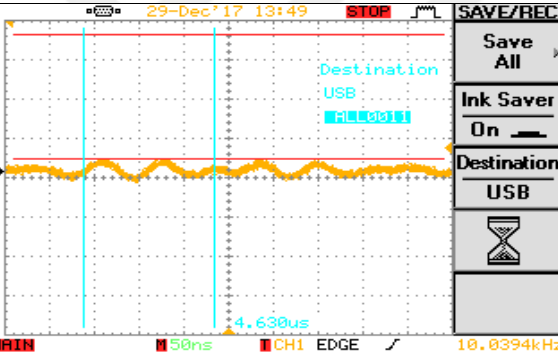
Çizelge 4.12 PBINF ve PBONF nanofiberlerinin ses ölçümleri

Malzeme	Ses ölçüm görüntüsü	Amplitude (mV)	Ses basınç seviyesi (dB)
Alüminyum Folyo		1700	0
PBINF1a,		500	-10,62

Çizelge 4.12 Devamı

PBINF1b		225	-17,56
PBINF1c		100	-24,60
PBINF1		180	-19,50
PBINF2		190	-19,03
PBINF3		200	-18,59

Çizelge 4.12 Devamı

PBONF1	 <p>29-Dec'17 13:56 STOP</p> <p>Destination USB</p> <p>4.484us</p> <p>MAIN 50ns CH1 EDGE 9.06207kHz</p> <p>CH1 500mV CH2 500mV</p> <p>SAVE/REC Save All Ink Saver On Destination USB</p>	205	-18,37
PBONF2	 <p>29-Dec'17 13:52 STOP</p> <p>Destination USB</p> <p>4.422us</p> <p>MAIN 50ns CH1 EDGE 9.06207kHz</p> <p>CH1 500mV CH2 500mV</p> <p>SAVE/REC Save All Ink Saver On Destination USB</p>	210	-18,16
PBONF3	 <p>29-Dec'17 13:49 STOP</p> <p>Destination USB</p> <p>4.630us</p> <p>MAIN 50ns CH1 EDGE 10.0394kHz</p> <p>CH1 500mV CH2 500mV</p> <p>SAVE/REC Save All Ink Saver On Destination USB</p>	215	-17,96

5. SONUÇLAR

Polibenzimidazoller (PBI) ve polibenzaksazoller (PBO) dihidroksamoil klorürler ile aromatik amin (3,3¹-diamino benzidin ve 3,3¹-dihidroksi benzidin) monomerlerinin kondenzasyonu ile birlikte literatürden yararlanılarak sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Çalışmada PBI ve PBO polimerleri, kimyasal çözücülere karşı dirençli ve yüksek termal dayanım göstermelerinden dolayı tercih edilmiştir.

PBI ve PBO polimerlerinin elektrospin olabilen çeşitli polimerler (PVP, PS ve PVDF) ile hibrit yapıları elde edilmiş ve çözücü olarak DMF, THF, DMAc ve Ac kullanılarak elektrospin çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler içerisinde en iyi çözücü çiftinin DMF ve Ac çifti olduğu belirlenmiştir. Hidrofobik karakterli, iyi mekanik özellik gösteren ve ayrıca elektrospin olabilen PVDF polimeri hibrit polimer olarak seçilmiştir. Hazırlanan nanofiberlerin AFM, SEM, FT-IR, TGA, IEC, su tutma analizi, elektriksel iletkenlik, temas açıları ve ses sönümlenme testleri yapılmıştır. Hazırlanan hibrit nanofiberlerin en yüksek temas açısı PBONF3 için 143,1° değerinde belirlenmiştir ve bunun nedeni PVDF polimerinin hidrofobik yapısından kaynaklanmaktadır. Nanofiberlerin SEM analizlerine ve nanofiber çap dağılım histogram sonuçlarına bakıldığında 200-400 nm aralığında değişen fiber çaplarına sahip oldukları görülmektedir. Nanofiberler 100 nm'den küçük bir elyaf çapı ile hidrofilik özellik göstermeye yatkındırlar ancak elde ettiğimiz PBO ve PBI nanofiberlerde çap 100 nm'den daha yüksek (yaklaşık 200-400 nm kalınlığında) olduğu için hidrofobik özellik göstermiştir. Ses emilimi üzerine fiber yoğunluğunun etkisi dikkate alındığında en yüksek yoğunluğa sahip PBINF1c fiberinde, daha fazla ses absorpsiyonunun olduğu gözlenmiştir.

PBINF2 nanofiberi için, 10⁻¹ S/cm seviyesinde en iyi elektriksel iletkenlik ve 2,5 mmol/g seviyesinde en yüksek iec değerinde olduğu ölçülmüştür. Ayrıca su tutma kapasitesinin de % 38 ile en iyi PBINF2 nanofiberinde olduğu görülmüştür.

TGA analizlerine göre en iyi termal dayanımı 490 °C'de ilk bozunma sıcaklığı ve 600 °C'ye kadar toplam % 31,8 kütle kaybı ile PBONF3 için gözlemledik. PBO ve PBI katkısıyla PVDF nanofiberlerinin daha iyi termal kararlılık gösterdiği söylenebilir. Sonuç olarak PBI ve PBO polimerinden kaynaklı yüksek ısıya dayanıklı, su tutma değerleri iyi, iec değerleri yüksek, hidrofobik özelliğe sahip ve yüksek ses sönümlenmesi yapabilen nanofiberler elde edilmiştir. Hidrofobik özelliğin kumaş üzerindeki etkisini incelemek üzere en iyi sonuç veren nanofiber olan PBONF3 ile kumaş kaplanmıştır. Kaplanan

kumaşın üzerine su damlatıldığında suyun kumaşı ıslatmadığı gözlenmiştir. Bu özellikleri nedeniyle su arıtma sistemleri, ısıya dayanımlı yüzeylerde, yakıt hücrelerinde membran olarak ve ses yalıtımı gereken yüzeylerde çeşitli kullanım alanlarına yer bulabilmektedir.

Kullanım alanlarından birkaç tanesini şöyle sıralayabiliriz.

- ❖ Arıtma sistemleri,
- ❖ Soğutma-ısıtma sistemleri,
- ❖ Bulaşık- çamaşır makinesi,
- ❖ Elektrikli aletler,
- ❖ Otomobil sanayi,
- ❖ Mukavemet isteyen yüzeylerde (inşaat vs.)
- ❖ Ses emici malzemelerin kullanıldığı alanlarda
- ❖ Yangına dayanımlı malzemelerde vb. gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur.

KAYNAKLAR

- Almetwally, A.A., El-Sakhawy, M., Elshakankery, M.H., Kasem, M.H., 2017, Technology of nano-fibers: Production techniques and properties - Critical review, *Journal of the Textile Association*, 5-14.
- Armand, S.B., Fouladitajar, A., Ashtiani, F.Z., Karimi, M., 2017, The effect of polymer concentration on electrospun PVDF membranes for desalination by direct contact membrane distillation, *European Water*, 58, 21-26.
- Applications of Carbon Nanotubes, 2018. Erişim adresi, <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4842>.
- Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., Zhang, L., 2012, Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (3), 250-7.
- Birajdar, M.S., Wanjale, S.D., Lonkar, S.P., 2013, Morphology, polymorphism, and metal ion adsorption studies of electrospun nanofibers based on PVDF and organically modified layered double hydroxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 4508, 15.
- Chai, J.-H., Wu, Q.-S., 2013, Electrospinning preparation and electrical and biological properties of ferrocene/poly(vinylpyrrolidone) composite nanofibers, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4, 189-197.
- Choi, S.S., Lee, Y.S., Ahn, Y.R., Joo, J.W., Lee, S.G., Park, J.K., Han, K.S., 2004, Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator, *Electrochimica Acta*, 50, 339-343.
- Choi, S.W., Kim, J.R., Ahn, Y.R., Jo, S.M., Cairns, E.J., 2007, Characterization of electrospun PVdF fiber-based polymer electrolytes, *Chemistry of Materials*, 19.
- Conoscenti, G., Carrubba, V.L., Brucato, V., 2017, A versatile technique to produce porous polymeric Scaffolds: The Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, *Archives in Chemical Research*, 01, 02.
- Copeland, G.S., Gruender, M., Pettit, J.M., Moore, J.C., 2012. Thermal resistant coatings using pbi resin. Society for the Advancement of Materials and Process Engineering (SAMPE) Conference, . Daetec L. Baltimore, MD,.
- Deng, W., Yang, T., Jin, L., Yan, C., Huang, H., Chu, X., Wang, Z., Xiong, D., Tian, G., Gao, Y., Zhang, H., Yang, W., 2019, Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures, *Nano Energy*, 55, 516-25.
- Duan, G., Jiang, S., Chen, S., Hou, H., 2010, Heat and solvent resistant electrospun polybenzoxazole nanofibers from methoxy-containing polyamide, *Journal of Nanomaterials*, 1-5.
- Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., 2014, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters*, 9, 393.
- El-Aufy, A.K., 2004, Nanofibers and nanocomposites poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) by electrospinning, Doctor of Philosophy, *Drexel University*.
- Esteves, L.M., Oliveira, H.A., Passos, F.B., 2018, Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65, 1-12.

- Garg, T., Rath, G., Goyal, A.K., 2015, Biomaterials-based nanofiber scaffold: targeted and controlled carrier for cell and drug delivery, *Journal of Drug Targeting*, 23, (3), 202-221.
- Ghafari, E., Jiang, X., Lu, N., 2017, Surface morphology and beta-phase formation of single polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofibers, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1 (2), 332-340.
- Ghosh, S., Maiyalagan, T., Basu, R.N., 2016, Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform, *Nanoscale*, 8, (13), 6921-6947.
- Gu, S., He, G., Wu, X., Hu, Z., Wang, L., Xiao, G., Peng, L., 2009, Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride)/sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) blends for proton exchange membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 852-860.
- Gürsoy, M., 2018. Döner yatakli plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile polimerik nanokaplamların sentezi, Selcuk University, Konya.
- Harrist, F.W., Ahn, B.H., Cheng, S.Z.D., 1992, Synthesis of polybenzimidazoles via aromatic nucleophilic substitution reactions of self-polymerizable (A-B) monomers, *Polymer*, 34, 3083-3095.
- He, C., Nie, W., Feng, W., 2014, Engineering of biomimetic nanofibrous matrices for drug delivery and tissue engineering, *Journal of Materials Chemistry B*, 2, (45), 7828-7848.
- He, J.-H., Liu, Y., Mo, L.-F., Wan, Y.-Q., Xu, L., 2008. Electrospun nanofibres and their applications, iSmithers, p. 1-251.
- He, J., Qi, K., Zhou, Y., Cui, S., 2014, Multiple conjugate electrospinning method for the preparation of continuous polyacrylonitrile nanofiber yarn, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, (8), 40137.
- He, J.H., Liu, Y., Xu, L., 2013, Apparatus for preparing electrospun nanofibres: a comparative review, *Materials Science and Technology*, 26, (11), 1275-87.
- Hsu, S.L.-C., Lin, K.-S., Wang, C., 2008, Preparation of polybenzoxazole fibers via electrospinning and postspun thermal cyclization of polyhydroxyamide, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, (24), 8159-8169.
- Hulla, J., Sahu, S., Hayes, A., 2015, Nanotechnology: History and future, *Human and Experimental Toxicology*, 34, 1318-1321.
- Afm - profilometre atomik kuvvet mikroskobu, 2018. Erişim adresi, http://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/25663/tr.
- Iqbal, S.H.M., Bhowmik, S., Benedictus, R., Moon, J.B., Kim, C.G., Mourad, A.H.I., 2011, Processing and characterization of space-durable high-performance polymeric nanocomposite, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 25, (1), 87-95.
- Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R., Supaphol, P., 2005, Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers, *European Polymer Journal*, 41, (3), 409-421.
- Kaftelen, H., (2013). Seramik tozların piknometre yöntemi ile yoğunluklarının tayini.
- Kartikowati, C.W., Suhendi, A., Zulhijah, R., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyama, K., 2016, Preparation and evaluation of magnetic nanocomposite fibers containing alpha"-Fe(1)(6)N(2) and alpha-Fe nanoparticles in polyvinylpyrrolidone via magneto-electrospinning, *Nanotechnology*, 27, (2), 25601.

- Kaušpėdienė, D., Gefenienė, A., Kazlauskienė, E., Ragauskas, R., Selskienė, A., 2013, Simultaneous removal of azo and phthalocyanine dyes from aqueous solutions using weak base anion exchange resin, *Water Air Soil Pollution*, 224, (11), 1769.
- Kıyak, Y.E., Cakmak, E., 2014, Nanofiber production methods, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8, 49-60.
- Kumar, V., Kumar, P., Nandy, A., Kundu, P.P., 2016, A nanocomposite membrane composed of incorporated nano-alumina within sulfonated PVDF-co-HFP/Nafion blend as separating barrier in a single chambered microbial fuel cell, *RSC Advances*, 6, (28), 23571-23580.
- Kim, D. J., Jeong, M. K., Nam, S. Y., 2015, Research Trends in Ion Exchange Membrane Processes and Practical Applications, *Applied Chemical Engineering*, 26, 1-16.
- Küçükali Öztürk, M., 2017. Nanofibrous resonant membrane for acoustic applications, Ph.D. Thesis, Istanbul Technical University
- Li, C., Li, Q., Ni, X., Liu, G., Cheng, W., Han, G., 2017, Coaxial electrospinning and characterization of core-shell structured cellulose nanocrystal reinforced PMMA/PAN composite fibers, *Materials*, 10, (6), 572.
- Li, H.-Y., Liu, Y.-L., 2013, Polyelectrolyte composite membranes of polybenzimidazole and crosslinked polybenzimidazole-polybenzoxazine electrospun nanofibers for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, (4), 1171-1178.
- Lian, H., Meng, Z., 2017, Melt electrospinning vs. solution electrospinning: A comparative study of drug-loaded poly (epsilon-caprolactone) fibres, *Materials Science and Engineering C Materials Biological Applications*, 74, 117-123.
- Lim, J., Kim, M.-C., Goh, M., Yeo, H., Shin, D.G., Ku, B.-C., You, N.-H., 2013, Synthesis and characterization of polybenzoxazole/graphene oxide composites via in situ polymerization, *Carbon letters*, 14, (4), 251-254.
- Lin, T., 2012, Needleless electrospinning: A practical way to mass production of nanofibers, *Journal of Textile Science & Engineering*, 02, (06), 1-3.
- Liu, C., Shen, J., Liao, C.Z., Yeung, K.W.K., Tjong, S.C., 2018, Novel electrospun polyvinylidene fluoride-graphene oxide-silver nanocomposite membranes with protein and bacterial antifouling characteristics, *Express Polymer Letters*, 12, (4), 365-382.
- Liu, W., Huang, C., Jin, X., 2015, Electrospinning of grooved polystyrene fibers: Effect of solvent systems, *Nanoscale Research Letters*, 10 (1), 949.
- Mansouri, S., Sheikholeslami, T.F., Behzadmehr, A., Moghaddam, A.H.M., 2018, Effect of source solution components on quality of electrospun PVDF nanofibers for nanogenerator application, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 10, (1), 1-6.
- Moradi, R., Karimi-Sabet, J., Shariaty-Niassar, M., Koochaki, M., 2015, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride/graphene superhydrophobic fibrous films, *Polymers*, 7, (8), 1444-1463.
- Muriithi, B., Loy, D.A., 2016, Proton conductivity of nafion/ex-situ sulfonic acid-modified stober silica nanocomposite membranes as a function of temperature, silica particles size and surface modification, *Membranes*, 6, (1), 1-14.
- Musto, P., Karasz, F.E., MacKnight, W.J., 1989, Hydrogen bonding in polybenzimidazole/polyimide systems: a fourier-transform infra-red investigation using low-molecular-weight monofunctional probes, *Polymer*, 30, 1012-1021.
- Musto, P., Karasz, F.E., MacKnight, W.J., 1993, Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole / polyetherimide blend, *Polymer*, 34, 2934-2945.

- Na, Y., Lancaster, J., Casali, J., Cho, G., 2007, Sound absorption coefficients of micro-fiber fabrics by reverberation room method, *Textile Research Journal*, 77, (5), 330-335.
- Ngamsantivongsa, P., Lin, H.-L., Leon Yu, T., 2015, Properties and fuel cell applications of polybenzimidazole and ethyl phosphoric acid grafted polybenzimidazole blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 491, 10-21.
- Özaytekin, I., Karatas, I., 2005, Synthesis of 2,2'-(p-Phenylene)bisbenzazoles compounds from terephthalohydroxamoyl chloride, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 42, (7), 1283-1287.
- Özaytekin, İ., Karataş, İ., 2008, Synthesis and characterization of thermally stable polymers (polybenzimidazoles), *Journal of Applied Polymer Science*, 109, (3), 1861-1870.
- Papadakis, E.P., 1967, P. Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections., *The journal of the Acoustical Society of America*, 42, 1045-1051.
- Pu, H., Liu, Q., Qiao, L., Yang, Z., 2005, Studies on proton conductivity of acid doped polybenzimidazole/polyimide and polybenzimidazole/polyvinylpyrrolidone blends, *Polymer Engineering & Science*, 45, (10), 1395-1400.
- Saallah, S., Lenggoro, I.W., 2018, Nanoparticles carrying biological molecules: Recent advances and applications *Powder and particle*, 35, 89-111.
- Sanchez, J.A.G., Furlan, R., Valle, R.L., Valle, P., Silva, A.N.R.d., (2013). Influence of a magnetic field in the electrospinning of nanofibers using solutions with pvdf, dmf, acetone and Fe₃O₄ nanoparticles. Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2013 Symposium
- Seeponkai, N., Wootthikanokkhan, J., 2007, Proton conductivity and methanol permeability of sulfonated poly(vinyl alcohol) membranes modified by using sulfoacetic acid and poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 105, (2), 838-845.
- Sengupta, D., Kottapalli, A.G.P., Chen, S.H., Miao, J.M., Kwok, C.Y., Triantafyllou, M.S., Warkiani, M.E., Asadnia, M., 2017, Characterization of single polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber for flow sensing applications, *AIP Advances*, 7, (10), 105205.
- Serrano, Â., Sterner, O., Mieszkina, S., Zürcher, S., Tosatti, S., Callow, M.E., Callow, J.A., Spencer, N.D., 2013, Nonfouling response of hydrophilic uncharged polymers, *Advanced Functional Materials*, 23, (46), 5706-5718.
- Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhao, Y., Yu, G., 2015, Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage, *Chemical Society Reviews*, 44, (19), 6684-6696.
- Nanofiber Solutions, 2018. Erişim adresi, <https://nanofibersolutions.com/>.
- Stojanovska, E., Canbay, E., Pampal, E.S., Calisir, M.D., Aagma, O., Polat, Y., Simsek, R., Gundogdu, N.A.S., Akgul, Y., Kilic, A., 2016, A review on non-electro nanofibre spinning techniques, *RSC Advances*, 6, (87), 83783-801.
- Su, Y., Chen, C., Li, Y., Li, J., 2007, PVDF membrane formation via thermally induced phase separation, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44, (1), 99-104.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005, Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, (2), 557-569.
- Taghavi, S.M., Larson, R.G., 2014, Regularized thin-fiber model for nanofiber formation by centrifugal spinning, *Physical Review E*, 89.
- Tseng, Y.-Y., Liu, S.-J., 2015, Nanofibers used for the delivery of analgesics, *Nanomedicine*, 10.

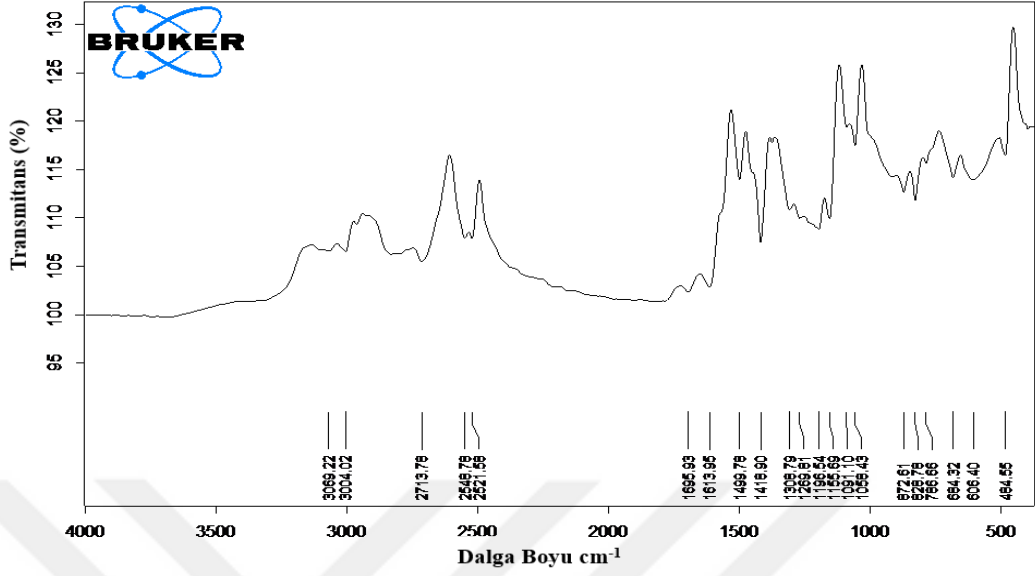
- Velu, S., Rambabu, K., 2015, Development and characterization of polyvinylidene Fluoride–Imidazolium functionalized polysulfone blend anion exchange membrane, *Journal of Engineering Science and Technology*, 10.
- Walker, J., (2018). Preparation of electrospun piezoelectric polyvinylidene fluoride nanofibers. SUNFEST Santiago DJJ. University of Pennsylvania, Electrical Engineering.
- Wang, L., Zhang, C., Gao, F., Pan, G., 2016, Needleless electrospinning for scaled-up production of ultrafine chitosan hybrid nanofibers used for air filtration, *RSC Advances*, 6, (107), 105988-105995.
- Wannatong, L., Sirivat, A., Supaphol, P., 2004, Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene, *Polymer International*, 53, (11), 1851-1859.
- Wei, K., Kim, H.-K., Kimura, N., Suzuki, H., Satou, H., Lee, K.-H., Park, Y.-H., Kim, I.-S., 2013, Effects of organic solvent and solution temperature on electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, (4), 2708-2713.
- Won, J.M., 2011. Protection of high-performance fibers from uv radiation, Master of Science, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- Xu, Y., Xu, W., Huang, F., 2012, Surface and interface analysis of fibers sputtered with titanium dioxide, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7, (4), 7-12.
- Xue, J., Xie, J., Liu, W., Xia, Y., 2017, Electrospun nanofibers: New concepts, materials, and applications, *Accounts of Chemical Research*, 50, (8), 1976-1987.
- Yalcinkaya, F., Yalcinkaya, B., Pazourek, A., Mullerova, J., Stuchlik, M., Maryska, J., 2016, Surface modification of electrospun pvdf/pan nanofibrous layers by low vacuum plasma treatment, *International Journal of Polymer Science*, 1-9.
- Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C., Wei, Y., 2004, Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, (20), 3721-3726.
- Yang, R., He, J., Xu, L., Yu, J., 2009, Bubble-electrospinning for fabricating nanofibers, *Polymer*, 50, (24), 5846-5850.
- Yilmaz, N.D., Banks-Lee, P., Powell, N.B., Michielsen, S., 2011, Effects of porosity, fiber size, and layering sequence on sound absorption performance of needle-punched nonwovens, *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (5), 3056-69.
- Yin, Z., Zheng, Q., 2012, Controlled synthesis and energy applications of one-dimensional conducting polymer nanostructures: An overview, *Advanced Energy Materials*, 2, (2), 179-218.
- Yu, M., Ahn, K.H., Lee, S.J., 2016, Design optimization of ink in electrohydrodynamic jet printing: Effect of viscoelasticity on the formation of taylor cone jet, *Materials and Design*, 89, 109-115.
- Yuya, N., Kai, W., Kim, B.-S., Kim, I.-S., 2010, Morphology controlled electrospun poly(vinyl pyrrolidone) fibers: Effects of organic solvent and relative humidity, *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, 2, 97-112.
- Zeynep, A., Tamer, U., 2012. Elektrospin yöntemi ile üretilen alil isotiyosiyanat:β-siklodekstrin İnküzyon kompleksi İçeren polivinil alkol (pva) nanolifleri. IV. Ulusal polimer bilim ve teknoloji kongresi. Çanakkale.
- Zhao, F., Shi, Y., Pan, L., Yu, G., 2017, Multifunctional nanostructured conductive polymer gels: Synthesis, properties, and applications, *Accounts of Chemical Research*, 50, (7), 1734-1743.

Zhang, H., Jiang, S., Duan, G., Li, J., Liu, K., Zhou, C., Hou, H., 2014, Heat-resistant polybenzoxazole nanofibers made by electrospinning, *Macromolecular Nanotechnology*, 50, 61-68.

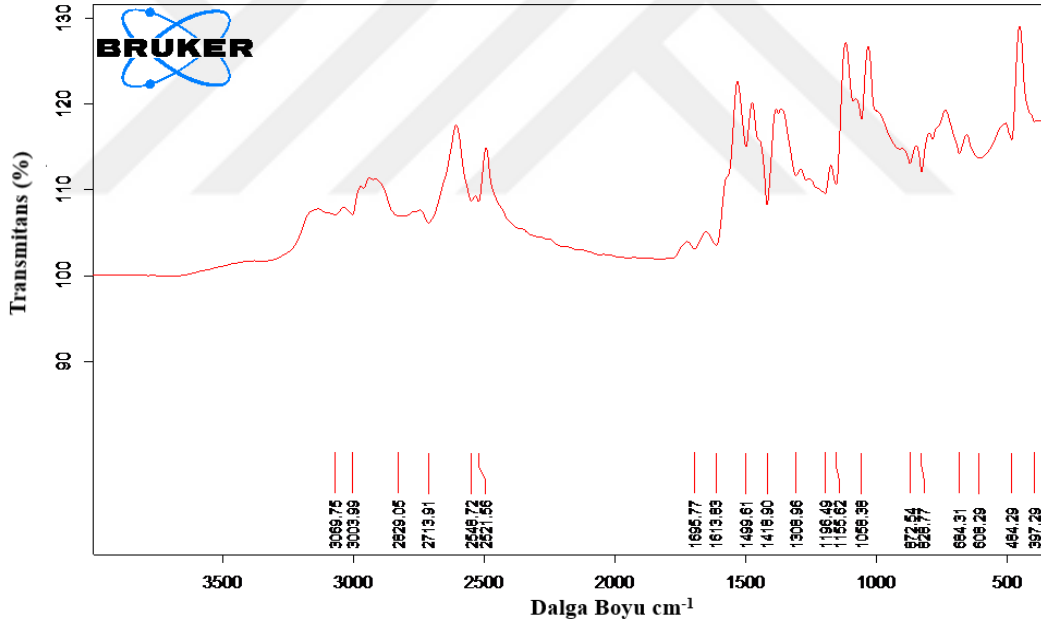


7. EKLER

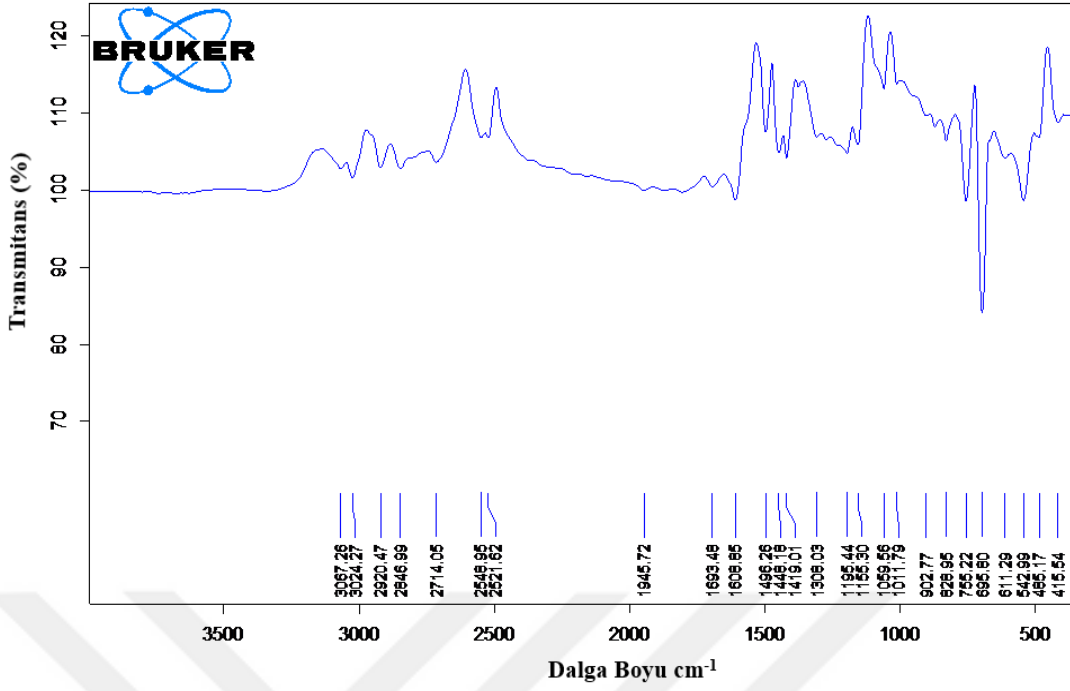
7.1. FT-IR Sonuçları



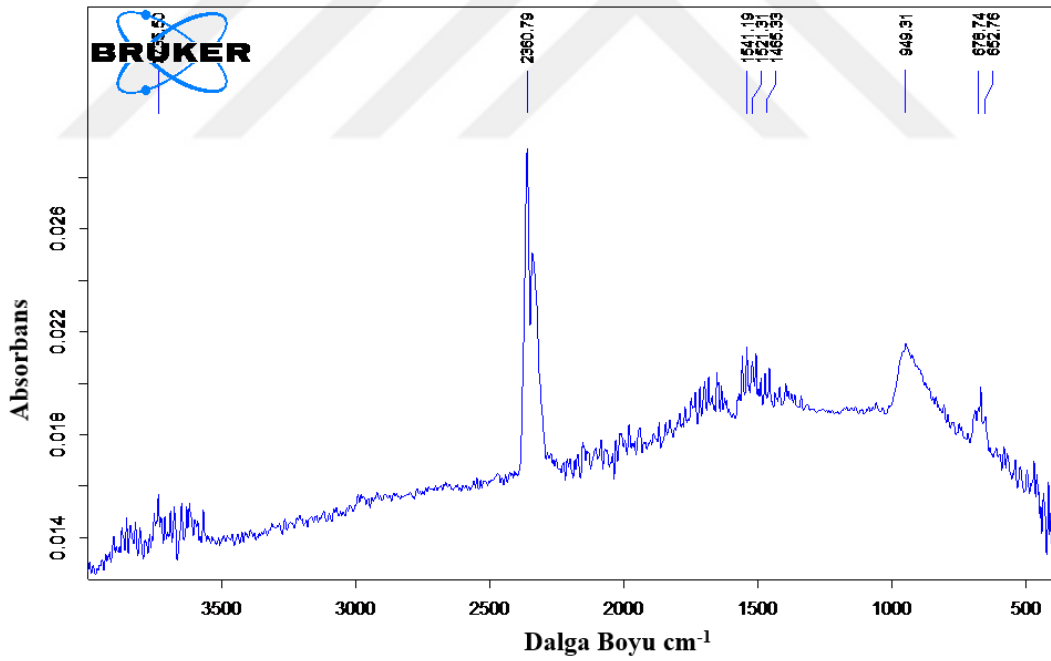
Şekil 7.1.1. PBINF1a, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



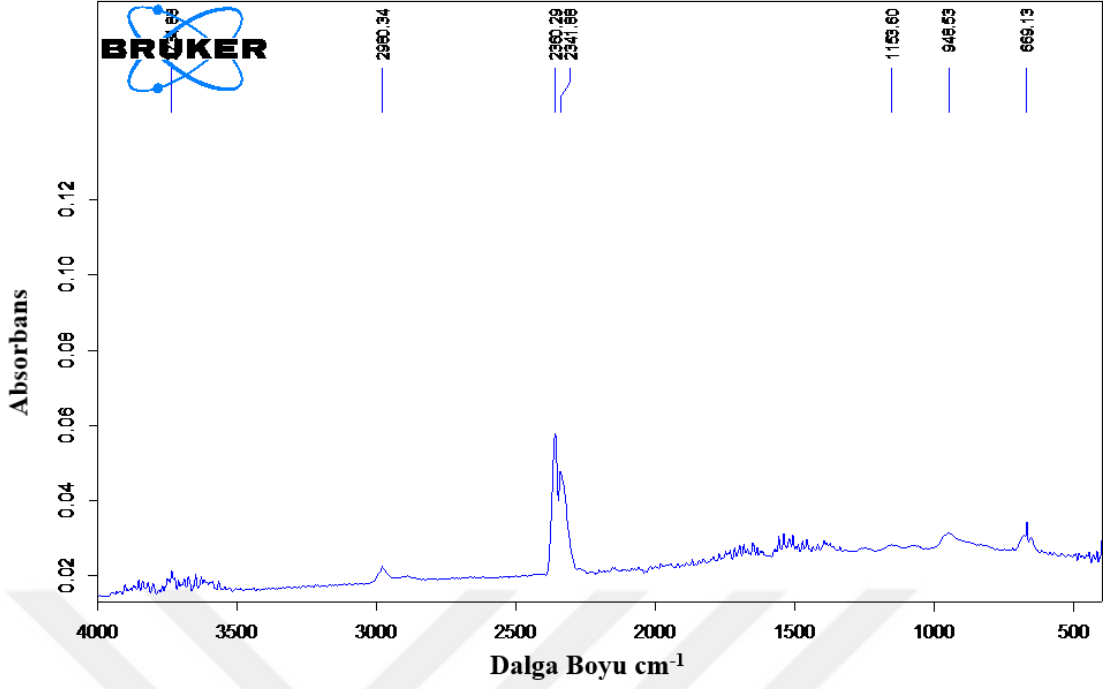
Şekil 7.1.2. PBINF1b, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



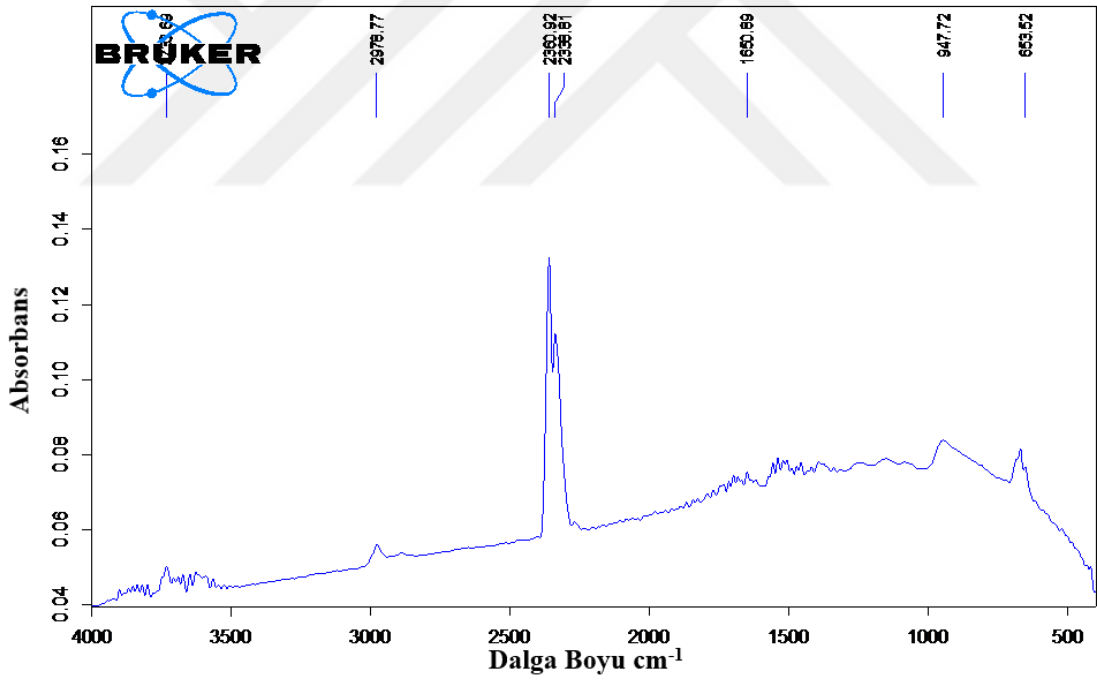
Şekil 7.1.3. PBINF1c, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



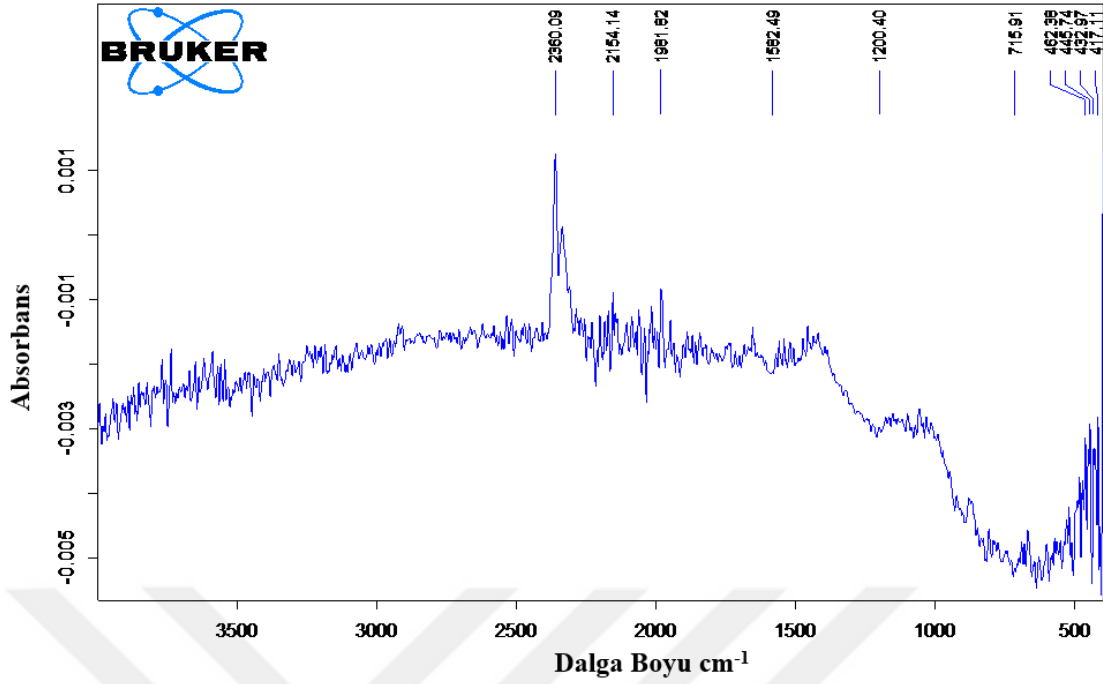
Şekil 7.1.4. PBINF1 hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



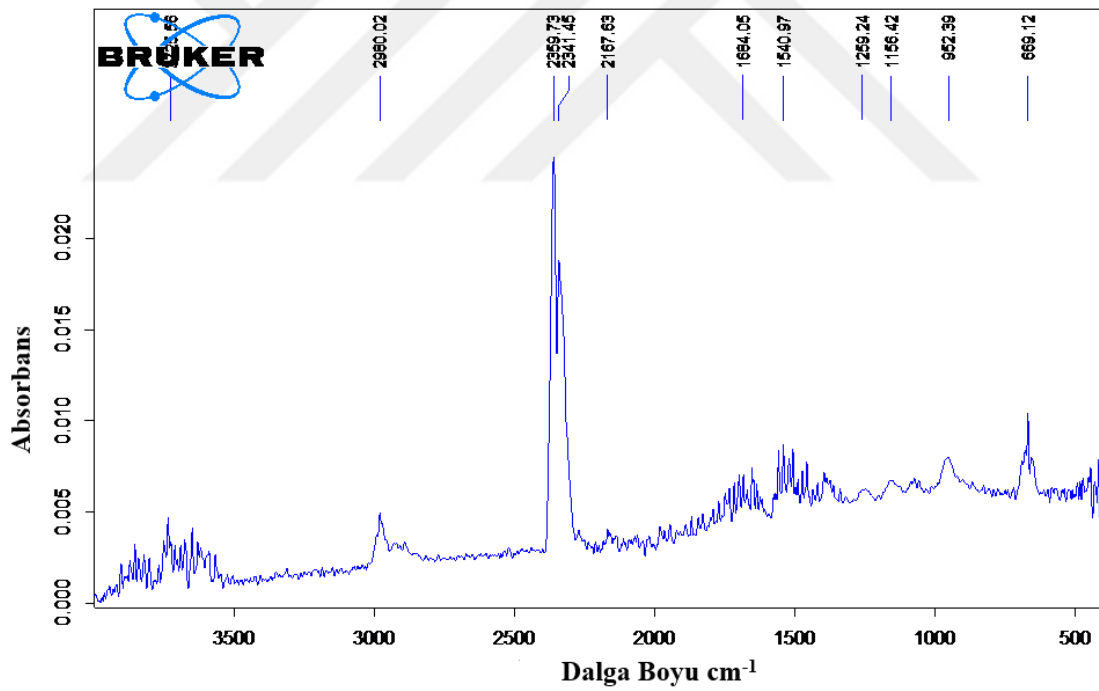
Şekil 7.1.5. PBINF2 hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



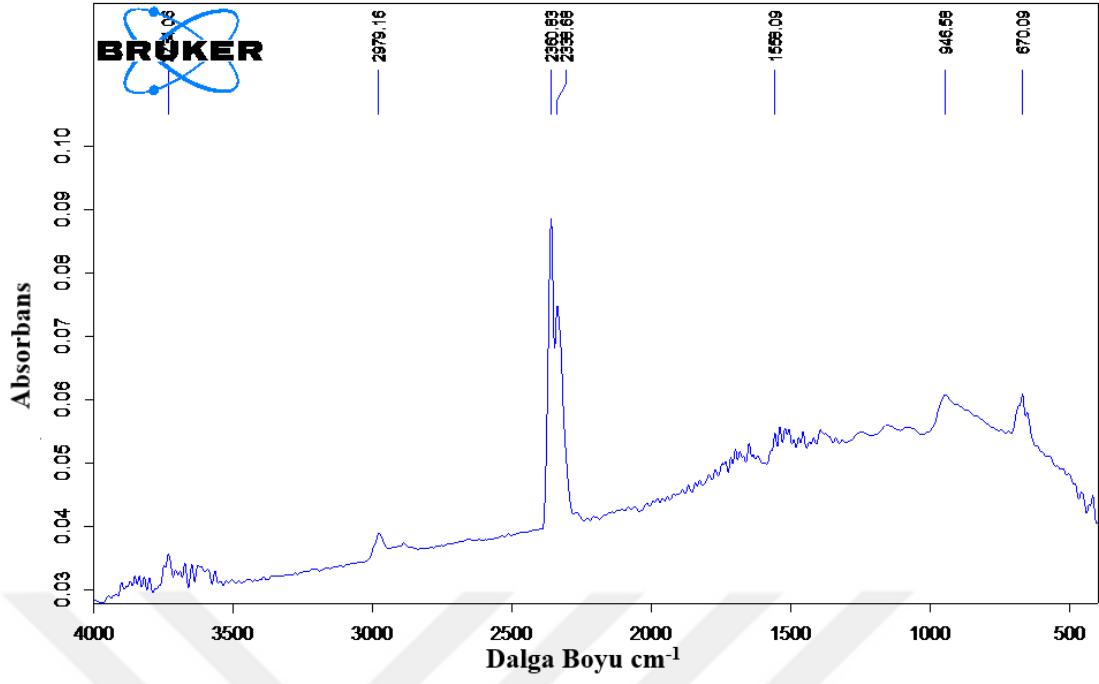
Şekil 7.1.6. PBINF3 hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



Şekil 7.1.7. PBONF1, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



Şekil 7.1.8. PBONF2, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu



Şekil 7.1.9. PBONF3, hibrit fiberinin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Havva DİNÇ GÖL
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul 1986
Telefon :
Faks :
e-mail : havvadinc86@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Yakacık Teknik Lise (Kimya Bölümü), Kartal, İstanbul	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi (Kimya Mühendisliği), Selçuklu, Konya	2010
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü (Kimya Mühendisliği), Selçuklu, Konya	2013
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2018-Halen	Muratdere Madencilik A.Ş. Tic.	Halkla İlişkiler Uzman Yardımcılığı

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Ö. Köysuren, M. Karaman, **H. Dinç**, 2012. Preparation and Characterization of Polyvinyl Borate/Polyvinyl Alcohol (PVB/PVA) Blend Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 124, 4, 2736-274 (Yüksek Lisans Tezinden)
2. Ozcan Koysuren, Mustafa Karaman, Huseyin Bekir Yildiz, H Nagehan Koysuren, **Havva Dinç**, 2014. "Electrospun Polyvinyl Borate/Poly (Methyl Methacrylate) (PVB/PMMA) Blend Nanofibers", International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 63, 7, 337-341 (Yüksek Lisans Tezinden)

3. I. Ozaytekin, **H. Dinc**, K. Oflaz, T. Kaya, S. Cakmaktepe, E. Yılmaz, 2017. “High-performance conducting polybenzimidazoles nanohybrids”, *Polymer Composites*, 39,12, 4372-4385.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

1. O. Koysuren, M. Karaman, **H. Dinc**, “Preparation and Characterization of Electrospun Polyvinyl borate Nanofibers”, European Materials Research Society (E-MRS) 2011 Spring Meeting, Nice, France, 9-13 May 2011.
2. H. N. Ucan Koysuren, O. Koysuren, **H. Dinc** “Electrospun Polyvinyl Borate/Poly(Methyl Methacrylate) (PVB/PMMA) Blend Nanofibers” ANTEC 2013 Cincinnati, Ohio, USA 22-24 April 2013
3. **H. Dinc**, B. Buyukbekar , M.S. Yavuz , I. Ozaytekin “Solvent effect on fabrication of PVP/PBI and PS/PBI nanofibers” ISPAC 2014 (Switzerland) , 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, June 15-18, 2014 (Doktora Tezinden).
4. E.Yılmaz, **H.Dinc**, I. Ozaytekin “Preparation PBI composites of Fe₃O₄ and NiFe₂O₄ nanoparticle with ionic liquid and electrical conductivity” ISPAC 2014 (Switzerland) , 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, June 15-18, 2014.
5. Oflaz, K., Özyaytekin, İ., **Dinç, H.**, 2015, PBI Nanofiberler, Uluslararası Katılımlı III. Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, Kuşadası, 27-28.
6. **H. Dinc**, I. Ozaytekin, “Hydrophobic Surface Properties of Pbo/Pvdf Blend Nanofiber” Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 (Ukraine), 4th international research and practice conference, August 24-27, 2016 (Doktora Tezinden)