



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**TERMOKROMİK MALZEME İÇEREN POLİ (VİNİL KLORÜR) (PVC)
LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYBÜKE SULTAN DEMİREL

DANIŞMAN: DOÇ.DR. HATİCE AYLİN KARAHAN TOPRAKÇI

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TERMOKROMİK MALZEME İÇEREN POLİ (VİNİL KLORÜR) (PVC) LİFLERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYBÜKE SULTAN DEMİREL
218115010

DANIŞMAN: DOÇ.DR. HATİCE AYLİN KARAHAN TOPRAKÇI

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Termokromik Malzeme İçeren Poli(vinil klorür) (PVC) Liflerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Aybüke Sultan DEMİREL



ÖNSÖZ

Bana her zaman koşulsuz güvenen ve destek veren canım annem Gülhan DEMİREL’e, canım babam Serdal DEMİREL’e ve çok değerli dedem İdris DEMİREL’e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum ve bu çalışmayı onlara armağan ediyorum. Dualarıyla ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan tüm aile büyüklerime tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI’ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Bu süreçte hem eğlendiren hem de öğreten sevgili hocam Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI’ya da sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Toprakçı Araştırma Grubu’nun da yer aldığı için büyük gurur duyuyorum. Destekleri için Toprakçı Araştırma Grubu’na teşekkürlerimi sunarım. Aynı laboratuvarında ve projelerde çalışmaktan zevk aldığım, birçok zorluğun üstesinden birlikte geldiğim çalışma arkadaşım ve meslektaşım Rumeysa Betül AYDOĞDU’ya desteklerinden dolayı tüm kalbimle teşekkür ederim. Zor zamanlarımda yanımda olan ve beni hep cesaretlendiren dostlarıma teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/YL/0006) teşekkür ederim.

Temmuz – 2024

Aybüke Sultan DEMİREL



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polivinil Klorür (PVC)	3
2.2. Elektroegirme	4
2.3. Termokromik Boyar Madde	8
3. LİTERATÜR.....	13
3.1. Eriyikten Elektroegirme ile Üretilen Termokromik Lifler	17
3.2. Çözeltiden Kuru Elektroegirme ile Üretilen Termokromik Lifler	18
3.3. Çözeltiden Yaş Egirme ile Üretilen Termokromik Lifler	25
4. MATERYAL METOD	31
4.1. Materyaller.....	31
4.2. Metod.....	33
4.2.1. Polimer Çözeltisinin Hazırlanması	33
4.2.3. Termokromik Malzeme İçeren Egirme Çözeltisinin Hazırlanması	34
4.2.2. Elektroegirme.....	34
4.3. Karakterizasyon	35
4.3.1. Çözelti Viskositesi	35
4.3.2. Çözelti İletkenliği	35
4.3.3. Morfolojik Analiz	35
4.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	36
4.3.5. Termogrametrik Analiz (TGA).....	36
4.3.6. Mekanik Karakterizasyon	36
4.3.7. Temas Açısı Ölçümü	37



4.3.8. Termal Boyutsal Kararlılık Analizi	37
4.3.9. Renk Performansı	38
5. SONUÇLAR	39
5.1. Çözelti ve Morfolojik Analiz.....	39
5.1.1. PVC Lifler.....	39
5.1.2. TM/PVC Lifler	42
5.2. Morfolojik Analiz	43
5.2.1. PVC Lifler.....	43
5.2.2. TM/PVC Lifler	49
5.2. FTIR Analizi.....	52
5.3. TGA Analizi	54
5.4. Mekanik Analiz	56
5.5. Temas Açısı Ölçümü	56
5.6. Boyutsal Kararlılık Analizi.....	58
5.7. Renk Performansı	59
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	69



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

μ	: Mikro
η	: Viskozite
$^{\circ}$	: Derece

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
BPA	: Bisfenol A
CA	: Selüloz Asetat
CBT	: CVL, Bisfenol A ve Tetrade Kanol Karışımı
CLCM	: Kolesterik Sıvı Kristal Mikrokapsülleri
CoHo	: Kobalt Katkılı Çinko Fosfat ve Hidratlı Çinko Fosfat
CVL	: Kristal Viyole Lakton
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
LC	: Sıvı Kristaller
NIR	: Yakın Kızılötesi Yansıtma
NV	: Normalize Edilmiş Viskozite
PAN	: Poli(Akrilonitril)
PCM	: Faz Değiştiren Malzemeler
PDA	: Poli(Diasetilenin)
PGD	: Poli(Gliseroil Dendrimer)
PL	: Işığa Karşı Hassas
PMMA	: Poli(Metil Metakrilat)
PS	: Poli(Stiren)
PVC	: Poli(Vinil Klorür)
PVDF	: Poli(Viniliden Florür)
PVP	: Polivinilpirolidon
RYB	: Red Yellow Blue
SAED	: Seçilen Alan Kırılımı
SAOED	: SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3}
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SZSO	: $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_4$: Eu^{+2} , Dy^{+3}
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TL	: Sıcaklığa Karşı Hassas
TLF	: Sıcaklığa Karşı Hassas Lifler
TM	: Termokromik Malzeme
UV	: Ultraviyole

V	: Viskozite
VCM	: Vinil Klorür Monomeri
VIS	: Görünür Işık
XRD	: X-Işını Kırınım
YOS	: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{+3} , Mg^{+2} , Ti^{+4}
YTM	: Sarı Termokromik Mikroapsül





TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 3.1. Literatür.....	14
Tablo 4.1. Kullanılan cihazlar	32
Tablo 4.2. Elektroeğirme çözeltilerinin numune kodları ve içerikleri	33
Tablo 5.1. PVC eğirme çözeltilerinin viskozitesi (V) , normalize edilmiş viskozitesi (NV) , iletkenliği (C) ve lif oluşumu	39
Tablo 5.2. TM/PVC eğirme çözeltilerinin viskozitesi (V) , normalize edilmiş viskozitesi (NV) ve iletkenliği (C)	42
Tablo 5.3. PVC ve TM için FTIR pikleri	54
Tablo 5.4. PVC, TM ve TM/PVC nanoliflerinin termal bozunma davranışı	55
Tablo 5.5. Liflerin mekanik davranışları	56
Tablo 5.6. PVC ve TM/PVC ortalama temas açısı değerleri	57
Tablo 5.7. PVC ve TM/PVC numunelerinin boyutsal değişimi (%)	58



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Geleneksel elektroğirme sistemi	5
Şekil 2.2. a) tek iğneli ve b,c) çok iğneli sistemlerde kullanılan iğneler	6
Şekil 2.3. Rotasyonel elektroğirme sistemi a) toplayıcının döndüğü sistem, b) dağıtıcının döndüğü sistem	6
Şekil 2.4. Koaksiyel elektroğirme sistemi	7
Şekil 2.5. Sıvı banyolu elektroğirme sistemi	7
Şekil 2.6. a) RYB modelinde birbirini absorplayan renkler ve b) RYB modelinin renk çıkarımı	9
Şekil 2.7. Termokromizm için çeşitli mekanizmalar	10
Şekil 2.8. Termokromik uygulamalara örnekler a) akıllı cam sistemleri	11
Şekil 3.1. Termokromik malzeme içeren lifler ile ilgili yapılan çalışmalar	13
Şekil 3.2. CBT yüklü çekirdek-kabuk PMMA nanoliflerin elektron mikroskobu görüntüleri: (a,b) liflerin geniş bir alandaki SEM görüntüleri ve (c,d) liflerin yan bölümlerinin SEM görüntüleri	17
Şekil 3.3. a) 15°C'de 0,5 ml/h çekirdek besleme hızına sahip PVDF-NaCl-CBT membranının görüntüleri; b) 15°C'de 0,4 ml/h; c) 45°C'de 0,4 ml/h	18
Şekil 3.4. PMMA kabuk ve termokromik çekirdek yapısının ve sıcaklık ile renk değiştirme görüntüsü	19
Şekil 3.5. a) hazırlanan VO ₂ (M) nanopartiküllerinin, b) PMMA nano elyaf matlarının c) PMMA-%2VO ₂ , d) PMMA-%5VO ₂ , e) PMMA %10VO ₂ ve f) Sıcak presleme işleminden sonra elde edilen PMMA-%2VO ₂ nanokompozit filmlerin FESEM görüntüleri	20
Şekil 3.6. Niteliksel renk değişimleri analizleri. a) Sistemin renginin maviden beyaza değişmesi, b) selüloz asetat/ThermoLux (CA/TL) (%5) membran ile testte, c) UV ışınlarına maruz kalan CA/PhotoLux (PL) (%5) membran ile yapılan testte beyazdan mora renk değişimi	21
Şekil 3.7. PVP-PDA liflerinin DSC grafikleri: a) Mavi ve b) kırmızı	22
Şekil 3.8. a) elektroğirilmiş CoHo:PGDNF'lerin sıcaklığa bağlı emisyon VIS Emilimi ve b) bunların doğrusal tepki analizi	23
Şekil 3.9. Eş eksenli olarak elektroğirilmiş edilmiş PVP kabuğunun, ortam koşullarından ısıtılan LC-2 çekirdek liflerinin polarize ışık mikroskobu	24
Şekil 3.10. a) ısıtma ve b) soğutma işlemi sırasında farklı parçacık boyutuna sahip CLCM'nin termokromik özellikleri	25
Şekil 3.11. Termokromik ve ısıya duyarlı ışıldayan olayların görsel görüntüsü	26
Şekil 3.12. %5'lik numune doğrudan 40 °C'deki suya daldırılması sonucu aydınlık ve karanlık ortamda görüntüler	27



Şekil 3.13. Tersine çevrilebilir renk değişimi bileşiğinin ıslak eğirme ve termokromik işleminin şeması	28
Şekil 3.14. Tersine çevrilebilir renk değişimi bileşiğinin ıslak eğirme ve termokromik işleminin şeması	29
Şekil 4.1. Kullanılan materyallerin kimyasal yapısı	31
Şekil 4.2. Termokromik malzemenin ışık mikroskobu görüntüsü ve parçacık dağılım histogramı	31
Şekil 4.3. Kullanılan bazı cihazlar a) hassas terazi, b) manyetik karıştırıcı, c) elektroegirme pompa sistemi d) yüksek voltajlı güç kaynağı, e) vakum etüv, f) optik mikroskop, g) viskozimetre ve h) mekanik karakterizasyon cihazı	32
Şekil 4.4. Elektroegirme çözeltilerinin hazırlaması ve sınıflandırılması	33
Şekil 4.5. Optimize edilmiş polimer çözeltisinin hazırlanması	34
Şekil 4.6. Eğirme çözeltisinin hazırlanması	34
Şekil 4.7. Elektroegirme deney düzeneği	35
Şekil 4.8. Nanolif numunelerinin hazırlanması ve çenelere yerleştirilmesi	36
Şekil 4.9. Temas açısı ölçüm sistemi	37
Şekil 4.10. Termal boyutsal kararlılık % değişiminin hesaplanması	38
Şekil 4.11. Renk performansı ölçüm sistemi	38
Şekil 5.1. a) Eğirme çözeltilerinin viskozite değerleri b) Eğirme çözeltilerinin log ölçeğinde temsil edilen viskozite değerleri, c) normalize edilmiş viskozite değerleri ve d) eğirme çözeltilerinin log ölçeğinde temsil edilen normalleştirilmiş viskozite değerleri	40
Şekil 5.2. Eğirme çözeltilerinin iletkenlik değerleri	42
Şekil 5.3. a) TM/PVC eğirme çözeltilerinin viskozite değerleri, b) normalize edilmiş viskozite değerleri	43
Şekil 5.4. a) A1, b) A2, c) A3 ve d) A4'ün dijital ve optik mikroskop görüntüleri	43
Şekil 5.5. a) A1, b) A2, c) A3 ve d) A4'ün lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları	44
Şekil 5.6. Ortalama lif çapı ve/veya A1, A2, A3 ve A4 parçacık boyutu	45
Şekil 5.7. a) A5, b) A6, c) A7'nin dijital ve optik mikroskop görüntüleri	45
Şekil 5.8. a) A6 ve b) A7'nin lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları	46
Şekil 5.9. A6 ve A7'nin ortalama lif çapı ve/veya parçacık boyutu	46
Şekil 5.10. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin optik mikroskop görüntüleri	47
Şekil 5.11. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları	47



Şekil 5.12. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin ortalama lif çapı ve parçacık boyutu.....	48
Şekil 5.13. Termokromik malzeme SEM görüntüsü.....	49
Şekil 5.14. SEM görüntüleri a) PVC, b) 5TM/PVC, c) 10TM/PVC, d) 15TM/PVC, e) 20TM/PVC ve f) 30TM/PVC.....	49
Şekil 5.15. Numunelerin lif çapı dağılım histogramları.....	50
Şekil 5.16. Numunelerin aglomerasyon boyutu dağılım histogramları.....	51
Şekil 5.17. TM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ortalama aglomerasyon boyutu ve lif çapı	51
Şekil 5.18. Numunelerin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 5.19. PVC, TM ve 30 TM/PVC nanolifin FTIR spektrumu	53
Şekil 5.20. PVC, TM ve 30 TM/PVC nanolifin FTIR spektrumu	53
Şekil 5.21. TGA grafiği.....	55
Şekil 5.22. T% bozunma	55
Şekil 5.23. Numunelerin temas açısı ölçümü	57
Şekil 5.24. PVC ve TM/PVC numunelerinin termal boyutsal kararlılık ölçümü	59
Şekil 5.25. PVC ve TM/PVC numunelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak boyutsal çekme değerleri	59
Şekil 5.26. Numunelerin sıcaklık değişiminin termal kamera görüntüleri ve sıcaklık değerleri.....	60
Şekil 5.27. Numunelerin renk değişimi.....	60



TERMOKROMİK MALZEME İÇEREN POLİ (VİNİL KLORÜR) (PVC) LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada elektroegirme yöntemi ile poli(vinil klorür) (PVC) lifleri ve termokromik malzeme (TM) içeren PVC liflerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda termokromik malzeme içeren liflerin optimum üretim koşulları belirlenmiş ve optimum koşullarda üretilen lifler karakterize edilmiştir. Optimizasyonda dikkate alınmış değişkenler çözgen türü, polimer konsantrasyonu ve elektroegirme koşullarıdır. PVC lif üretiminde en çok kullanılan dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) çözgenleri tek olarak ve 50/50 oranında karıştırılarak egirme çözeltileri hazırlanmış ve PVC liflerinin üretimi egirme çözeltisi, besleme hızı ve uygulanan voltaj parametreleri göz önünde bulundurularak optimize edilmiştir. En optimum egirme çözeltisinin içine TM %5-30 gibi farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Üretilen liflerin morfolojik, mekanik, termal, termal boyutsal kararlılık ve renk değişim özellikleri incelenmiş ve malzemenin sıcaklık sensörü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(vinil klorür), Termokromik malzeme, Elektroegirme, Polimer, Lifler



FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOCHROMIC MATERIAL CONTAINING POLY (VINYL CHLORIDE) (PVC) FIBERS

ABSTRACT

In this study, poly(vinyl chloride) (PVC) fibers and PVC fibers containing thermochromic material (TM) were produced by electrospinning method. The optimum production conditions of fibers containing different proportions of thermochromic material were determined and the fibers produced under optimum conditions were characterized. Variables taken into account in optimization are solvent type, polymer concentration and electrospinning conditions. Spinning solutions were prepared by mixing dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF) solvents, which are the most commonly used in PVC fiber production, individually and in a 50/50 ratio. The production of PVC fibers was optimized considering the parameters of the spinning solution, feed rate and applied voltage. Thermochromic material was added into the most optimum spinning solution at different concentrations such as 5-30%. The morphological, mechanical, thermal, thermal dimensional stability and color change properties of the fibers were examined and the usability of the material as a temperature sensor was investigated.

Keywords: Poly(vinyl chloride), Thermochromic materials, Electrospinning, Polymer, Fibers



1. GİRİŞ

Gelişen bilim ve teknoloji ile birlikte, çeşitli özellikleri geliştirilmiş yeni malzemeler üretme ihtiyacı doğmuştur. Günümüzde oldukça popüler olan ürünler, ucuzluk, hafiflik, dayanıklılık ve kolay üretilebilme gibi özellikler ile ön plana çıkmaktadır. Nanomalzemeler, ise bu özellikleri bir arada bulundurarak gelişen ve tercih edilen ürünler arasındadır. Diğer nanomalzemelerle karşılaştırıldığında, polimer nanofiberler yüksek mekanik, düşük gözenek boyutu, yüksek hidrofobiklik gibi özellikler sunmaktadır. Bunun yanı sıra polimer nanofiber üretimi için çeşitli teknikler bulunmaktadır. En çok tercih edilen teknik elektroegirme yöntemidir [1].

Elektroegirme, polimer çözeltisinin yüksek voltaj altında lifler oluşturacak şekilde çekildiği bir yöntemdir. Elektroegirme yönteminde, çözeltinin konsantrasyonu, yüzey gerilimi, ortam şartları, uygulanan voltaj, akış hızı ve toplayıcı mesafesi gibi dikkat edilmesi gereken parametreler bulunmaktadır. Dikkat edilmesi gereken parametrelerden diğeri de yüzey morfolojisinin hidrofobik olmasıdır. PVC, doğası gereği hidrofobik ve korozyon direnci yüksek bir polimerdir. Ayrıca tercih edilen ve ucuz bir polimerdir [2].

PVC, 1870'lerin başlarında vinil klorürün polimerizasyonu ile ortaya çıkmış ve günümüze kadar kullanılrlılığını korumuştur. Yapısı gereği tek başına kullanılamayan PVC, birçok katkı malzemesiyle birleştirilerek geniş bir ürün yelpazesine sahip olmaktadır. PVC, inşaat, elektrik ve elektronik, otomotiv, gıda, tıbbi ve birçok alanda kullanılmaktadır [1].

1.1. Tezin Amacı

Tezin temel amacı, termokromik malzeme katkılı PVC liflerini elektroegirme yöntemi ile üretmektir. Bu sayede PVC için klasik üretim yöntemlerinin dışına çıkılacak, günümüzde oldukça tercih edilen nanolif üretimi sağlanacaktır. Ayrıca bu nanoliflere termokromik özellik sağlanarak, son teknoloji uygulamalarında kullanımına öncülük edecektir.

Bu amaca ulaşılması için, öncelikle PVC'nin elektroegirme şartları belirlenecek ve üretim için optimum koşullar sağlanacaktır. Daha sonra ise termokromik malzeme ilavesiyle üretim sağlanacak ve çözelti, morfolojik, mekanik, termal ve renk performans özellikleri incelenecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polivinil Klorür (PVC)

PVC, iki farklı kaynağın bir araya gelmesiyle oluşan monomer yapısının polimerizasyonudur. Klor ve etilenin bir araya gelerek monomer vinil klorür monomerini (VCM) oluşturmaktadır. VCM'nin polimerizasyonu ile de PVC meydana gelmektedir. PVC yüksek erime viskozitesi ve düşük termal stabilitesinden dolayı diğer polimerlerin aksine tek başına eriyikten işlenememektedir. İstenilen özelliklere göre birçok katkı maddesi ile kompozit edilebilmektedir. Kıyaslama yapılacak olursa maliyet ve dayanıklılık söz konusu olduğunda polietilenden sonra gelen ikinci en büyük ticari plastiktir [3].

PVC, 19. yüzyılda bilim adamlarının, güneş ışığına maruz kalan vinil klorür gazının (C_2H_3Cl) bir test tüpünde kirli beyaz bir katıya dönüşmesini gözlemlmeleriyle keşfedilmiştir. Bu reaksiyon, vinil klorürün basit polimerizasyonunu temsil etmektedir. 1920'lerde PVC'ye olan ilgi başlamış ve Avrupa ile Kuzey Amerika'daki bilim insanları PVC'nin pratik kullanımlarını araştırmaya başlanmıştır. Teknoloji özellikle Almanya'da gelişmiş ve 1931'de Alman bilim insanları PVC bileşiklerini boru üretiminde kullanmak için geliştirmişlerdir. PVC boru sektörü, İkinci Dünya Savaşı sırasında, bombalamalardan zarar gören şehirlerin su ve atık su boru hatlarını hızla onarmak için önemli bir alternatif olmuştur. Bugün bile, bu en eski PVC boru hatlarının birçoğu hala işlevini sürdürmekte ve PVC'nin dayanıklılığını kanıtlamaktadır. İkinci Dünya Savaşı'ndan yirmi yıl sonra daha etkili stabilizatörler, yağlayıcılar ve işleme yardımcılarının geliştirilmesi ve PVC için özel olarak tasarlanmış makinelerin kullanımı, kaliteli ve sert (plastikleştirilmemiş) PVC boruların üretimini arttırmıştır. PVC borunun Kuzey Amerika'daki başarısı, Avrupa'dakiyle paralellik göstermiştir. PVC, 1951'de Kuzey Amerika'ya tanıtıldıktan sonra en büyük hacimli plastik boru malzemesi haline gelmiştir. 1955'te American Society for Testing and Materials (ASTM), plastik boru standartlarını yazmak için bir grup kurmuştur. 1970'lerin ortalarından 2010'a kadar dünya çapındaki PVC boru endüstrisinin büyümesi, işleme teknolojisindeki gelişmeler, iyileştirilmiş birleştirme malzemeleri, devam eden standardizasyon programları, kalite kontrol testleri ve PVC'nin kabul edilmesindeki artışla birlikte devam etmektedir. Ayrıca malzemenin hafiflik, dayanıklılık, kurulum kolaylığı ve korozyona karşı dayanıklılık kombinasyonu nedeniyle 1999 yılında PVC boru, Engineering News Record tarafından 125 yılın en iyi 20 mühendislik yeniliğinden biri olarak kabul edilmiştir. PVC bileşikleri, belirli bir nihai kullanım için gerekli olan formülasyonu elde etmek amacıyla polimer ve katkı maddelerinin kombinasyonuna dayanmaktadır. Katkı maddesi konsantrasyonu, PVC reçinesinin yüzde bir birimi (phr) üzerinden hesaplanmaktadır. PVC ve

katkı maddelerinin türüne bağlı olarak, jelleşme öncesindeki bileşik serbest akışlı bir toz (kuru karışım) veya macun ya da çözelti formunda bir sıvı olabilmektedir. PVC bileşikleri, plastikleştiriciler eklenerek esnek malzemeler (PVC-P) veya plastikleştirici içermeyen sert malzemeler (PVC-U) olarak formüle edilebilir [3].

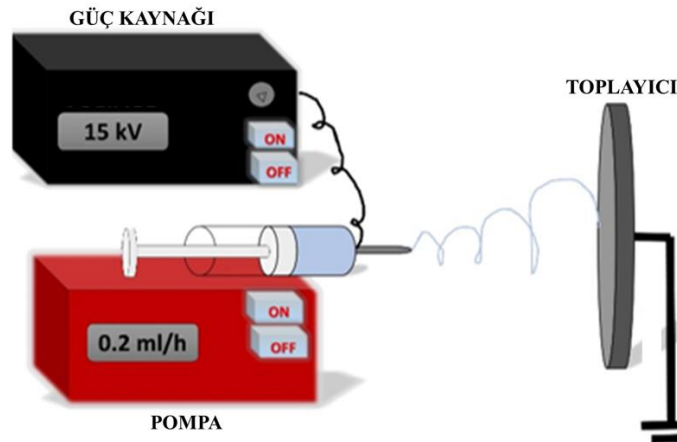
Katkı maddelerinin kombinasyonları sayesinde PVC, kimyasal direnç, hafiflik, esneklik, uzun süreli çekme dayanımı, su geçirmezliği, aşınma direnci, darbe dayanımı, korozyon direnci, aleve dayanım ve maliyet verimliliği gibi avantajlar sağlamaktadır [4].

Bilim ve teknolojilerin hızla gelişmesiyle birlikte, üstün özelliklere sahip yeni malzemeler arayışı artmaktadır. Son yıllarda, özellikleri ve uygulamaları nedeniyle nanomalzemeler birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Polimer nanofiberler, yüksek en boy oranı, küçük gözenek boyutu, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, hidrofobik yüzey, optik şeffaflık ve yüksek mekanik özellikler gibi avantajlar sunmakta ve kolayca üretilabilmektedir. Polimer nanofiberler üretmek için çekme, eriyik üfleme, faz ayırma ve elektroğirme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında elektroğirme, çeşitli polimerlerden nanofiber üretimi için en verimli yöntemdir. Nanofiberlerin morfolojik özellikleri, hava filtrasyonu, algılama cihazları, takviye kompozitleri, doku mühendisliği, enerji depolama, optik, ilaç dağıtımı, katalizör ve su arıtma gibi birçok alanda kullanımına olanak tanımaktadır. PVC nanoliflerinin popülerliği ve ucuzluğu, bu malzemelerin bilimin ve endüstrinin ilgisini çekmesini sağlamaktadır. PVC nanolifleri, küçük çap, yüksek gözeneklilik, hidrofobiklik ve yağa olağanüstü ilgi gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bu özellikler, PVC nanoliflerinin uygulama alanlarını genişleterek çevresel uygulamalar (su ve hava filtreleri, su ve yağ ayırıcılar), enerji depolama sistemleri, korozyon önleyici malzemeler ve koruyucu giysiler gibi birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır [1].

2.2.Elektroğirme

Günümüzde hafif ve fonksiyonel uygulamalara duyulan ihtiyaç polimer nanolifleri ön plana çıkarmaktadır. Nanolif üretimi denince ilk akla gelen elektroğirme yöntemidir. Formhals tarafından bulunan ve daha sonra Reneker tarafından geliştirilen elektroğirme prosesi, polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulayarak ultra ince lifler üretmek için kullanılmaktadır. Elektroğirme yöntemi çok yönlü, kolay kullanıma sahip ve kontrol edilebilir mekanizması ile istenilen özellikte lifler elde etmek için oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca bu özellikler bu yöntemi diğer lif üretme tekniklerinden ayırmaktadır. Bir başka özelliği ise elektrik alan etkisiyle malzemelerin eksenel yönde bir araya getirmesidir. Eksenel yönde bir araya gelen

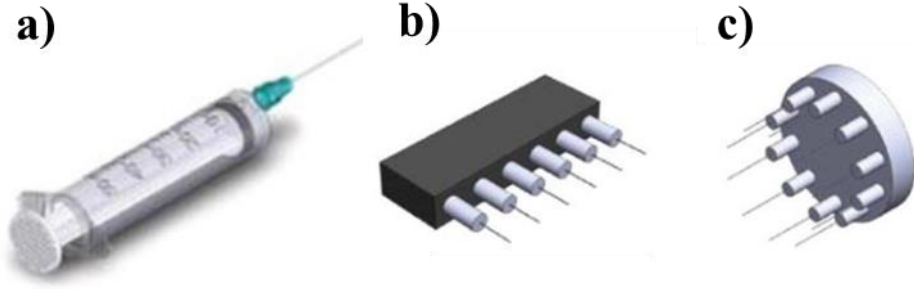
malzemeler yüksek tokluk ve mukavemeti sağlamaktadır. Ayrıca aksel dizilim sayesinde filtreleme ve doku mühendisliği alanlarında seçilmesinde de sebep olmaktadır. Bu kadar avantaja sahip olan bu teknik liflerin gerilme davranışını kontrol etmekte biraz zorlanmaktadır. Nanoliflerin işlenmesi ve hassas olmalarından kaynaklanmaktadır. Basit bir elektroëirme sistemi Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi, şırınga, çözeltili akış takibi için pompa, yüksek voltaj kaynağı ve topraklanmış toplayıcı plakadan oluşmaktadır. Polimer çözeltilisini elektriksel olarak yüklemek için şırınganın iğnesi elektrot görevi görmektedir. Yüksek voltaj devreye girdiğinde iğne ve kolektör arasında elektrostatik bir alan oluşur ve çözelti elektriksel olarak yüklenir ve indüklenir. Elektriksel olarak yüklenmiş çözelti topraklanmış toplayıcı plakaya doğru ilerlemeye başlar, elektrostatik alan sayesinde şırıngadan çözelti damlamaz ve asılı kalır. Uygulanan elektriksel potansiyele bağlı olarak çözeltilide indüklenen yükler birbirlerini itmeye başlar. Asılı kalan şırınga ucundaki çözelti konik hale gelir ve incelerek jet gibi yayılır. Jet elektriksel kuvvetler altında bükülme ve savrulma kararsızlığıyla ters koni halinde elektriksel alanda ilerlemeye başlar. Bu yolculuk sırasında çözügen buharlaşır ve ince lifler katı halde toplayıcı plakaya birikmeye başlar [5].



Şekil 2.1. Geleneksel elektroëirme sistemi [6]

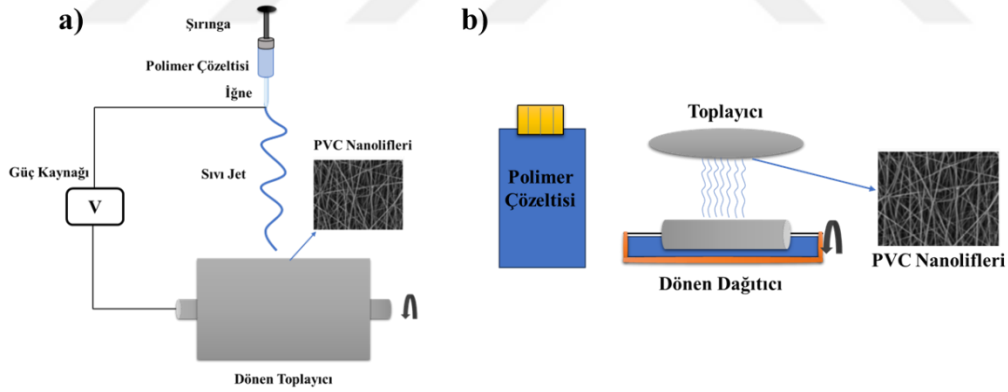
Jetin oluşmasını etkileyen parametreler; polimerin molekül ağırlığı, polimer çözeltilisinin özellikleri (viskozitesi, konsantrasyonu ve iletkenliği), akış hızı, voltaj, toplayıcı mesafesi, ortam sıcaklığı ve ortamın nemidir [7], [8]. Elektroëirme yöntemleri, tek iğneli, çok iğneli, rotasyonel, koaksiyel ve sıvı banyolu elektroëirme olmak üzere çeşitlendirilebilir. Tek iğneli elektroëirme yöntemin yukarıda anlatılan basit elektroëirme yöntemidir. Lifler akış hızına göre genellikle 0.1–5 mL/h veya lif kütlesine göre 0.1–1.0 g/saat gibi düşük verimde

üretilmektedir. Çok iğneli yöntemde ise amaç verimliliği arttırmaktır. İğne sayısı artırılarak lif oluşumu arttırılmaktadır [9]. Şekil 2.2’de iğnelere örnek görüntüler verilmiştir.



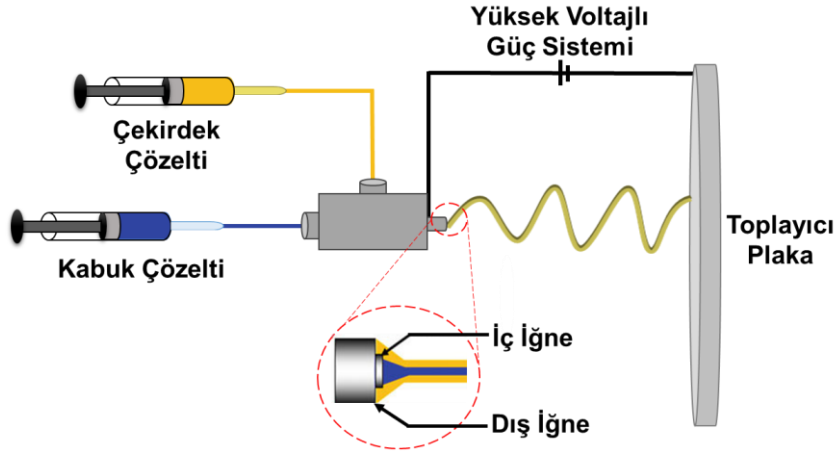
Şekil 2.2. a) tek iğneli ve b,c) çok iğneli sistemlerde kullanılan iğneler [10]

Rotasyonel elektroğirme yönteminde dağıtıcının döndüğü ve toplayıcı plakanın döndüğü iki farklı durum söz konusudur (Şekil 2.3). Dağıtıcının döndüğü durumda şırınga yerine döner bir metal düze kullanılmaktadır. Döner mekanizma sayesinde çok sayıda jeti eş zamanlı oluşması ve düzenin tıkanmaması sağlanmaktadır. İkinci durum ise toplayıcı plakanın dönmesidir. Plakanın dönmesi lifleri tek bir noktada birikmesini önler böylece liflerin eşit dağılmasına avantaj sağlamaktadır [9].



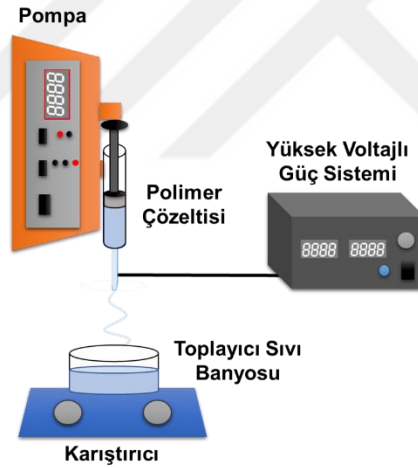
Şekil 2.3. Rotasyonel elektroğirme sistemi a) toplayıcının döndüğü sistem [1], b) dağıtıcının döndüğü sistem [11]

Koaksiyel, bikomponent elektroğirme yönteminde iki eş merkezli içi boş iğne kullanılmaktadır (Şekil 2.4). Bu büyük (dış) ve küçük (iç) iki iğne iç içedir. İki farklı çözelti şırıngaya doldurulur ve aynı anda iki çözeltiden çekirdek-kabuk morfolojisinde lifler elde edilmektedir [9].



Şekil 2.4. Koaksiyel elektroğirme sistemi [12]

Son olarak sıvı banyolu elektroğirme yönteminde diğer yöntemlerden farklı olarak, toplayıcı su banyosudur ve lifler sıvının yüzeyinde toplanmaktadır (Şekil 2.5). Sıvı banyosu nanoliflerin yüzey gerilimini ve katılma hızını etkiler bu nedenle daha homojen liflerin oluşması sağlanabilir [9].



Şekil 2.5. Sıvı banyolu elektroğirme sistemi [13]

Parametrelerin ve yöntemlerin değiştirilmesiyle, elektroğirme yöntemi ile lifler suda çözünür polimerlerden, biyopolimerlerden ve sıvı kristalli polimerlerden üretilmektedir. Elektroğirme ile elde edilen liflerin çapı nanometre-mikron skalasında değişkenlik gösterebilmektedir. Bu teknikle farklı morfolojide ve uzunluklarda lif elde etmek mümkündür. Çap küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı artmaktadır. Bu özellik sayesinde de membranlar, yapay kan damarları, nano kompozitler [14], filtreler, karbon esaslı kompozit nanolifler, sensörler, elektrotlar, aktif malzemeler, nanolif tabanlı elektronik ve optik cihazlar gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [8], [15].

2.3.Termokromik Boyar Madde

Renkler hayatımızın her alanında önemli bir role sahiptir. Her renk bizi nesneyi ya da bir durumu simgeler. Örneğin yediğimiz yiyeceklerin, giydiğimiz kıyafetlerin, oturduğumuz evlerin ve kullandığımız eşyaların hepsi renklerden ibarettir. Filozoflar, renk nedir ne anlama gelir doğada ve sosyal çevrede nasıl rol oynar diye yıllarca düşünmüşlerdir. Ama bugün bile halen bu soruların cevabı tam olarak bilinmemektedir. Bu soruların bazılarına Newton 17. Yüzyılın sonlarında ışık ve renk arasındaki ilişkiyi fark ederek bugünkü seviyeye gelmemizi sağlamıştır. Renk sanat, fizik ve kimya arasında bulunan ilginç bir konudur. Nassau renk oluşumunu fiziksel olaylar, kimya ve fizik arasındaki olaylar ve kimyasal olaylar olarak sınıflandırmıştır. Renk oluşumunun çeşitli olaylarla ortaya çıktığını belirtilen Bamfield ise rengin kromik olayların süreçlerini şu şekilde sınıflandırmıştır [16].

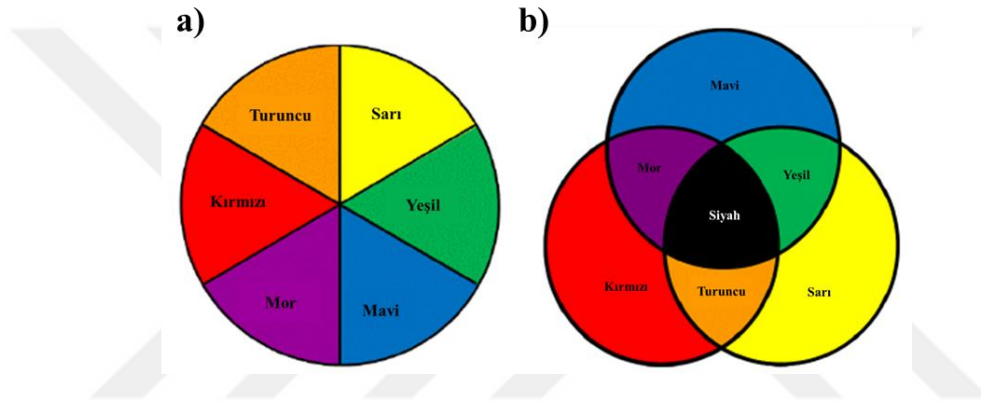
- Tersine çevrilebilir renk değişimi
- Işığın emilmesi ve yansımaları
- Enerjinin emilmesi ve ışığın yayılması
- Işığın emilmesi ve enerji aktarımı (veya dönüşümü)
- Işığın manipülasyonu

Bu süreçler doğrultusunda olayları daha basite indirgemiş ve termokromizm (sıcaklıkla renk değişimi), fotokromizm (ışıkla renk değişimi), elektrokromizm (elektrik gerilim ile renk değişimi) ve piezokromizm (basınçla renk değişimi) şeklinde dış etkenlerle renk değişimi olabilen durumları belirlemiştir. Bu gibi özellikler gözlük camları, gösterge panoları, trafik işaretleri, akıllı pencereler, tekstil, fotoğrafçılık ve plastik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada termokromik malzeme kullanıldığı için, termokromizm ve termokromik lifler ele alınacaktır. Termokromizm kısaca sıcaklık etkisi ile malzemenin renk değiştirme özelliğidir [16].

Day termokromizmi, “*her bir sıvının kaynama noktası, çözelti durumunda solventin kaynama noktası veya katılar için erime noktası ile sınırlı olan sıcaklık aralığında kolayca fark edilebilen, tersine çevrilebilir, eski haline dönebilir bir renk değişimi olarak*” tanımlamıştır [17].

Termokromik malzemeler, ışığı yansıtmaya dayalı ve ışığı absorbe etmeye dayalı olarak iki ana başlıkta incelenmiştir. Işığa yeniden yön verilmesi ışığın yansımaları olarak bilinmektedir. Işık yansımaları iki ortam arasındaki arayüzeyde meydana gelir. Gelen ışık demeti yüzey özelliklerine

göre farklı açılarla yansıyabilir. Pürüzsüz yüzeylerde aynada olduğu gibi bir yansıma meydana gelirken, polikristalin malzemelerse dağınık bir şekilde yansıma gerçekleşmektedir. Işığı yansıtmaya için likit kristaller, kristalin kolloidaller ve yarı iletkenlerden metale geçiş sağlayabilen inorganik malzemeler kullanılmaktadır. Işığın absorbe edilmesi, bir madde tarafından ışık enerjisinin soğurulması ve enerjiye dönüştürülmesi sürecidir. Maddenin renklenmesi ise yaklaşık 400-750 nm olan görünür aralıktaki ışığı absorbe etmesi durumunda meydana gelir. Bir malzemenin algılanan rengi onu absorbe eden ışığın rengine göre belirlenir. Örneğin, Şekil 2.6-a'da verilen çarktaki gibi mavi ışığı absorbe eden bir malzeme turuncu görünür. Bu model Red Yellow Blue (RYB) modelidir. Bu modelde sarı, mavi ve kırmızı ana renklerdir. Bunların karıştırılmasıyla yeni renkler oluşturulur (Şekil 2.6-b) [18].



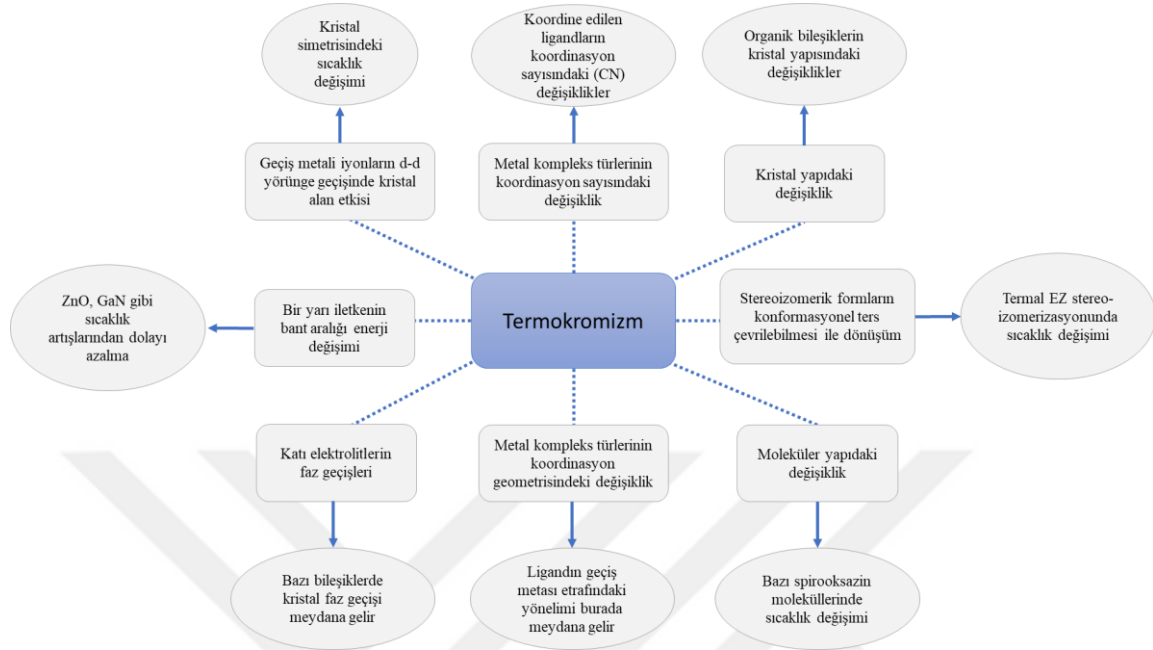
Şekil 2.6. a) RYB modelinde birbirini absorplayan renkler ve b) RYB modelinin renk çıkarımı [18]

Termokromizmde ışığı absorbe etmek içinde genellikle inorganik ve metal organik termokromik malzemeler, çok dallı etenler, konjuge polimerler, löyko boyaları, hidrojel ağlarına dahil edilmiş indikatör boyalar ve çeşitli termokromik kompozitler kullanılmaktadır [18].

Termokromizm malzemenin optik özelliklerinde sıcaklığa bağlı gerçekleşen değişiklikler olarak adlandırılabilir. Bu değişim kademeli yani sıcaklık aralığı boyunca meydana gelen sürekli renk değişimi olarak gözlenebilmektedir. Bunun yanında geçiş sıcaklığında yapısal bir faz değişikliğini içeren süresiz termokromizm de bulunmaktadır. Faz değişimi, sistemin termodinamiğine birinci veya ikinci dereceden olabildiği gibi tersinir veya tersinmez de olabilmektedir [19].

Ana çalışma prensibi, görünür elektromanyetik radyasyonun foton enerji aralığında bulunan kristal alan enerjisindeki sıcaklık değişikliğinin geometrisindeki veya koordinasyon sayısındaki

değişiklidir. Termokromizmi meydana getiren bazı mekanizmalar bulunmaktadır, bu mekanizmalar Şekil 2.7’de verilmiştir [20].



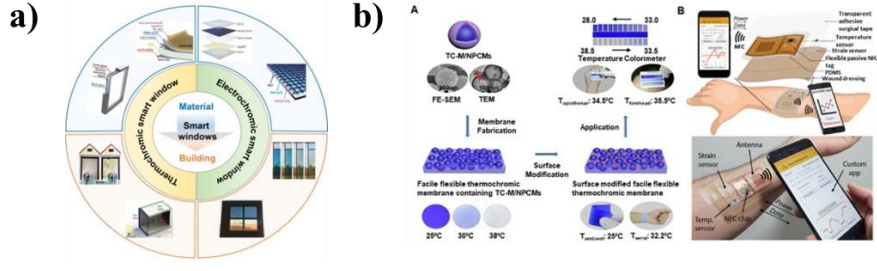
Şekil 2.7. Termokromizm için çeşitli mekanizmalar [20]

Polimer esaslı termokromik malzemeler:

- termokromik polimerler,
- termokromik pigmentleri bünyesinde barındıran polimerler,
- termokromik katkı maddeleri içeren polimerler,
- protik özelliklere sahip ısıya duyarlı boya içeren polimerler

Örneğin, doğal termokromik özelliklere sahip sıvı kristal ve konjuge polimerler bulunmaktadır. Bir kiral katkı maddesi ilavesinde veya bileşiğin kendisi kiral bir moleküler yapıya sahipse, sıvı kristal faz sarmal üst yapılar oluşturabilmektedir. Bu sayede ışık yansımakta ve yansıyan ışığın dalga boyu görünür aralıkta olduğundan renk oluşmaktadır. Termokromik malzemelerde, polimer mikrokapsüllü löyko boyalar en yaygın kullanılan sistemlerdir. Sistemde polimer bir kabuk ve löyko boya olan çekirdek şeklinde bileşenlerine ayrılmaktadır. Katı haldeyken genellikle renklidirler ancak ısıtıldığında renksiz bir sıvıya dönüşürler [20].

Termokromizm, termometreler, sıcaklık sensörleri, lazer işaretleme veya uyarı sinyalleri gibi teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır [19]. Termokromik uygulamalara örnekler Şekil 2.8’de verilmiştir.

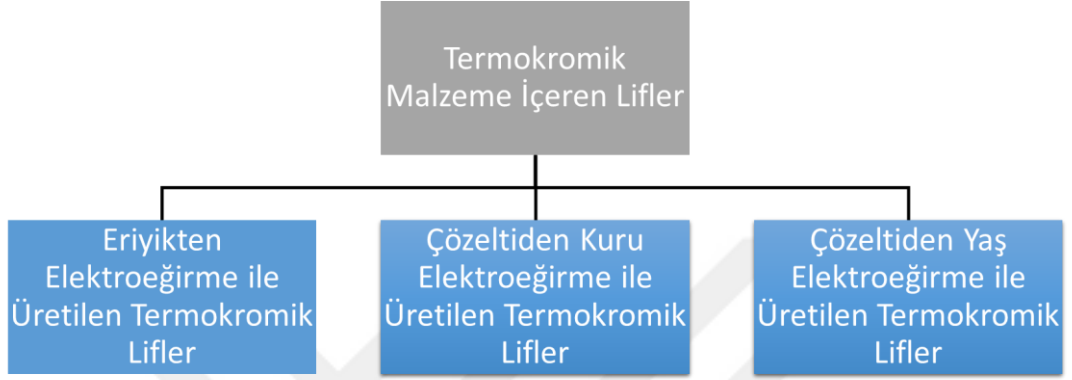


Şekil 2.8. Termokromik uygulamalara örnekler a) akıllı cam sistemleri [21], b) giyilebilir elektronikler [22]



3. LİTERATÜR

Literatür incelendiğinde termokromik malzeme içeren liflerle ilgili yapılan çalışmalar Şekil 3.1'deki gibi sınıflandırılabilir. Tablo 3.1'de incelenen makalelerin özellikleri ve kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 3.1. Termokromik malzeme içeren lifler ile ilgili yapılan çalışmalar

Tablo 3.1. Literatür

Elektroegirme Tekniği	Polimer	TM	Lif Özellikleri	Kullanım Alanı	Referans
Eriyikten Elektroegirme İle Üretilen Termokromik Lifler	Poli(Metil Metakrilat) (PMMA)	Kristal Viyole Lakton (CVL)	İyi floresan sinyallerine sahip sıcaklık	Akıllı Termal Enerji Absorpsiyonuna, Tutulmasına ve Salınmasına Sahip Vücut Sıcaklığındaki Kalefaktif Materyallerin Hazırlanmasında	[23]
	Poli(Viniliden Florür) (PVDF)	Kristal Mor Lakton (CVL)	38 °C'de Maviden Beyaza Dönme	Termokromik Uygulamalarda	[24]
Çözeltiliden Kuru Elektroegirme İle Üretilen Termokromik Lifler	Poli(Metil Metakrilat) (PMMA)	Kristal Mor Lakton (CVL)	3-22 °C'de liflerin maviden beyaza ve beyazdan maviye dönme	Termokromik uygulamalar	[25]
	Poli(Metil Metakrilat) (PMMA)	VO ₂ (M)	Şeffaf, termokromik ve hidrofobik özelliklere	Akıllı Pencere ve Diğer Enerji Tasarrufu Sağlayan Malzemeler	[26]
	Selüloz Asetat (CA)	Termolux Violet	60°C'de maviden beyaza dönme	Termokromik uygulamalarda	[27]
	Polidiasetilenin (PDA)/Ethanol-Polivinilpirolidon (PVP)/Ethanol	-	60 °C lifler mavi renkten kırmızı renge dönme	Termokromik sensörler	[28]

Çözüldürden Kuru Elektroeğirme ile Üretilen

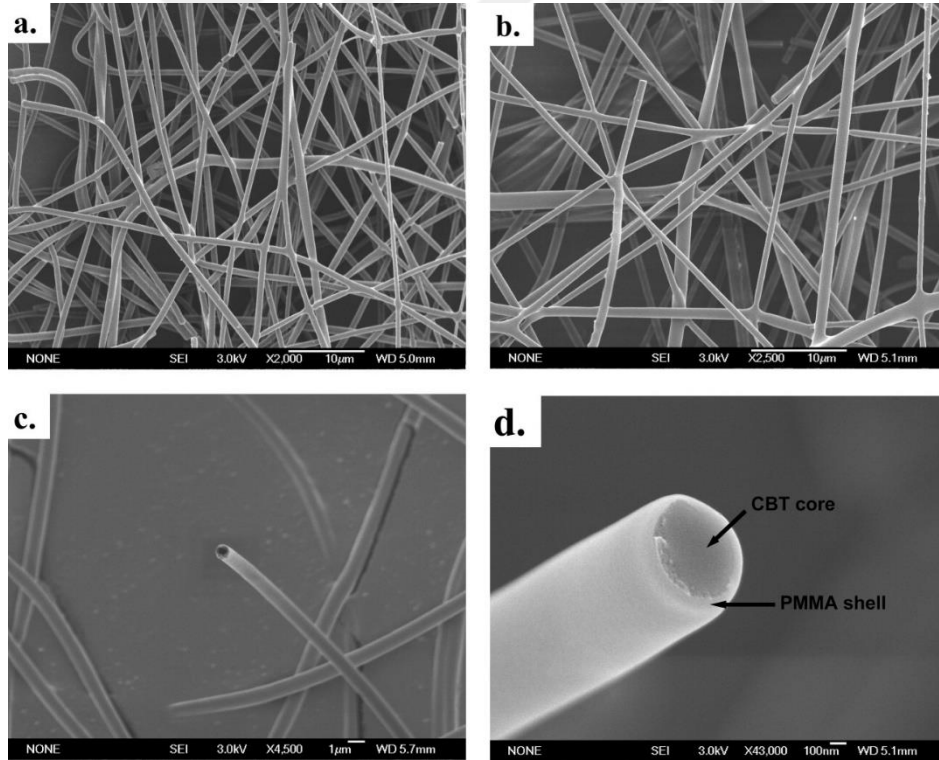
Termokromik Lifler

Poligliserol Dendrimer (PGD)	Kobalt Katkılı Çinko Fosfat ve Hidratlı Bir Çinko Fosfat (CoHo)	20 °c'den 100 °c'e çıktığında nanoliflerin maviden pembeye dönme	Lif optik sensörleri	[29]
Polistiren (PS) ve Polivinilpirolidon (PVP)	Sıvı Kristalleri (LC)	35 °C'den 20 °C'ye soğutulduğunda maviden kırmızıya dönme	Termokromik uygulamalarda	[30]
Polivinilpirolidon (PVP)	Kolesterik Sıvı Kristal Mikrokapsülleri (CLCM)	32 °c'de ortaya çıktığı ve sıcaklık yükseldikçe kademeli olarak kırmızıdan maviye dönme	Termal sensör	[31]

Çözüldürden Yaş Eğirme ile Üretilen Termokromik Lifler	Poliakrilonitril (PAN)	Isıya Duyarlı Gül Kırmızı1 Tf-R1, Bisfenol A (BPA) ve Tetradeka nol İçeren Bir Termo Kromik Pigment	Oda Sıcaklığında Kırmızı Bir Emisyon Davranışına Sahip Olduğunu Ve 45 °c'de Mavi Floresans Yaydığını	Termal ve Optik Sensörlerde	[32]
	Poliakrilonitril (PAN)	Kristal Mor Lakton (CVL)	Deiyonize Suda 20 °c'de Mavi İken 40 c'de Beyaza Dönme	Termal Sensör	[33]
	Selüloz Asetat (CA)	Termokromik Madde Olarak Tı	Karanlık Ortamda 25 °c'de Kırmızı İken 45 °c'de Sarıya, Aydınlık Ortamda 25 °c'de Kırmızı İken 45 °c'de Beyaza	Tıbbi Cihaz ve Sensörlerin Uygulanması	[34]
Çözüldürden Yaş Eğirme ile Üretilen Termokromik Lifler	Selüloz Asetat (CA)	Sarı Termokromik Mikrokapsül (YTM)	25 °c'de Yeşil Işık Yaydığını Ve 50 °c'de İki Rengin Birleşimi Olan İndigo Işık Yaydığını	Fonksiyonel Giysiler, Sensörler ve Elektronik Ciltte Potansiyel Uygulamalar	[35]

3.1. Eriyikten Elektroeğirme ile Üretilen Termokromik Lifler

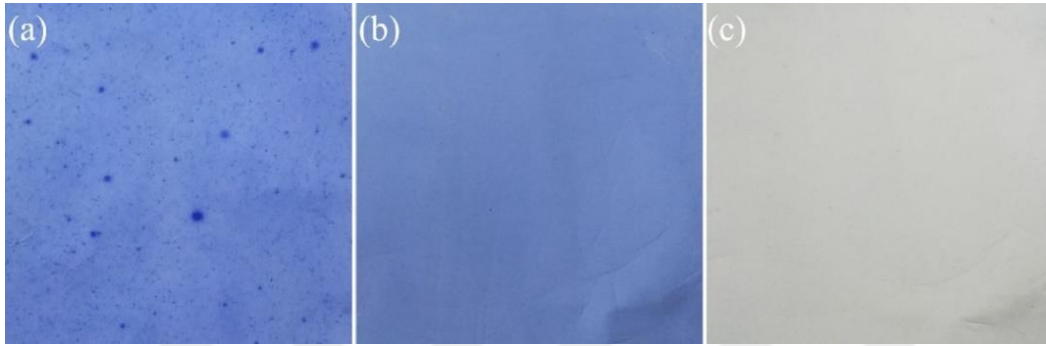
Li ve arkadaşları, eriyik koaksiyel elektro-eğirme tekniği ile poli(metil metakrilat) nanolifler içinde faz dönüşümlü termokromik bir malzemeyi kapsüllenmişlerdir. Poli(metil metakrilat) kabuk ve kristal viyole lakton, BPA ve 1-tetradekanol (CBT) çekirdekten oluşan ısıya duyarlı bir çekirdeğe sahip olan lifler, iyi bir termal enerji yönetimine ve termokromizmi tersine çevrilebilirliğe sahip olmuştur. PMMA ağırlıkça %10-15 DMF ile çözünmüş ve kabuk kısmını oluşturmuştur. CBT ise 45 °C'de eritilerek kabuk kısmını oluşturmuştur. Nanolifler besleme hızı 0.2-1.0 ml/h, iğne ucu mesafesi 15-25 cm ve uygulanan voltajı 20-30 kV olacak şekilde eğrilmiştir. Bu fonksiyonel nanoliflere taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Şekil 3.2), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve spektrometre analizleri yapılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda nanoliflerin iyi floresan sinyallerine sahip sıcaklık sensörlerinin ve akıllı termal enerji absorpsiyonuna, tutulmasına ve salınmasına sahip vücut sıcaklığındaki kalefaktif materyallerin hazırlanmasında alternatif olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [23].



Şekil 3.2. CBT yüklü çekirdek-kabuk PMMA nanoliflerin elektron mikroskobu görüntüleri: (a,b) liflerin geniş bir alandaki SEM görüntüleri ve (c,d) liflerin yan bölümlerinin SEM görüntüleri [23]

Son yıllarda, enerji depolama ve dönüştürme potansiyeline sahip faz değiştiren malzemeleri (PCM), özellikle termal enerji depolama alanında geniş ilgi görmüştür. Ancak, PCM'lerin

kararsızlığı ve sızıntı eğilimi, uygulamalarını sınırlamaktadır. Wang ve arkadaşları bu sorunu ele alarak, tersinir termokromik çekirdek-kabuk nanoliflerini, eriyik koaksiyel elektro-eğirme tekniği ile PVDF kullanılarak CBT'yi kapsülleyerek elde etmişlerdir. PVDF ağırlıkça %22, 24, ve %26 olacak şekilde DMAc ile CVL ve BPA'nın kütlece 1:5 oranında karıştırılması ile hazırlanmıştır. Elektroegirme koşulları; besleme hızı kabuk için 1.5 ml/h, çekirdek için 0.3, 0.4 ve 0.5 ml/h olacak şekilde, uygulanan voltaj 28 kV ve iğne ucu mesafesi 20 cm şeklinde ayarlanmıştır. Hazırlama işlemi sırasında, NaCl ilavesinin lif morfolojisini düzenleyebildiği ve mekanik özelliğini güçlendirdiği rapor edilmiştir. Ayrıca, ısıtıldığında rengi maviden beyaza döndüğü ve geçiş sıcaklığının 38 °C civarında olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.3). Isıl çevrim testi sonucunda liflerin termal kararlılığını ve termokromik özelliği ortaya çıkmıştır [24].

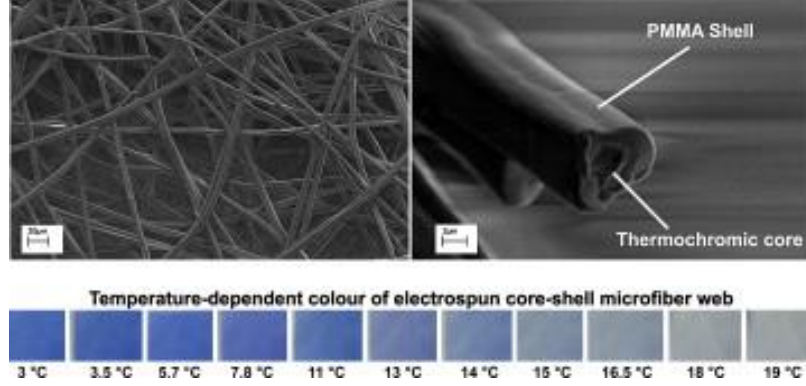


Şekil 3.3. a) 15°C'de 0,5 ml/h çekirdek besleme hızına sahip PVDF-NaCl-CBT membranının görüntüleri; b) 15°C'de 0,4 ml/h; c) 45°C'de 0,4 ml/h [24]

3.2. Çözeltiden Kuru Elektroegirme ile Üretilen Termokromik Lifler

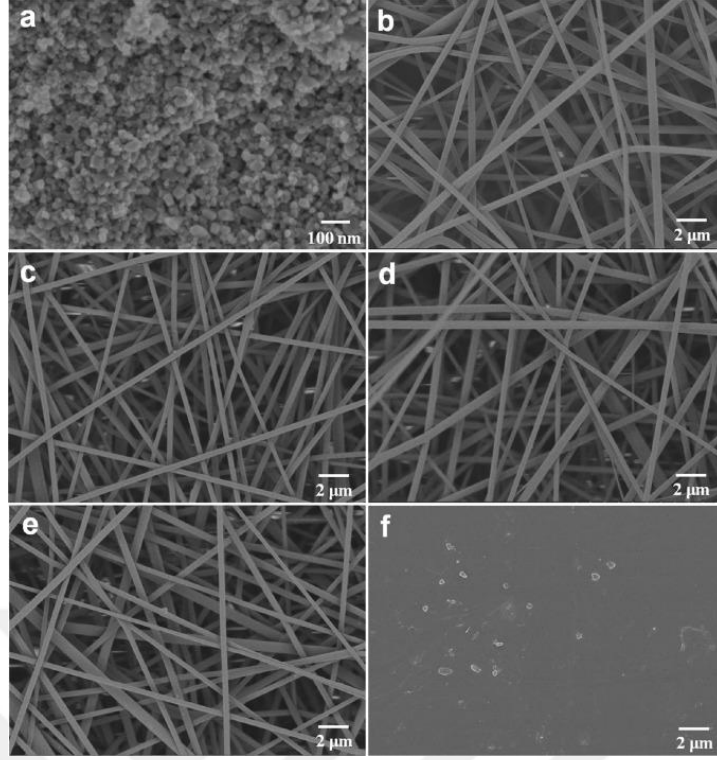
Smit ve arkadaşları, bikomponent lifler üretmiştir. Bu çalışmada, PMMA kabukların içine kristal mor lakton (löyko boyası), BPA (geliştirici) ve 1-dodekanolden (faz değıştirici çözücü) oluşan termokromik bir kompozit çekirdek malzeme üretilmiştir. Kabuk eğirme çözeltisi için PMMA (ağırlıkça %16), 3:2 v/v kloroform: etanolden oluşan çözücü içinde çözülmüştür. Çekirdek eğirme çözeltisi için CVL, BPA ve 1 dodekanol 1:6:100 ve 1:20:100 M oranlarında hazırlanmış ve 5:2 v/v klorofom ile karıştırmışlardır. Kabuk ve çekirdek çözeltileri sırasıyla 12 ml/h ve 2 ml/h besleme hızında, 17 kV voltajda ve 27 cm iğne-kolektör mesafesinde koaksiyel elektroegirme yöntemi ile üretilmişlerdir. Liflerin karakterizasyonu için SEM ve DSC kullanmışlardır. Düşük ara yüzey gerilimleri elde etmek için karışabilir çözeltilerin kullanımı, düşük moleküler ağırlıklı çekirdek sıvıyı sürüklemek ve bikomponent lifleri üretmek için etkili bir şekilde kullanılmıştır. Bu sayede iğne tıkanmasını önlenmiş ve boya kompozitinin yüksek sıcaklıkları için kullanılabilirliğini sağlamışlardır. Elde edilen çekirdek-kabuk liflerinin kalıcı renk durumu, BPA içeren bir 1:20:100 molar oranlı CVL: BPA:1-dodekanol boya kompozitinin

eklenmesiyle elde edilmiştir. Üretilen bikomponent liflerin 3-22 °C’de liflerin maviden beyaza ve beyazdan maviye dönmesi şeklinde tersinir bir termokromik davranış gösterdikleri rapor edilmiştir [25] (Şekil 3.4).



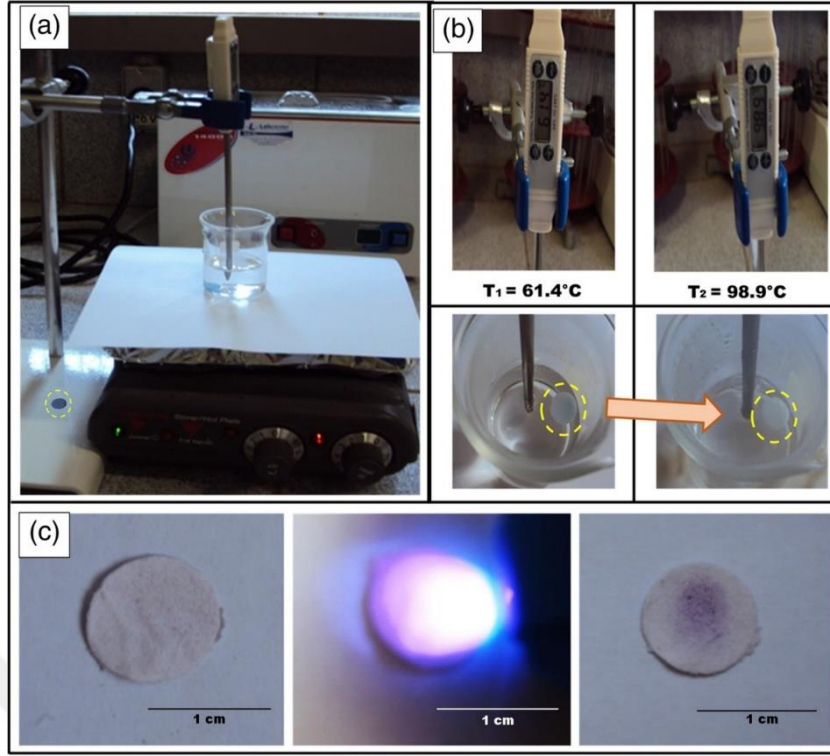
Şekil 3.4. PMMA kabuk ve termokromik çekirdek yapısının ve sıcaklık ile renk değiştirme görüntüsü [25]

Xiao ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada elektroğirme ve sıcak presleme yöntemiyle VO₂ (M) ve PMMA bazlı şeffaf hidrofobik termokromik nanokompozit filmler üretmişlerdir. Eğirme çözeltisi için %20’lik PMMA çözeltisine %1,2,5 ve %10 VO₂ (M) eklemişlerdir. Eğirme koşullarını uygulanan voltaj 16 kV, iğnenin kolektöre olan mesafesi 15 cm ve besleme hızı 0,5 ml/h olarak ayarlamışlardır. Sıcaklık 20–30 °C aralığında ve nem %45’tir. Elde edilen liflerin film nanokompozit film haline getirilmesi için 150°C’de 10 dakika da ve 1.5 MPa basınçta sıcak presleme kullanılmıştır. Nanokompozit filmlerin morfolojisini, mekanik davranışlarını ve termokromik özelliklerini incelenmişlerdir. Analizler için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi, (FESEM) (Şekil 3.5), transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu (TEM), seçilen alan kırınımı (SAED), X-Işını kırınım yöntemi (XRD), çekme test cihazı ve Ultraviyole, görünür ışık ve yakın kızılötesi (UV-VIS-NIR) spektroskopisi kullanılmışlardır. Ortalama çapı 30 nm olan VO₂ (M) nano partiküllerin, nano liflerde homojen olarak dağıtılmıştır. Üretilen nanokompozit filmlerin, akıllı pencerelerin pratik uygulaması için önemli olan şeffaf, termokromik ve hidrofobik özelliklere aynı anda sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcak pres işleminden sonra, değişen yapı nedeniyle nanokompozit filmin su ile temas açısı azalmıştır. Ancak nanokompozit film hala hidrofobikliğini koruduğu görülmüştür. Presleme sayesinde mekanik özelliklerde artış gözlemlenmiştir. VO₂ bazlı nanokompozit filmi, 550 nm’de ΔT_{sol} %7.31 ve T_{lum} %29.6 ile termokromik özellik göstermiştir. Böylece, çalışmada çok yönlü bir nano kompozit film üretilmiş ve akıllı pencereler ve diğer enerji tasarrufu sağlayan malzemeler için önemli pratik potansiyel sunmuştur [26].



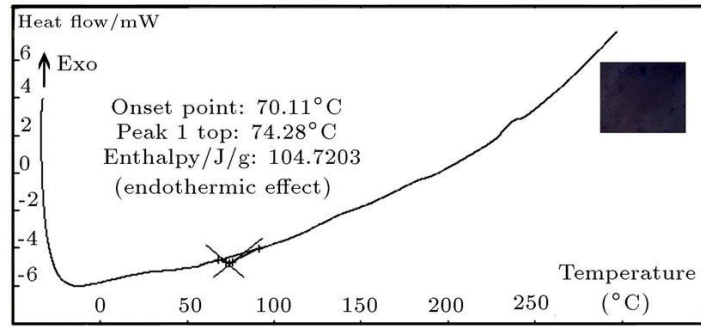
Şekil 3.5. a) hazırlanan VO_2 (M) nanopartiküllerinin, b) PMMA nano elyaf matlarının c) PMMA- $\%2\text{VO}_2$, d) PMMA- $\%5\text{VO}_2$, e) PMMA- $\%10\text{VO}_2$ ve f) Sıcak presleme işleminden sonra elde edilen PMMA- $\%2\text{VO}_2$ nanokompozit filmlerin FESEM görüntüleri [26]

Mancipe ve arkadaşları, biri ısıya duyarlı ve diğeri ışığa duyarlı iki kromik pigmentin kapsüllenmesi ile CA-nano yapıli membranin üretimi ve karakterizasyonu incelemiştir. Membranlar elektroegirme tekniğı ile üretilmiştir. Egirme için ağırlıkça $\%15$ CA olacak şekilde ve konsantrasyonu ağırlıkça $\%0-10$ olan sıcağı karşı hassas (TL) ve ışığa karşı hassas (PL) pigmentler kullanarak çözelti hazırlamışlardır. Egirme 25°C sıcaklıkta ve $\%60$ nemde yapılmıştır. Besleme hızını, iğne ucu mesafesini ve uygulanan voltajı sırasıyla $0.8-1.2$ ml/h, 10 cm ve 15 kV olarak optimize etmişlerdir. Lif morfolojisi üzerindeki varyasyonu, taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Stabilitte ve termal geçişler, termogravimetrik analiz/diferansiyel ve termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri kullanarak değerlendirmişlerdir. Kimyasal liflerin bileşimini azaltılmış toplam yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ve azaltılmış toplam yansıma (ATR) kullanarak incelemiştir. Son olarak, kalitatif test ile termal ve/veya UV ışık tepkisini ölçmüşlerdir. UV ışık altında $\%5$ konsantrasyonda her iki filmde incelenmiştir. 60°C 'de TL pigment maviden beyaza, ışığa duyarlı pigment ise beyazdan açık mora döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.6). Çıplak gözle görülen CA destekli ürünler elde edilmiştir [27].

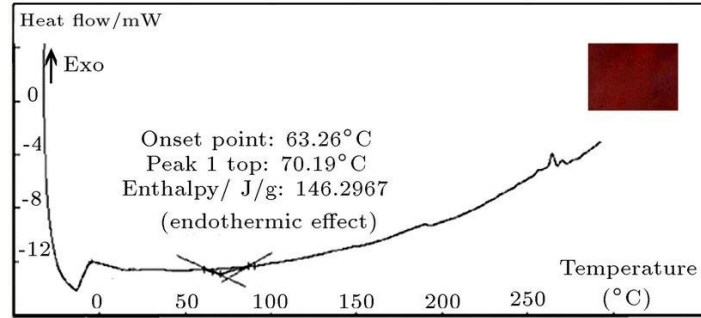


Şekil 3.6. Niteliksel renk değişimleri analizleri. a) Sistemin renginin maviden beyaza değişmesi; b) selüloz asetat/ThermoLux (CA/TL) (%5) membran ile testte; c) UV ışınlarına maruz kalan CA/PhotoLux (PL) (%5) membran ile yapılan testte beyazdan mora renk değişimi [27]

Eslahi ve arkadaşları, PDA renk geçiş özelliğine ek olarak, PDA PVP’i elektroegirme yöntemiyle eğiirmiş ve incelemişlerdir. Eğirme çözeltisini kütlece PVP/ethanol ve PDA/ethanol (3:1 and 4:1) olacak şekilde ve ağırlıkça %4, 6, 8 ve %10 polimer konsantrasyonunda hazırlamışlardır. Elektroegirme koşullarını 0.5 ml/h besleme hızı, uygulanan voltaj 15 kV ve iğne ucu mesafesi 15 cm olacak şekilde ayarlamışlardır. Çalışmadaki amaçları potansiyel sensörler olarak PDA-PVP nanokompozit liflerin üretilebilmesidir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen kompozitleri lif haline getirmişler ve karakterize etmişlerdir. Karakterizasyonlar için SEM, FTIR, DSC ve kalorimetrik geçiş davranışı değerlerini incelemiştir. SEM analizlerine göre homojen bir karışımın elde edildiği gözlemlenmiştir. Kalorimetrik geçiş sayesinde ise 60°C’nin üzerine çıkıldıkça belirgin bir renk değişimi söz konusu olmuştur. Lifler mavi renkten kırmızı rene dönmüştür (Şekil 3.7). Sonuç olarak, üretilen kompozit nanolifler amaca uygun olmuş ve termokromik sensörler olarak kullanılabilmiştir [28].



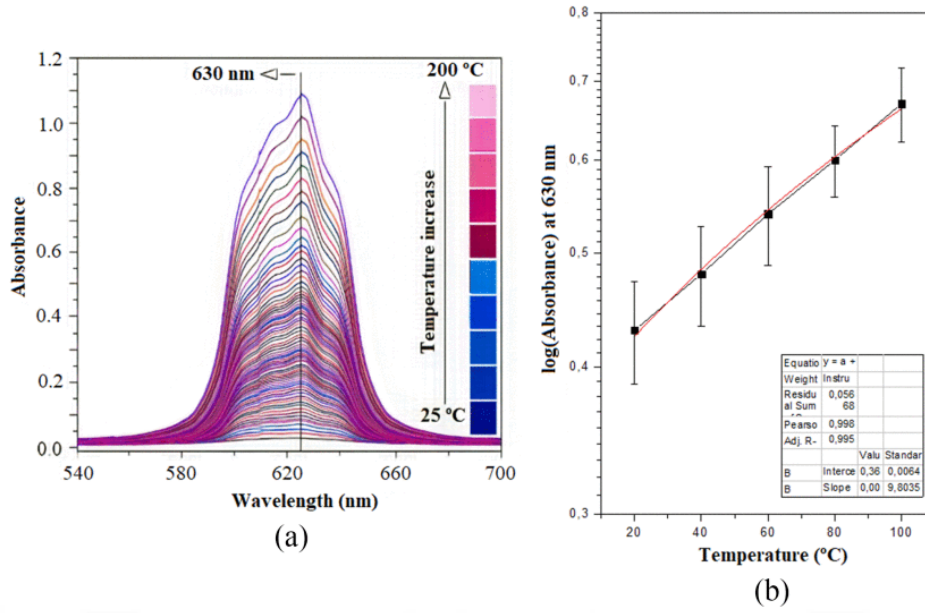
(a)



(b)

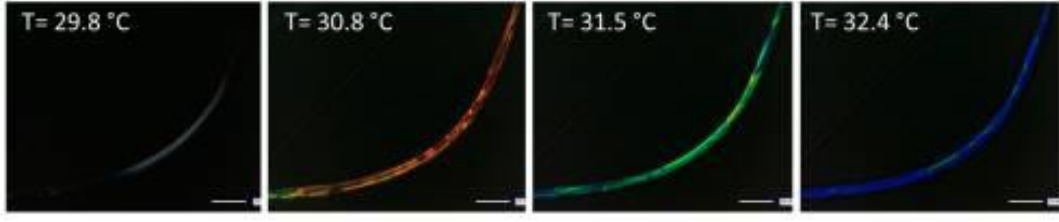
Şekil 3.7. PVP-PDA liflerinin DSC grafikleri: a) Mavi ve b) kırmızı [28]

Queiroz ve arkadaşları, PGD içinde bir termokromik malzemenin dağıtılması ve nanolif elde edilmesi üzerine çalışmışlardır. Termokromik malzeme olarak kobalt katkılı çinko fosfat ve hidratlı bir çinko fosfat (CoHo) kullanmışlardır. Nanolif elde etmek için elektroegirme yöntemini kullanmışlardır. Koşulları ise iğne ve kolektör mesafesi 11 cm, besleme hızı 0,3 mL/h, voltaj 10 kV ve sıcaklık 20 °C olacak şekilde ayarlanmışlardır. Karakterizasyon için SEM ve spektrometre kullanmışlardır. CoHo:PGDNF'lerin görünür dalga boylarında (630 nm) ve 25-250 °C arasındaki sıcaklıklarda düzenli olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir. Sıcaklık 20 °C'den 100 °C'e çıktığında nanoliflerin maviden pembeye döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.8). Böylece diğer uygulamalara kıyasla pahalı olmayan düşük maliyetli bir çözüm elde etmişlerdir. Sıcaklık ölçümleri için CoHo:PGDNFs kaplı lif optik sensörleri kullanımına bir yenilik getirmişlerdir [29].



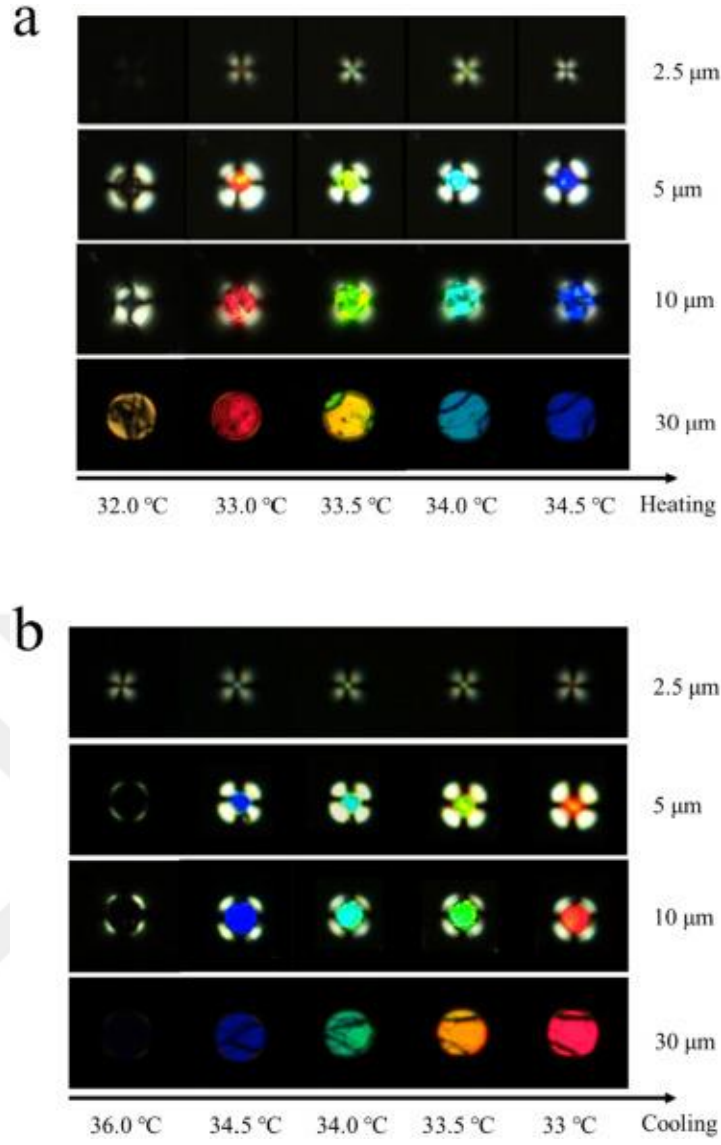
Şekil 3.8. a) elektroğirilmiş CoHo:PGDNF'lerin sıcaklığa bağlı emisyon VIS emilimi ve b) bunların doğrusal tepki analizi [29]

Nguyen ve arkadaşları, iki yöntem kullanarak elektro-eğirme yoluyla polimer liflere kolesterik sıvı kristalleri dâhil etmişler ve bu yöntemleri termokromik özelliklerin lif işleme sırasında korunup korunmadığını karşılaştırmışlardır. Kullanılan yöntemler karışım (blend) elektro-eğirme ve koaksiyel elektro-eğirmedir. Kullanılan polimerler PS ve PVP'dir. Termokromik malzeme olarak LC kullanmışlardır. Çalışmada lif boyutu, üretim hızı ve lif içindeki sıvı kristal oranı incelenmiştir. Karışım elektro-eğirmede ağırlıkça %20 PS ile ağırlıkça %0-30 konsantrasyona sahip LC karıştırılmış ve 5-12 kV voltajda, 0.5 ml/h besleme hızında, 10 cm iğne ucu mesafesinde, 19-22°C sıcaklıkta ve %11-20 nem altında eğirilmiştir. Koaksiyel/bikomponent elektro-eğirmede ise kabuk kısmı olan PVP ağırlıkça %5-30 olacak şekilde etanolde çözünüştür. Çekirdek kısmı olan LC ise 7:3 v/v toluen:aseton ile çözünmüştür. PVP ve LC'nin eğirme koşulları sırasıyla 0.1-1.2 ml/h, 6-10 kV ve 10 cm'dir. Çalışma sonucunda, PVP ve LC'den oluşan liflerin 35 °C'den 20 °C'ye soğutulduğunda maviden kırmızıya döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.9). Ayrıca termokromik liflerin elde edilmesi için LC'nin termokromik özelliklerini koruduğunu ve daha yüksek nominal lif üretim oranlarına (g/saat) sahip olduğu görülmüştür [30].



Şekil 3.9. Eş eksenli olarak elektroğrilmiş edilmiş PVP kabuğunun, ortam koşullarından ısıtılan LC-2 çekirdek liflerinin polarize ışık mikroskobu [30]

Guan ve arkadaşları, CLCM, kompleks koaservasyon yöntemiyle yani bir çeşit mikroenkapsülasyon tekniği ile hazırlamışlardır. Çekirdek kabuk yapısına sahip CLCM'nin morfolojisi SEM ve TEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Çekirdekte kullanılan CLCM için kolesteril nonanoat (CPE, saflık %95) ve kolesterol oleil karbonat (COC, saflık N95%) kullanılmıştır. Kabukta ise PVP polimeri kullanmışlardır. CLCM/PVP liflerini, elektro-eğirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Eğirme koşullarını 15 cm iğne mesafesi ve 20 kV voltaj olacak şekilde ayarlamışlardır. Rengin 32 °C'de ortaya çıktığı ve sıcaklık yükseldikçe kademeli olarak kırmızıdan maviye değişen termokromik özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca renk değişiminin 35 °C'de bittiğini ve tersinir olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 3.10). CLCM/PVP liflerinin termokromik performans olarak CLCM ile aynı özelliklere sahip olmuştur. CLCM/PVP lifleri, optik olarak termal sensörlerin uygulanmasında kullanılabileceği öğrenilmiştir [31].



Şekil 3.10. a) ısıtma ve b) soğutma işlemi sırasında farklı parçacık boyutuna sahip CLCM'nin termokromik özellikleri [31]

3.3. Çözeltiden Yaş Eğirme ile Üretilen Termokromik Lifler

Ge ve arkadaşları bu çalışmada termokromik pigmentlerin optik enterferansına dayalı yeni bir tür ısıya duyarlı ışıklı lif hazırlamayı hedeflemişlerdir. Çalışmada, lif oluşturan matris olarak PAN kullanılmıştır. $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4}$; ve ısıya duyarlı gül kırmızısı TF-R1, BPA ve tetradekanol içeren bir termo kromik pigment, çözelti karıştırma yoluyla PAN eğirme çözeltisinde karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti ıslak eğirme yöntemiyle, sıcaklık 25 °C ve eğirme hızı 6 mL/dk olarak eğirilmişdir. Analizler için SEM, XRD, termogravimetrik analizi (TGA) ve DSC ve floresans spektrumları için görsel testleri kullanmışlardır. Termokromik liflerin piroliz sıcaklığının 250 °C ile 300 °C arasında değiştiğini ve 200 °C'de sabit kaldığını gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında kırmızı görünen ve 400-600 nm

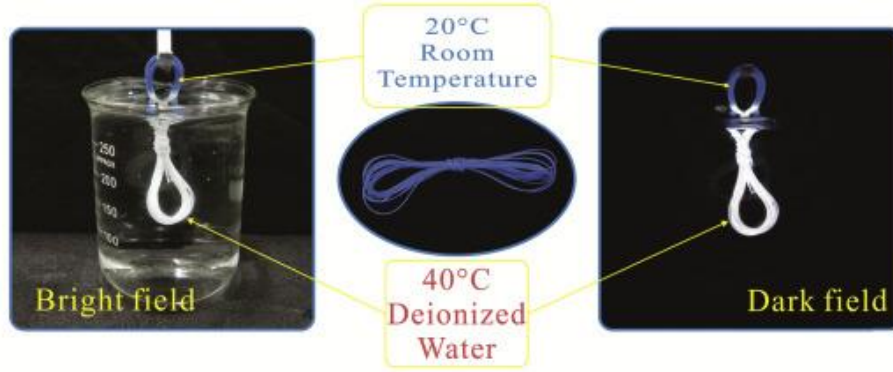
dalga boylarına sahip liflerin sıcaklık arttırıldığında, emiciliğinin azaldığını ve beyaz bir görünüm elde ettiğini gözlemlenmiştir. Floresans spektrumları ve kromatiklik koordinatları, termokromik liflerin hem %10'luk hem de %15'lik karışımlarının oda sıcaklığında kırmızı bir emisyon davranışına sahip olduğunu ve 45 °C'de mavi floresans yaydığını göstermişlerdir (Şekil 3.11). Bu fonksiyonel lifin termal ve optik sensörlerde kullanılabilir olduğunu ortaya çıkarmışlardır [32].



Şekil 3.11. Termokromik ve ısıya duyarlı ışıldayan olayların görsel görüntüsü [32]

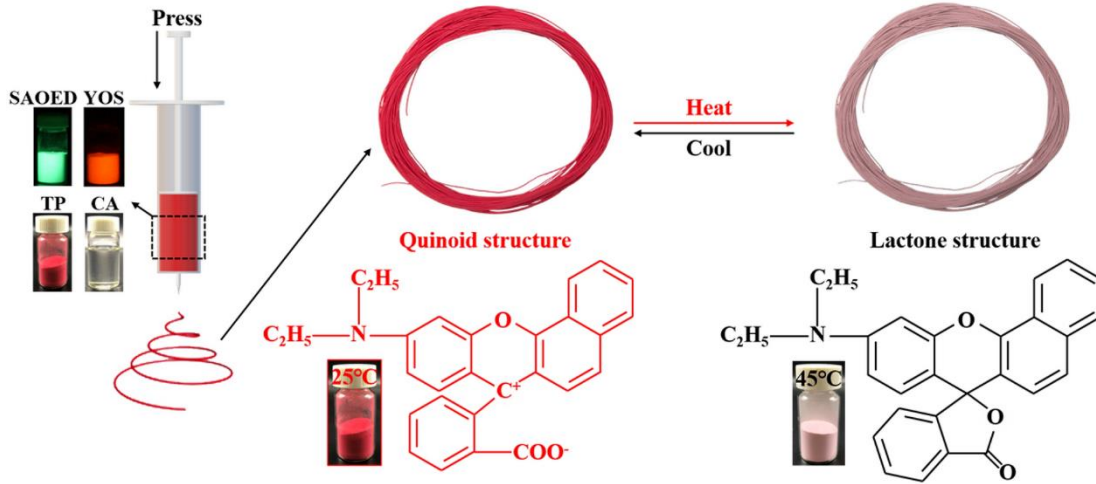
Jin ve arkadaşları, bu çalışmada sıcaklığa karşı hassas liflerin (TLF'ler) lüminesans renk değişimlerini araştırmışlardır. Bunun için polimer olarak PAN ve termokromik malzeme olarak CVL tercih edilmiştir. Eğirme çözeltisinde PAN/ Dimetil sülfoksit (DMSO) oranı kütle-hacim konsantrasyonunda %20'dir. CVL termokromik pigmentleri, PAN/DMSO eğirme çözeltisine %3, %5 ve %8 kütle oranlarında eklenmiştir. Lif üretimi ıslak eğirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Eğirme oda sıcaklığında 6 ml/h besleme hızında yapılmıştır. Araştırma sırasında yapılan SEM görüntüleri, hazırlanan TLF'lerin çapının 410-420 nm olduğunu göstermiştir. CVL pigmenti, lifde eşit olarak dağıtılmış ve bir optik filtre oluşturmuştur. TLF'lerin mekanik özellikleri test edilmiş ve belirli bir mukavemete sahip esnek lifler oldukları tespit edilmiştir. XRD sonuçları, yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemiyle hazırlanan lüminesans malzemelerin kristallerinin öğütme sırasında yok edilmediğini göstermiştir. TGA sonuçları, TLF'lerin 212,6°C'nin altında kararlı olduğunu gösterdi. DSC, CVL pigmentindeki çözeltinin

katı-sıvı dönüşümünün 40°C'de tamamlandığını göstermiştir. Aynı zamanda liflerin deiyonize suda 20 °C'de mavi iken 40 °C'de beyaza döndüğü ve parladığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.12). Bu sonuçlar doğrultusunda ortam sıcaklığına yanıt verebilen ve sensörlerdeki uygulamasını genişleten yeni bir tür akıllı ısıldayan lifin yapılabileceği öngörülmüştür [33].



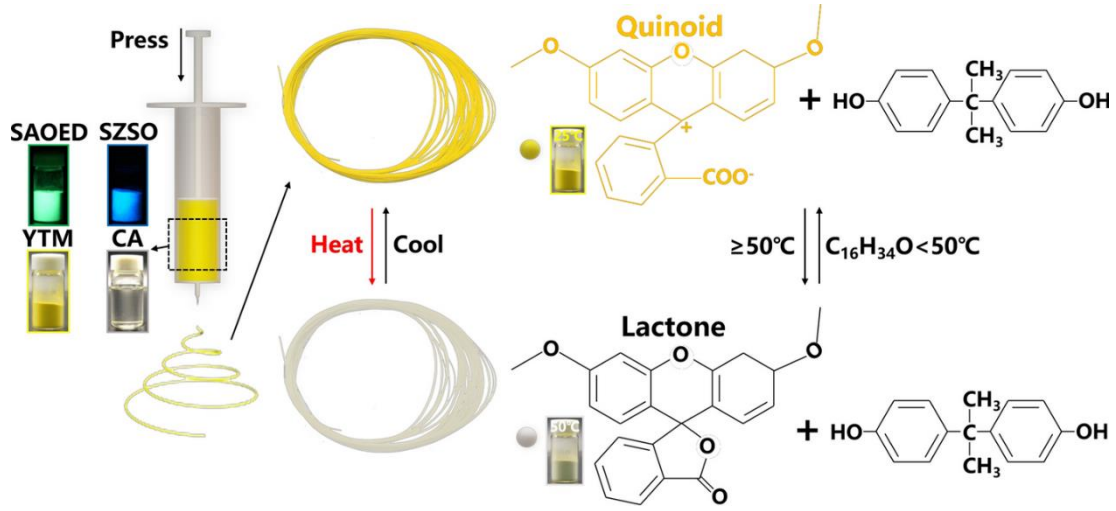
Şekil 3.12. %5'lik numune doğrudan 40 °C'deki suya daldırılması sonucu aydınlık ve karanlık ortamda görüntüler [33]

Shi ve arkadaşları bu çalışmada, ısıldayan kaynaklar olarak iki tür önemli lüminesans malzeme, $[\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3} (\text{SAOED})$ ve $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4} (\text{YOS})$] termokromik madde olarak TP ve lif matrisi olarak CA kullanarak ıslak eğirme yöntemiyle TLF hazırlamışlardır. Eğirme çözeltisinde CA/DMF ile ağırlıkça %20 oranında karıştırılmıştır. CA/DMF çözeltisine termokromik malzeme ağırlıkça %5, 10 ve %15 olacak şekilde eklenmiştir. Termokromik malzemede %3 SAODED ve %4 YOS malzemeleri bulunmaktadır. Eğirme 5 ml/h besleme hızında yapılmıştır. SEM gözlemi, TLF'lerin 300-400 μm çaplarında silindirik olduğunu ve selüloz matrisinde üç çeşit partikülün eşit olarak dağıldığını göstermiştir. XRD sonuçları, selüloz matrisinin ve ıslak eğirme işleminin liftaki lüminesans malzemelerin fazını yok etmediğini doğrulamaktadır. TLF'nin termal kararlılığı, DSC ve TGA ile gösterilmiştir. Sonuçlar, gerekli özelliklere sahip ısıldayan lifler elde etmek için en önemli faktörlerden birinin, lüminesans malzemelerin ve TP'nin uygun konsantrasyon derecesine dayandığını göstermiştir. Ayrıca karanlık ortamda 25 °C'de kırmızı iken 45 °C'de sarıya, aydınlık ortamda 25 °C'de kırmızı iken 45 °C'de beyaza döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.13). Bu sonuçlara bakıldığında, çalışmanın tıbbi cihaz ve sensörlerin uygulanması için büyük önem taşıyacağı belirtilmiştir [34].



Şekil 3.13. Tersine çevrilebilir renk değişimi bileşiğinin ıslak eğirme ve termokromik işleminin şeması [34]

Shi ve arkadaşları iki lüminesans malzeme $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ (SAOED) ve $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ (SZSO), lif matrisi olarak CA kullanarak ve ışık dönüştürme maddesi olarak YTM kullanarak ıslak eğirme yoluyla bir TLF hazırlamışlardır. Eğirme çözeltisinde CA/DMF ile ağırlıkça %20 oranında karıştırılmıştır. İlk olarak çözeltiye ağırlıkça %3, 5, 8, 10 ve %12 YTM eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye ağırlıkça %4 SAOED ve %6 SZSO eklenmiştir. Elde edilen çözelti 5 ml/h besleme hızında eğrilmiştir. SEM görüntüleri, hazırlanan selüloz matrisinde üç çeşit partikülün eşit olarak dağıldığını göstermiştir. TLF'lerin mekanik özellikleri test edildi ve belirli bir mukavemet ve tokluğa sahip oldukları bulunmuştur. Ek olarak, XRD sonuçları TLF'nin YTM ve lüminesans malzemelerin karakteristik piklerine sahip olduğunu göstermiştir. Eğirme işleminin YTM ve lüminesans malzemelerin kristal yapısı üzerinde hiçbir etkisi olmamıştır. DSC, YTM'deki yardımcı çözücünün 40°C'de erimeye başladığını göstermiştir. Sıcaklık arttığında, YTM, görünür ışığı (400-700 nm) yansıtabilen bir lakton halka yapısına dönüşmüştür. Bu arada, YTM içeriği TLF'nin emisyon tepesini değiştirmemiş, ancak sadece ışık yoğunluğunu etkilediği gözlemlenmiştir. Böylece TLF, parlak ışık özelliklerine ve net termokromik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. TLF'nin 25 °C'de yeşil ışık yaydığını ve 50 °C'de iki rengin birleşimi olan indigo ışık yaydığını gösterdiği gözlemlenmiştir. Ek olarak karanlık bölgede 25 °C'de yeşil iken 50 °C'de maviye dönen lifler, aydınlık bölgede 25 °C'de sarı iken 50 °C'de beyaza döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.14). Bu sonuçlar sayesinde bu lif zekâya sahiptir ve fonksiyonel giysiler, sensörler ve elektronik ciltte potansiyel uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür [35].



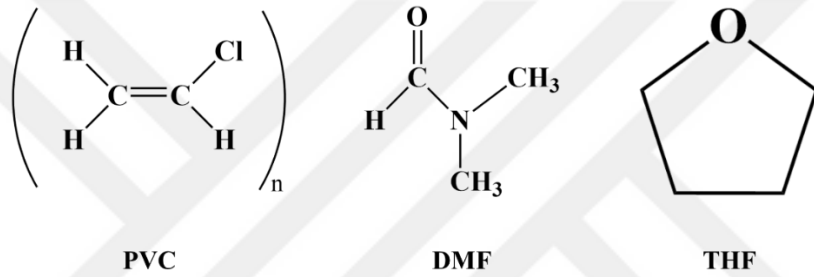
Şekil 3.14. Tersine çevrilebilir renk değişimi bileşiğinin ıslak eğirme ve termokromik işleminin şeması [35]



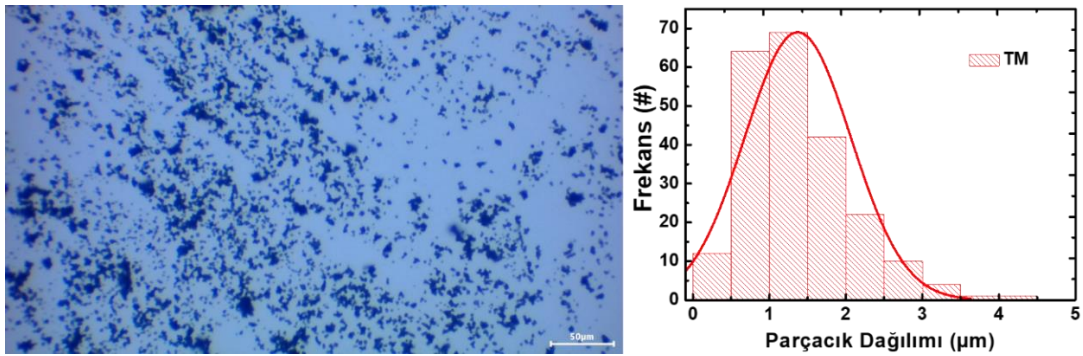
4. MATERYAL METOD

4.1. Materyaller

Çalışmada eğirme çözeltisinde polimer matris olarak K değeri 58 olan PVC kullanılmıştır. Eğirme çözeltisinin hazırlanması için DMF ve THF, Merck'ten satın alınmıştır. Kullanılan materyallerin kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kullanılan cihazlar Tablo 4.1'de ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Termokromik boya özelliğini kazandırmak için mavi TM, Nanaorenk, Türkiye'den tedarik edilmiştir. Eğirme çözeltisi konsantrasyonu %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. TM ise çeşitli konsantrasyonlarda (%5-10-15-20 ve %30) PVC çözeltisine ilave edilmiştir. TM'nin ışık mikroskobu görüntüsü ve parçacık dağılım histogramı Şekil 4.2'de verilmiştir. Partikül boyutunun aralığı 0.25 ile 4.50 μm arasında ve ortalama değeri 1.37 μm 'dir.



Şekil 4.1. Kullanılan materyallerin kimyasal yapısı



Şekil 4.2. Termokromik malzemenin ışık mikroskobu görüntüsü ve parçacık dağılım histogramı

Tablo 4.1 Kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka / CAS numarası
Hassas terazi	RADWAG AS 220.R2
Mekanik karıştırıcı	Daihan MSH-20A
Elektroeğirme pompa sistemi	New Era Pump Systems Co. NE300
Yüksek voltajlı bir güç kaynağı	Zhengzhou TAINUO Film Materials Co, P303-2ACDF0
Vakum etüv	WISD PRECISE VACUUM OVEN WOV-20
TGA	Seiko, TG/DTA 6300
SEM	FEI Inc., Inspect S50
Optik mikroskop	AmScope 40X-2500X LED
İletkenlik cihazı	VWR MU 6100L
Viskozimetre	Brookfield DV2T
Dijital kalınlık ölçer	ASIMETO
Mekanik karakterizasyon cihazı	DEVOTRANS, DVT GPU/ RD
Termal kamera	Testo 875



Şekil 4.3. Kullanılan bazı cihazlar a) hassas terazi, b) manyetik karıştırıcı, c) elektroeğirme pompa sistemi d) yüksek voltajlı güç kaynağı, e) vakum etüv, f) optik mikroskop, g) viskozimetre ve h) mekanik karakterizasyon cihazı

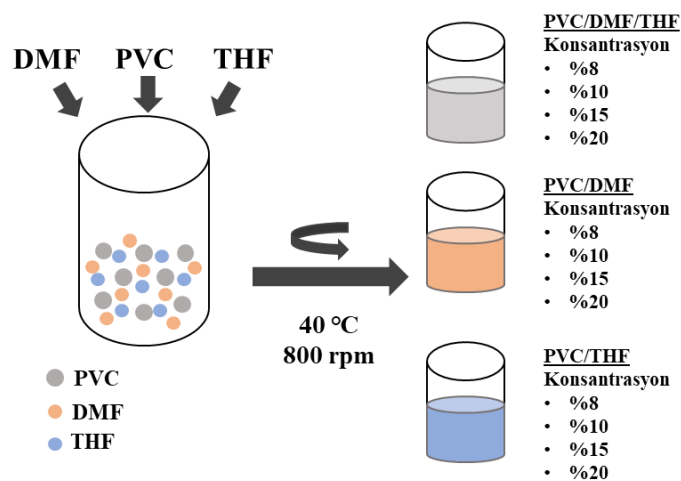
4.2. Metod

4.2.1. Polimer Çözeltisinin Hazırlanması

Çözücü tipi ve polimer konsantrasyonu, elektroğirme performansı ve lif morfolojisini araştırmak için, Tablo 4.2'de verildiği gibi çeşitli çözücü sistemleri ile farklı polimer konsantrasyonlarında (ağırlıkça % 8, 10, 15 ve 20) çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir çözelti için çözücüler DMF, THF ve 50/50 oranında DMF/THF olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.4'de verildiği gibi, berrak çözeltiler elde edilene kadar (yaklaşık 24 saat) 40 °C ve 800 rpm'de manyetik karıştırıcı kullanılarak on iki çözelti hazırlanmıştır.

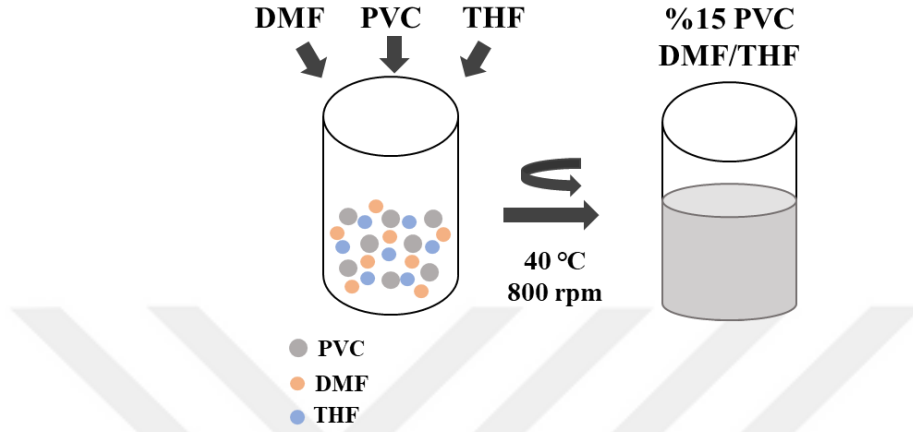
Tablo 4.2. Elektroğirme çözeltilerinin numune kodları ve içerikleri

Numune Kodu	Solvent	Polimer Konsantrasyonu (%)
A1	DMF/THF	8
A2	DMF/THF	10
A3	DMF/THF	15
A4	DMF/THF	20
A5	DMF	8
A6	DMF	10
A7	DMF	15
A8	DMF	20
A9	THF	8
A10	THF	10
A11	THF	15
A12	THF	20



Şekil 4.4. Elektroğirme çözeltilerinin hazırlanması ve sınıflandırılması

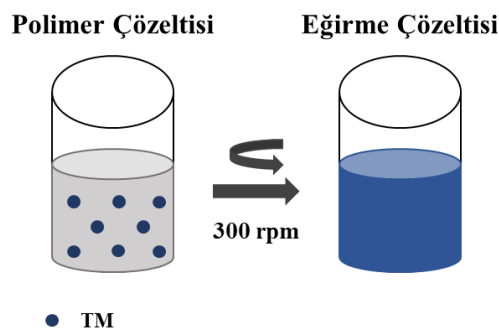
Elde edilen sonuçlara göre konsantrasyon optimize edilmiştir [6]. Daha sonra çözelti konsantrasyonu optimize edilmiş ve polimer çözeltisi için polimer konsantrasyonu, 50/50 DMF/THF çözücü sistemi kullanılarak ağırlıkça %15 PVC olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözelti, 40 °C'de ve 800 rpm'de (~24 saat) manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Optimize edilmiş polimer çözeltisinin hazırlanması

4.2.3. Termokromik Malzeme İçeren Eğirme Çözeltisinin Hazırlanması

Polimer çözeltisine farklı TM konsantrasyonları eklenerek altı adet eğirme çözeltisi hazırlanmıştır. Ağırlıkça %5, 10, 15, 20 ve 30 konsantrasyonunda TM, polimer çözeltisine ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de homojen bir renk elde edilinceye kadar (~ 2 saat) karıştırılmıştır (Şekil 4.6).

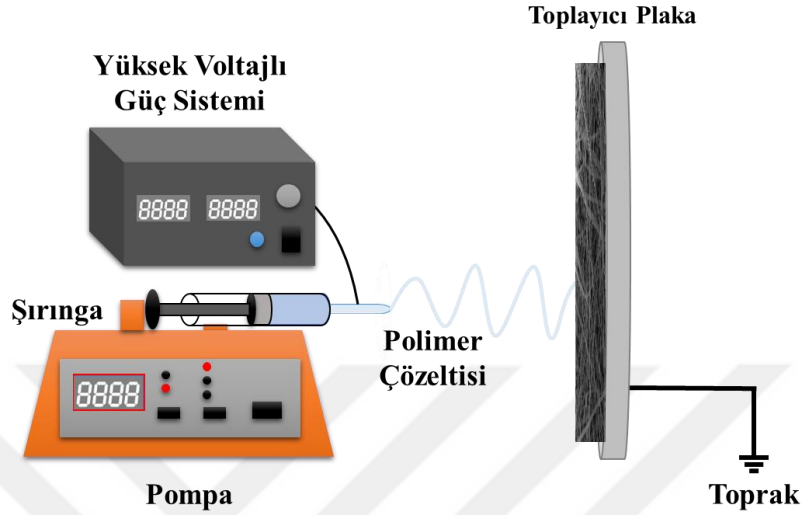


Şekil 4.6. Eğirme çözeltisinin hazırlanması

4.2.2. Elektroegirme

Nanoliflerin elektrospinning işlemiyle üretimi, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi bir pompa sistemi (New Era Syringe Pump System, NE-300) ve yüksek voltajlı bir güç kaynağı (Zhengzhou TAINUO Film Materials Co, P303-2ACDF0) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PVC liflerinin

optimizasyon adımı 0,2 ml/h besleme hızında, 15 kV voltaj altında ve 15 cm iğne ucu- kolektör mesafesi koşullarında gerçekleştirilmiştir (atıf). TM içeren çözeltiler ise, elektroegirme 24 ± 1 °C'de ve %40-55 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Bu egirme çözeltileri için besleme hızı, iğne toplayıcı mesafesi ve uygulanan voltaj sırasıyla 1,0 mL/h, 15 cm ve 15 kV olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.7. Elektroegirme deney düzeneği

4.3. Karakterizasyon

4.3.1. Çözelti Viskozitesi

Egirme çözeltilerinin viskozite ölçümleri, bir Brookfield DV2T viskozimetre ile gerçekleştirilmiştir. PVC çözeltilerinin ölçümleri, oda sıcaklığında (25 °C) 3 numaralı mil ile 30 rpm'de yapılmıştır. TM/PVC çözeltilerinin ölçümleri ise oda sıcaklığında (25 °C) 6 numaralı mil ile 200 rpm'de yapılmıştır. Tüm numuneler için ölçümler üç kez yapılmış ve ortalama değer hesaplanmıştır.

4.3.2. Çözelti İletkenliği

Çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri, oda sıcaklığında (25 °C) VWR MU-6100L iletkenlik ölçer ile belirlenmiştir. Üç ölçüm yapılmış ve ortalama değer hesaplanmıştır.

4.3.3. Morfolojik Analiz

PVC ve TM/PVC nanoliflerin yüzey morfolojisi, 20 kV ivme voltajı SEM ile analiz edilmiştir (FEI Inc., Inspect S50). Numuneler, analizden önce Au/Pd alaşımı (3-6 nm) ile altın kaplanmıştır. Liflerin optik görüntüleri ışık mikroskobu (AmScope 40X-2500X LED Dijital Binoküler Bileşik Mikroskobu) ile alınmıştır. Ortalama lif çapı, aglomerat boyutu ve boya

parçacık boyutu, bir görüntü analiz yazılımı (Image J) ile ölçülmüş, sonrasında ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

4.3.4. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

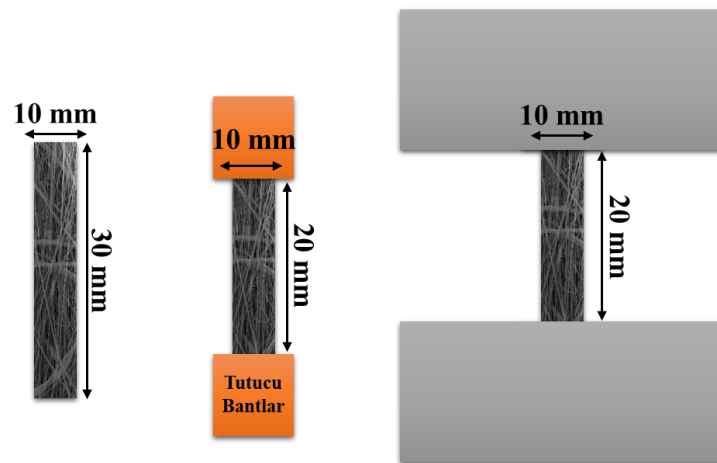
Perkin Elmer, Spectrum 100 IR spektrometre aracılığıyla zayıflatılmış toplam iç yansıma (ATR) modunda saf liflerin ve TM/PVC liflerinin yapısal analizi için FTIR analizi yapılmıştır. Spektrumlar, 450 ve 4000 cm^{-1} arasındaki geçirgenlik modunda ve 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte, 4 tarama hızında kaydedilmiştir.

4.3.5. Termogrametrik Analiz (TGA)

25 ile 650 $^{\circ}\text{C}$ arasında TGA yapılmıştır (Seiko, TG/DTA 6300). Analizler, 200 ml/dk akış ve 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısınma hızı ile nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve TM/PVC liflerin termal davranışını değerlendirmek için TGA eğrileri kullanılmıştır.

4.3.6. Mekanik Karakterizasyon

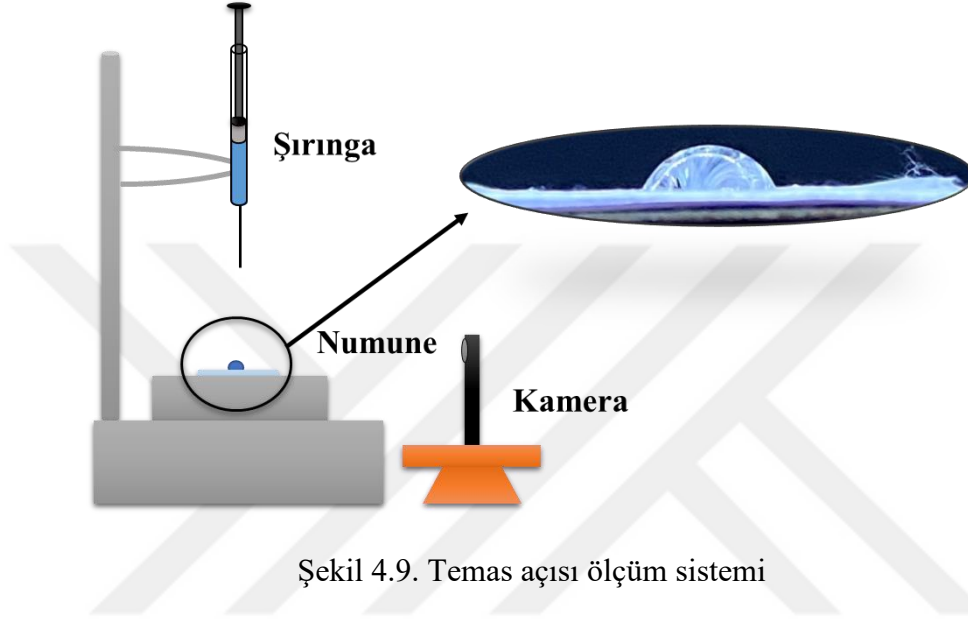
Elektroeğirilmiş liflerin gerilim-gerinim davranışı, mekanik karakterizasyon sistemi (Devotrans, DVT GPU/RD) ile karakterize edilmiş ve gerilme-gerinim grafikleri verilmiştir. Test hızı 50 mm/dk olarak belirlemiş ve numuneler [20 mm x 10 mm (uzunluk x genişlik)] elektroeğirme matından kesilmiştir. Numuneler 0.08-1.80 mm civarında kalınlık değerlerine sahiptir. Üretilen lifler çok hassas olduklarından ve numune hazırlama ve çeneler arasına yerleştirirken kolayca deforme olabildiklerinden, Şekil 4.8'de gösterildiği gibi numunelerin her iki ucuna bantlar yapıştırılmıştır.



Şekil 4.8. Nanolif numunelerinin hazırlanması ve çenelere yerleştirilmesi

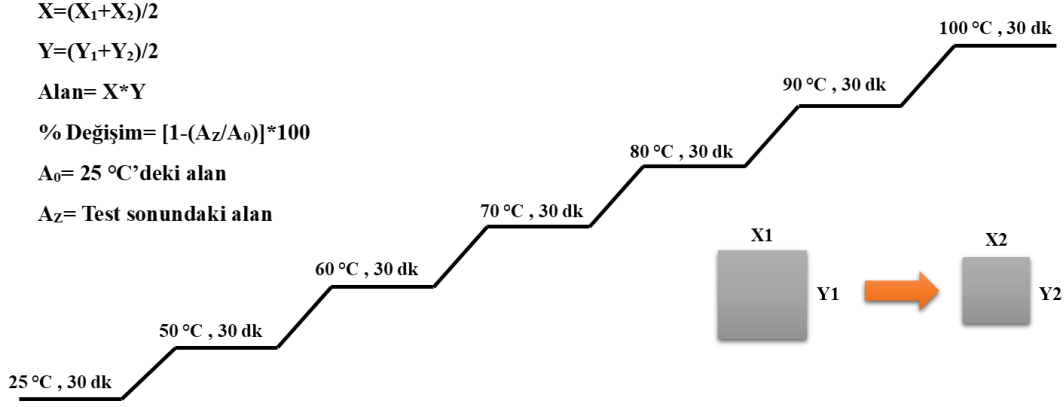
4.3.7. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümleri, bir beyaz kutu içinde bir şırınga, kamera ve sahneden oluşan ev yapımı bir gonyometrik ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Oda koşullarında (23-25 °C) numune üzerine yaklaşık 0,01 ml distile su damlatılmıştır. Damlacık numune ile temas ettiğinde en az 3 resim çekilmiştir. Örneklerin damlacık ile temas açıları Image J yazılımı kullanılarak belirlenmiş ve ortalama değerler hesaplanmıştır.



4.3.8. Termal Boyutsal Kararlılık Analizi

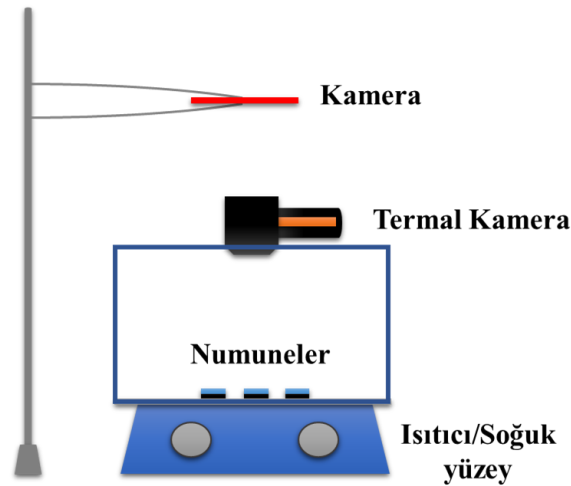
Nanoliflerin termal boyutsal kararlılık üzerindeki etkilerini gözlemlemek için numuneler 20 mm x 20 mm (uzunluk x genişlik) olarak kesilmiş ve 25 °C'de 30 dakika etüvde (WISD PRECISE VACUUM OVEN WOV-20) tutulmuştur. Numune fırından çıkarılıp soğutulduktan sonra boyutları ölçülerek değişim yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı numune etüvde 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 °C'de 30 dakika (toplam maruz kalma süresi 210 dakika) tutulmuştur. Termal boyutsal kararlılık % değişimi Şekil 4.10'da gösterildiği gibi hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. Termal boyutsal kararlılık % değişiminin hesaplanması

4.3.9. Renk Performansı

Nanoliflerin renk performansını gözlemlemek için numuneler 3mm x 3mm (uzunluk x genişlik) olarak kesilmiştir. Numuneler ilk önce ortalama 41 °C olan ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklığın artması ile renk değişimi ve sıcaklık değerleri termal kamera (TESTO 875) ile ölçülmüştür. Ardından renk değişim sıcaklıkları kaydedilmiştir. Daha sonra numuneler ortalama 23 °C olan soğuk yüzeye yerleştirilerek işlem tekrarlanmıştır. Sıcaklığın azalması ile renk değişimi ve sıcaklık değerleri termal kamera ile ölçülmüştür. İşlemler gerçekleşirken kamera ile kaydedilerek sıcaklık değişim süreleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.11’de renk performans ölçüm sistemi verilmiştir.



Şekil 4.11. Renk performansı ölçüm sistemi

5. SONUÇLAR

5.1. Çözelti ve Morfolojik Analiz

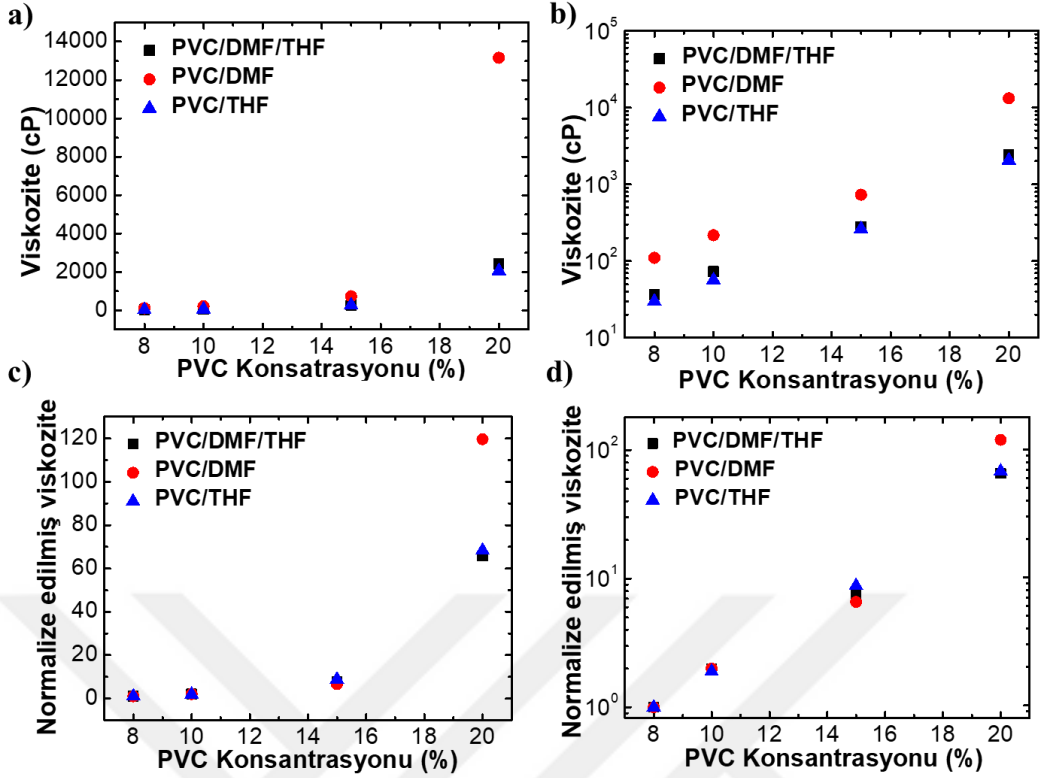
5.1.1. PVC Lifler

Elektroegirme performansı ve lif morfolojisi birçok faktör tarafından belirlenmekte ve viskozite, eğirilebilirlik üzerindeki doğrudan etkisi nedeniyle en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Eğirme çözeltilerinin viskozite değerleri Tablo 5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1. PVC eğirme çözeltilerinin viskozitesi (V) , normalize edilmiş viskozitesi (NV) , iletkenliği (C) ve lif oluşumu

Numune Kodu	Viskozite (cP)	Normalize edilmiş vizkosite (cP/cP)	İletkenlik (ms/cm)	Lif oluşumu
A1	36,67	1	1,7	Yok
A2	73,33	2	2,4	Lif+Parçacık
A3	280	7,6	1,6	Var
A4	2410	65,7	1,9	Var
A5	110	1	9,8	Yok
A6	216,7	2	9,9	Yok
A7	733	6,6	10,0	Yok
A8	13160	120	9,4	Tıkanma
A9	30	1	0	Yok
A10	56,67	1,9	0	Yok
A11	263,3	8,8	0	Lif+Parçacık
A12	2050	68,3	0,1	Var

Tablo 5.1’de, viskozite ve normalize edilmiş viskozite (NV) değerleri, lineer ölçekte ve log10 ölçeğinde polimer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. NV değerleri, çözgen sistemine dayalı olarak her grup için hesaplanmıştır. Viskozitedeki nispi değişimi değerlendirmek için, viskozite değerleri, ağırlıkça %8 PVC içeren eğirme solüsyonunun (η/η_8 ağırlık%) viskozitesine bölünmüştür. Çözeltinin viskozitesi, polimer konsantrasyonu ve çözgen tipi tarafından yönetilmiştir. Konsantrasyon, viskoziteyi temel olarak polimer-polimer etkileşimi ve dolaşıklık oranı ile etkiler. Numunelerimizde, daha yüksek konsantrasyonlarda beklendiği gibi, daha yüksek dolaşıklık oranı nedeniyle artan polimer-polimer etkileşimi, daha önce bildirildiği gibi tüm çözgen sistemleri için daha yüksek viskoziteye yol açmıştır [36].

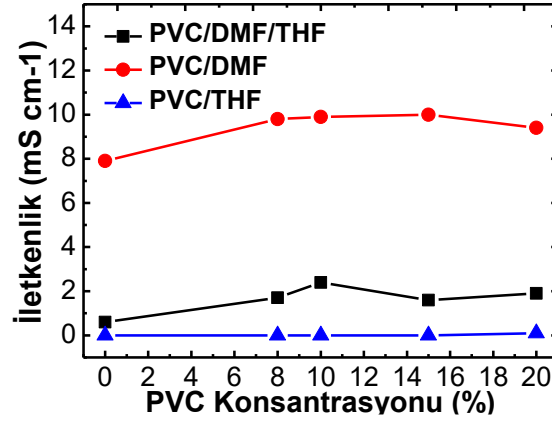


Şekil 5.1. a) Eğirme çözeltilerinin viskozite değerleri b) Eğirme çözeltilerinin log ölçeğinde temsil edilen viskozite değerleri, c) normalize edilmiş viskozite değerleri ve d) eğirme çözeltilerinin log ölçeğinde temsil edilen normalize edilmiş viskozite değerleri

Çözgen sistemlerine bakıldığında aynı polimer konsantrasyonları için viskozite değerleri PVC/DMF > PVC/DMF/THF > PVC/THF olarak verilebilmektedir. DMF bazlı solüsyonlar en yüksek viskoziteyi gösterirken, THF bazlı solüsyonlar en düşük viskoziteyi göstermiştir. Her iki solvent de polar olmasına ve PVC'yi çözebilmesine rağmen, THF'nin DMF'ye kıyasla daha iyi çözünme performansı gösterdiği gözlemlenmiştir. Grause ve arkadaşları tarafından verildiği gibi, aynı koşullar altında THF, PVC'yi tamamen çözerken (iyi çözücü), DMF, yüksek düzeyde şişmeye (oldukça zayıf) yol açmıştır [37]. PVC ve çözücü arasındaki etkileşimin seviyesi, polimer zincirlerinin şişme oranını ve çözeltinin viskozitesini doğrudan etkilediğinden, bu davranış polimer-çözücü etkileşimleriyle ilgili olabilir. Tager ve arkadaşları, daha yüksek çözünürlük performansına sahip çözücülerin (iyi çözücüler) demet yapısının parçalanmasına yol açabileceğini ve bunun konsantre çözeltilerde daha düşük viskozite ile sonuçlanacağını açıklamıştır [6], [38], [39].

Tablo 5.1 ve Şekil 5.2'de verildiği gibi, çözücü sistemi, eğirme çözeltisinin iletkenliği açısından önemli bulunmuştur. DMF/THF, DMF, THF'nin iletkenliği sırasıyla 0.6, 7.9, 0 mS/cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Buna paralel olarak aynı polimer konsantrasyonları için çözeltilerin iletkenlik değerleri PVC/DMF > PVC/DMF/THF > PVC/THF olarak belirlenmiştir. DMF'nin THF'ye

dahil edilmesi, polimer konsantrasyonundan bağımsız olarak iletkenlikte artışa yol açmıştır. Daha önce birçok yazar tarafından bildirildiği gibi, DMF'nin iletkenlik değeri THF'ye göre daha yüksektir ve DMF/polimer sistemleri polielektrolit olarak kabul edilebilir [1], [40]. İki çözücü arasındaki fark temel olarak çözücülerin yapısından, dielektrik sabitinden ve dipol momentinden kaynaklanmaktadır. THF molekülleri arasındaki etkileşim seviyesinin DMF moleküllerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu, çözeltideki yük dağılımını ve polimer-çözücü etkileşimini doğrudan etkilemektedir. Moleküller arasında daha düşük etkileşim olması durumunda, elektro çekim sırasında daha yüksek şarj yoğunluğu sağlayarak avantajlı olabilir. Her iki çözücü de polar olmasına rağmen, DMF ve THF'nin dielektrik sabitleri sırasıyla 36.7 ve 7.6 (25 °C'de) olarak verilmiştir. DMF'nin (3.8 D) dipol moment değerinin THF'ye (1.7 D) göre daha yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir [41]. Ancak, sonuçlarımıza göre iletkenlik ile polimer konsantrasyonu arasında doğrudan bir ilişki yoktur. THF bazlı çözeltiler için iletkenlik neredeyse hiç değişiklik göstermemiştir. DMF ve DMF/THF bazlı çözeltilerde ise iletkenlik, ağırlıkça %10 konsantrasyona kadar artmış, sonra azalmıştır. Daha yüksek polimer konsantrasyonlarında, daha yüksek miktarda çözücünün polimer ile etkileşime girdiği ve sistemin iletkenliğinin azaldığı varsayılmıştır. İletkenliğin ağırlıkça %10 PVC konsantrasyonuna kadar artması çeşitli faktörlerden kaynaklanabilmektedir. Bilindiği gibi çözelti iletkenliği, sistemdeki iyonik türlerin varlığı, çözücü tipi, çözücülerin karışım oranı, katkı maddeleri, safsızlıklar, polimer tipi, polimerin moleküler ağırlığı, polimer konsantrasyonu ve saflığı gibi birçok faktör tarafından belirtilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, numuneler herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmış olup, elde edilen sonuçlar yukarıda belirtilen nedenlerden kaynaklanmış olabilmektedir. İletkenlikteki değişimin kesin sebebinin belirlenebilmesi için sistem bileşenlerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Tuzlar, yüzey aktif maddeler ve dolgu maddeleri katkı maddeleri olarak değerlendirilebilirken; safsızlıklar, polimerin, çözücünün veya katkı maddelerinin üretimi ile ilgili herhangi bir işlem (polimerizasyon, sentez, katalizörler, ayırma, taşıma vb.) kaynaklanabilecek istenmeyen türlerdir [6], [42], [43].



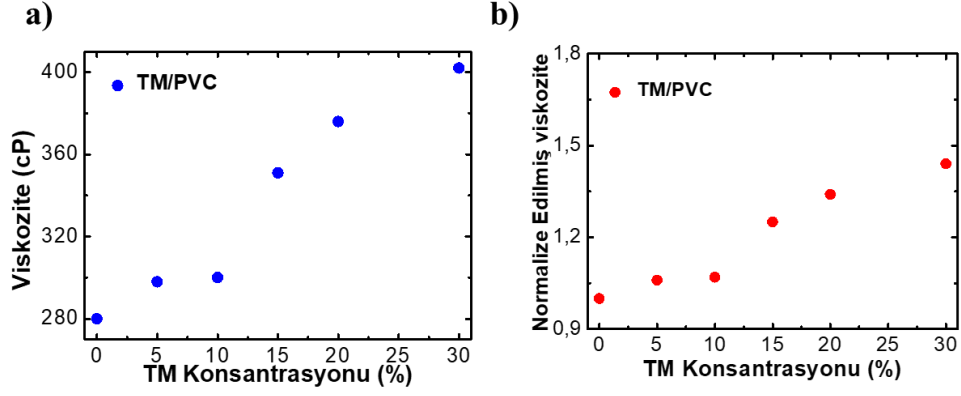
Şekil 5.2. Eğıirme çözeltilerinin iletkenlik değeri

5.1.2. TM/PVC Lifler

Tablo 5.2. TM/PVC eğıirme çözeltilerinin viskozitesi (V) , normalize edilmiş viskozitesi (NV) ve iletkenliği (C)

Numune Kodu	Viskozite (cP)	Normalize edilmiş vizkosite (cP/cP)	İletkenlik (ms/cm)
PVC	280	1	3,9
5TM/PVC	298	1,06	2,8
10TM/PVC	300	1,07	2,3
15TM/PVC	351	1,25	2,1
20TM/PVC	376	1,34	1,8
30TM/PVC	402	1,44	1,7

Tablo 5.2’de TM/PVC liflerinin viskozite ve iletkenlik değeri verilmiştir. TM artışı ile akmaya karşı direncin yani viskozitenin arttığı görülmüştür (Şekil 5.3). PVC liflerinde de incelendiği gibi konsantrasyona bağlı olarak viskozite artmaktadır. İki sonuçta birbiri ile desteklenmektedir. TM ilavesi ile viskozitedeki artış iletkenliği ters orantıda etkilemiş ve konsantrasyona bağlı olarak iletkenlik azalmıştır.

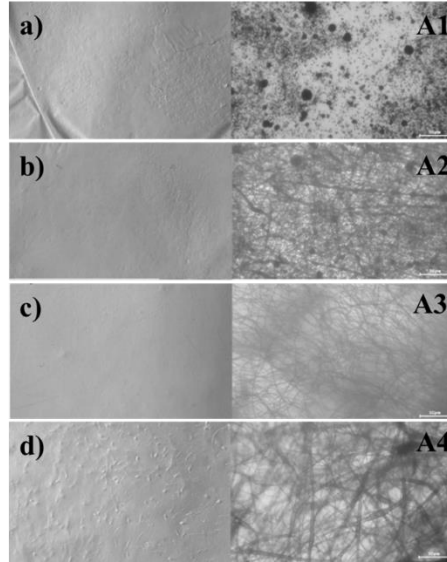


Şekil 5.3. a) TM/PVC eğirme çözeltilerinin viskozite değerleri, b) normalize edilmiş viskozite değerleri

5.2. Morfolojik Analiz

5.2.1. PVC Lifler

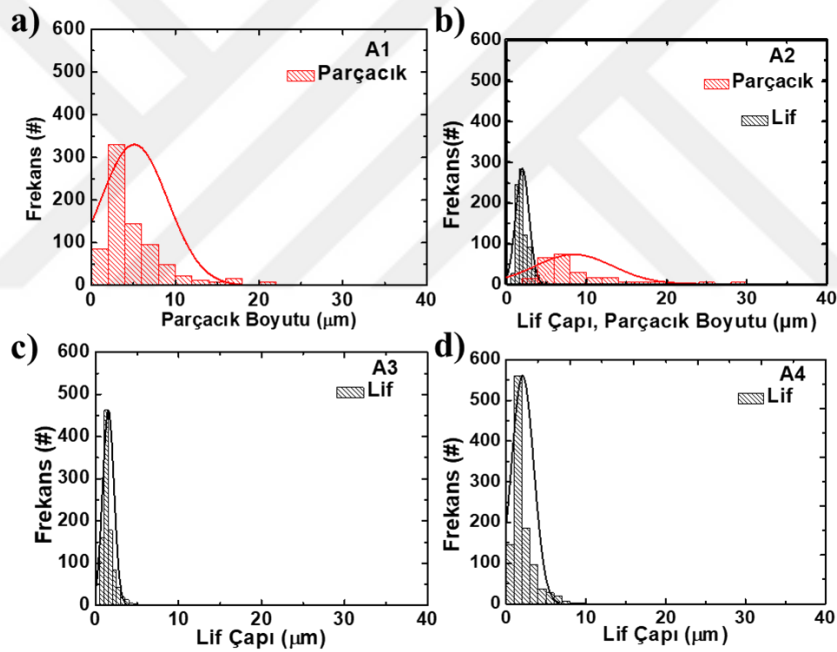
Çözücü tipi ve polimer konsantrasyonunun etkilerini gözlemlemek için numuneler optik mikroskop ile analiz edilmiştir. Image J yazılımı kullanılarak ortalama lif çapı ve parçacık boyutu değerleri belirlenmiş ve karşılık gelen histogramlar çizilmiştir. Dijital, optik mikroskop görüntüleri, lif çapı ve parçacık boyutu dağılım histogramları ve ortalama lif çapı, A1-A4 parçacık boyutu sırasıyla Şekil 5.4-5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.4. a) A1, b) A2, c) A3 ve d) A4'ün dijital ve optik mikroskop görüntüleri

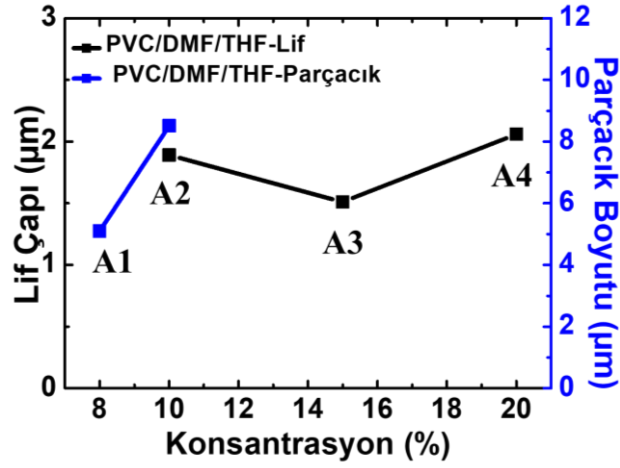
Şekil 5.4-a'dan görülebileceği gibi, DMF/THF çözgen sistemi için ağırlıkça %10, %15 ve %20 PVC konsantrasyonu için lif oluşumu elde edilmiştir. Polimer konsantrasyonunun

arttırılmasıyla, viskozite rejimi muhtemelen yarı seyreltik karışmamış rejimden yarı seyreltik dolaşık rejime kaymıştır. Ağırlıkça %8'de çözeltinin viskozitesi, uygulanan elektrik kuvvetine ve toplayıcı üzerine herhangi bir lif oluşumu olmaksızın püskürtülen çözeltiye direnecek kadar yüksek olmadığını gözlemlenmiştir. Ortalama parçacık boyutu $5.10\ \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %10'da hem lif hem de parçacık morfolojisi gözlemlenmiştir (Şekil 5.5-b). Ortalama parçacık boyutu ve lif çapı değerleri sırasıyla $8.51\ \mu\text{m}$ ve $1.89\ \mu\text{m}$ 'dir. Ağırlıkça %15 ve %20 PVC içeren çözeltiler için lif morfolojisi gözlenmiştir. Çap dağılım histogramlarından da anlaşılabacağı üzere (Şekil 5.6), A4 biraz daha yüksek iletkenliğe sahip olsa da A3, A4'e göre daha homojen lif dağılımına sahiptir. Bilindiği gibi, daha yüksek çözelti iletkenliği genellikle daha iyi eğirme performansına yol açmaktadır [1], [37]. Bizim durumumuzda, çözeltinin viskozitesi muhtemelen iletkenlikten daha baskın bir etki göstermiştir. A4'ün çözelti viskozitesi, A3'ten nispeten yüksektir (8 kat).



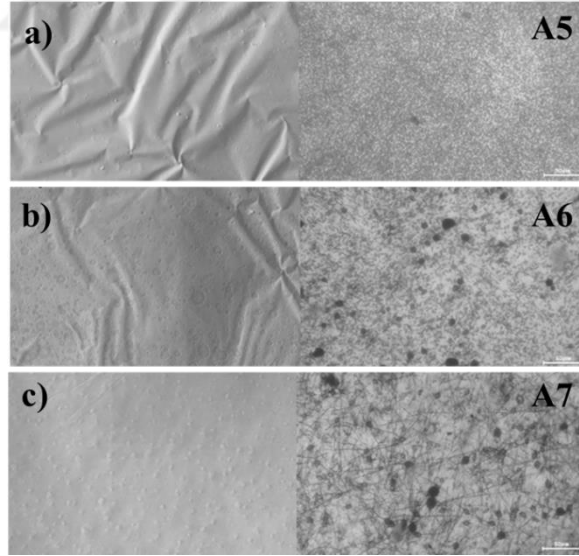
Şekil 5.5. a) A1, b) A2, c) A3 ve d) A4'ün lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları

Viskozitedeki artış lif çapının artmasına neden olmuştur. Ayrıca, bu kadar artış muhtemelen elektroegirme sırasında kararsızlığa neden olmuş ve daha az üniformite ile daha kaba lif dağılımına yol açmıştır (Şekil 5.5-c-d) [36].



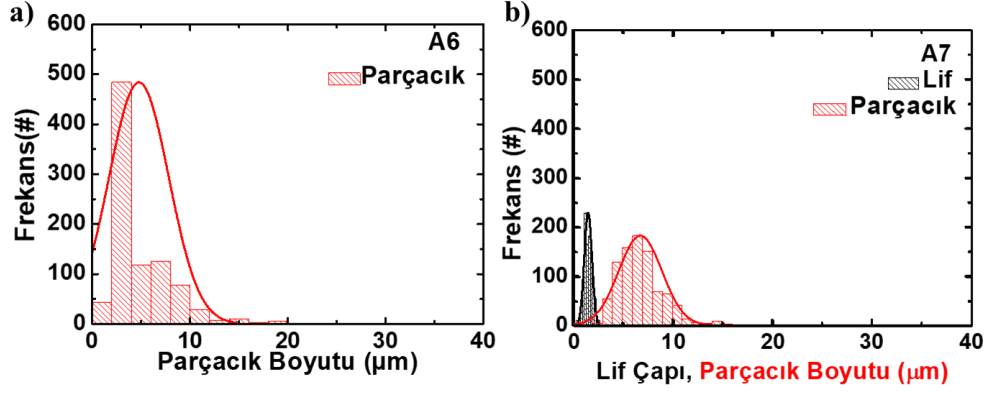
Şekil 5.6. Ortalama lif çapı ve/veya A1, A2, A3 ve A4 parçacık boyutu

Dijital, optik mikroskop görüntüleri, lif çapı ve parçacık boyutu dağılım histogramları ve ortalama lif çapı, A6-A7 parçacık boyutu sırasıyla Şekil 5.7-5.9'da görülmektedir. A8 çözeltisi eğrilememiştir. Şekil 5.7'den açıkça görüldüğü gibi, polimer konsantrasyonundan bağımsız olarak PVC/DMF çözeltisi için sürekli lif oluşumu elde edilememiştir [36], [44]. Ağırlıkça %8 PVC/DMF solüsyonu için parçacıklar gözlenmiş, ancak çap dağılımı, ekstra küçük boyutundan dolayı optik mikroskopumuz tarafından belirlenememiştir.

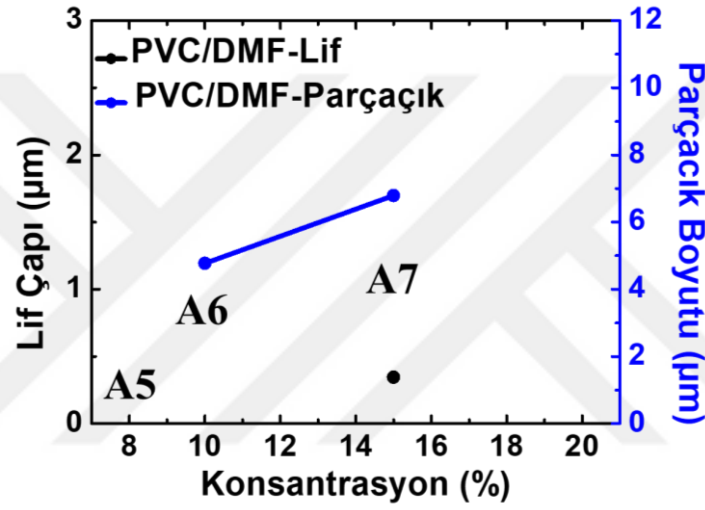


Şekil 5.7. a) A5, b) A6, c) A7'nin dijital ve optik mikroskop görüntüleri

A5 ve A6 numuneleri parçacıklarla dolu olduğu ve A5'in parçacık boyutu A6'dan nispeten daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Viskozite, eğirme parçacık/lif karışımı için iyi görünmesine rağmen ağırlıkça %15 PVC/DMF için elde edilmiştir.

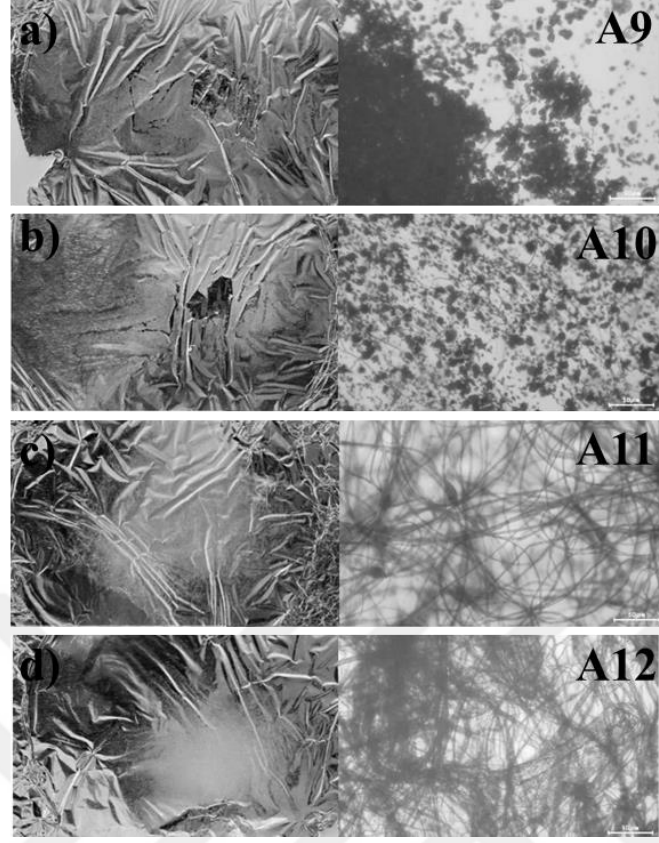


Şekil 5.8. a) A6 ve b) A7'nin lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları

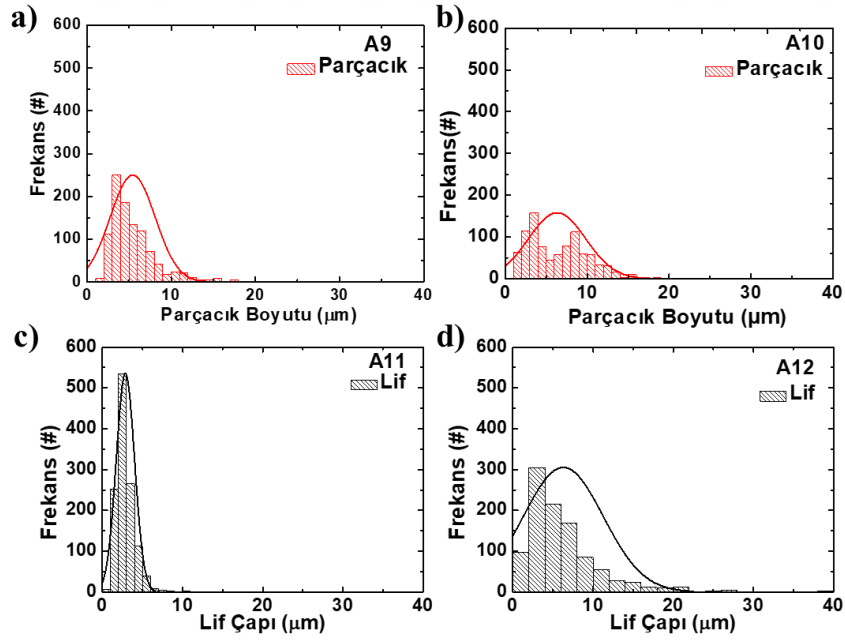


Şekil 5.9. A6 ve A7'nin ortalama lif çapı ve/veya parçacık boyutu

Eğirme işlemi yüksek viskozite nedeniyle ağırlıkça %20'de gerçekleştirilememiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, PVC-DMF etkileşimi daha yüksek çözelti viskozitesine yol açmıştır. Bu nedenle uygulanan voltaj eğirme için yeterince yüksek olmadığından iğnenin tıkanmasına ve eğirmenin gerçekleşmemesine yol açmıştır.



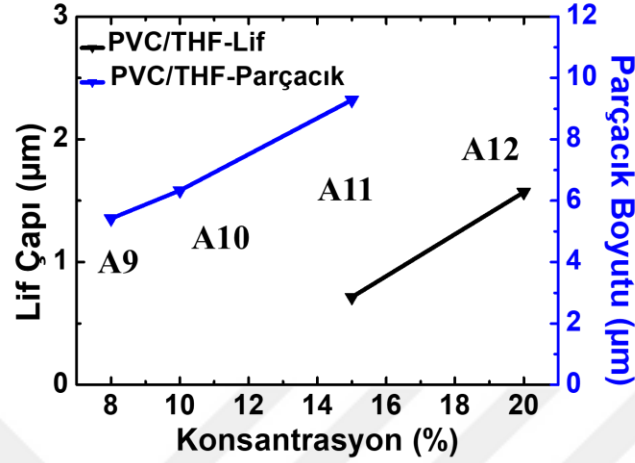
Şekil 5.10. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 5.11. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin lif çapı ve/veya parçacık boyutu dağılımları

A9-A12'nin dijital, optik mikroskop ve SEM görüntüleri, lif çapı ve parçacık boyutu dağılım histogramları ve ortalama lif çapı, parçacık boyutu sırasıyla Şekil 5.10-5.12'de

görülebilmektedir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'den açıkça görüldüğü gibi, muhtemelen düşük çözelti viskozitesi ve iletkenliği nedeniyle ağırlıkça %8 ve %10 PVC konsantrasyonunda sadece parçacık oluşumu elde edilmiştir.



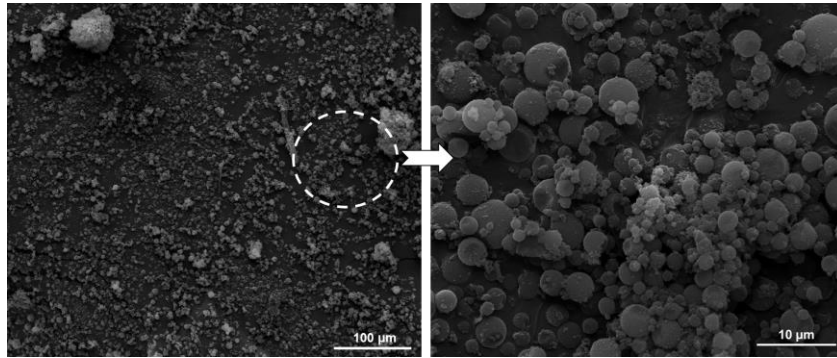
Şekil 5.12. a) A9, b) A10, c) A11 ve d) A12'nin ortalama lif çapı ve parçacık boyutu

Ağırlıkça %15 PVC/THF çözeltisi için hem tanecikler hem de lifler gözlenmiş, ancak iğne tıkanma sorunu sürekli lif üretimini engellemiştir. Ağırlıkça %20 PVC/THF çözeltisi için lif oluşumu sağlanmış, ancak iğne sürekli tıkanmış ve lif elde etmek zor olmuştur. Buna muhtemelen THF'nin daha düşük kaynaması neden olmuştur. THF 65 °C civarında kaynama noktasına sahipken, DMF 150 °C civarındadır [45].

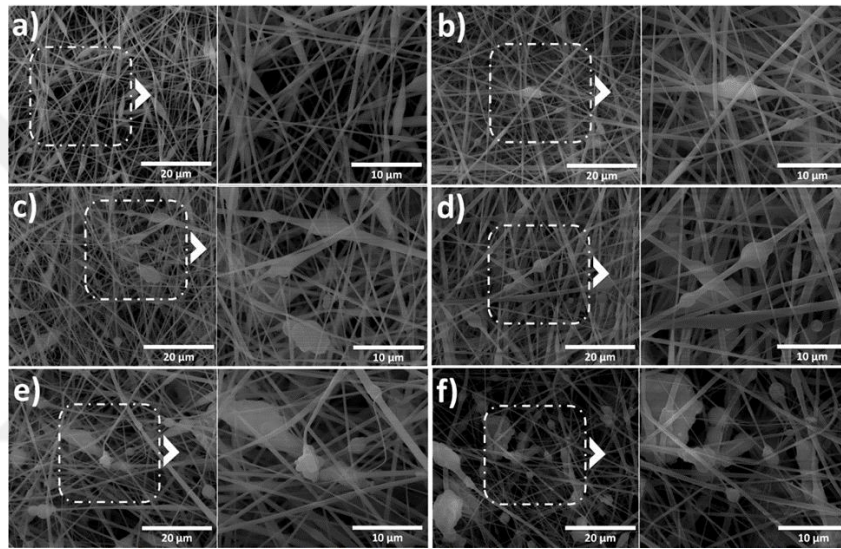
Yapılan çalışma sonunda optimum polimer konsantrasyonu ve eğime koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir [6].

- %15 PVC 1:1 THF: DMF,
- Eğirme koşulları: 0,2 ml/h, 15 kV, 15 cm

5.2.2. TM/PVC Lifler



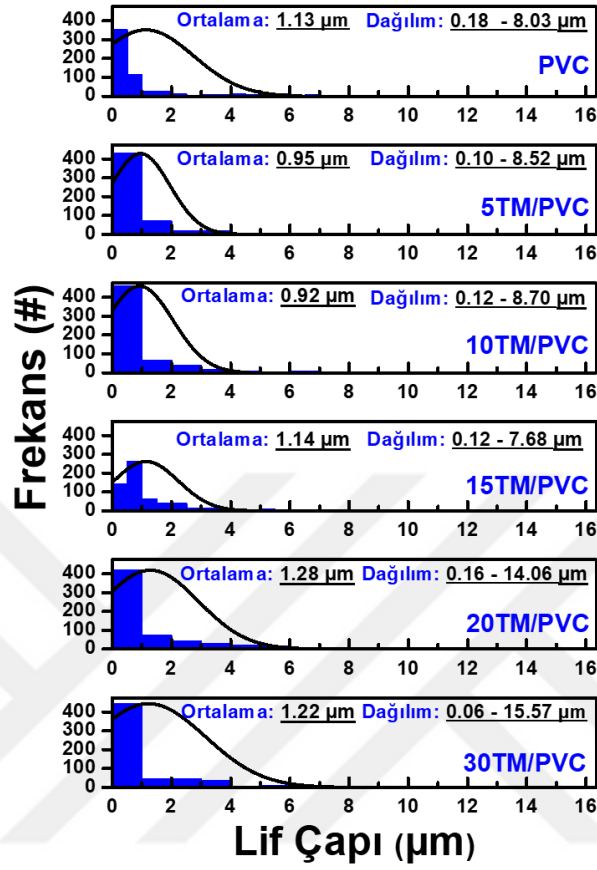
Şekil 5.13. Termokromik malzeme SEM görüntüsü



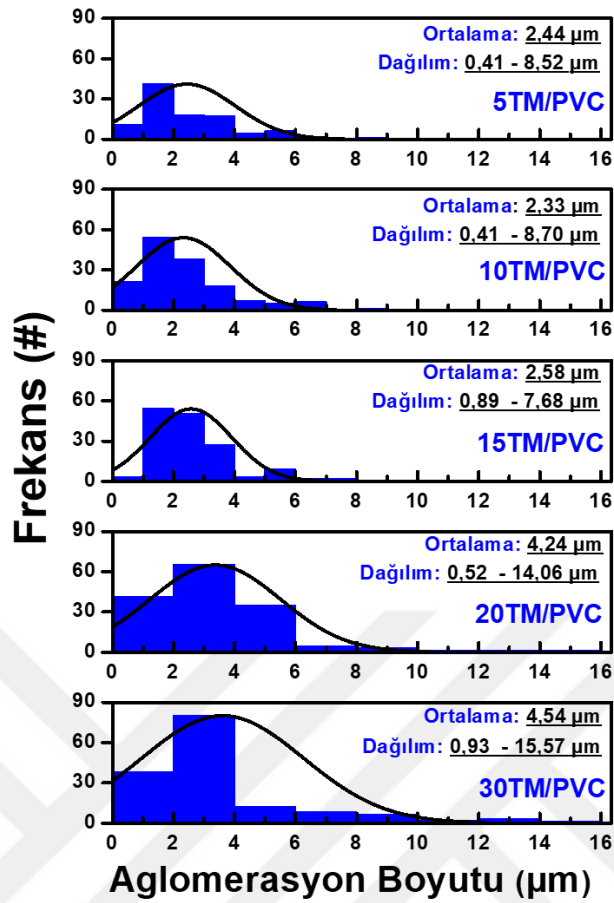
Şekil 5.14. SEM görüntüleri a) PVC, b) 5TM/PVC, c) 10TM/PVC, d) 15TM/PVC, e) 20TM/PVC ve f) 30TM/PVC

Hazırlanan numuneler, TM, PVC lif oluşumunu ve TM/PVC oranının lif morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemek için SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 5.13’de görüldüğü gibi TM küresel yapıda ve kendi içinde daha küçük yapılarda pigmentlerden oluşmaktadır. Aynı zamanda pigmentlerin dağılımına göre aglomeratlar oluşturmaktadır. Şekil 5.14’de farklı büyütmelerde (5 ve 10 kX) elektroğrılmış lifler gösterilmektedir. Düşük büyütme oranlı görüntülerde daha geniş alanlar gözlendiği için, önce düşük büyütme oranlı görüntüler TM dağılımının homojenliği açısından incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça partikül dağılımının arttığı görüntülerden açıkça görülmektedir. Aynı alanlar daha yüksek büyütmelerde görüntülenmiş ve sonuç doğrulanmıştır. Ortalama lif çapı ve agregasyon boyutları, Image J yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Ortalama lif çap dağılımı histogramı Şekil 5.15’de verilmiştir. PVC liflerinin

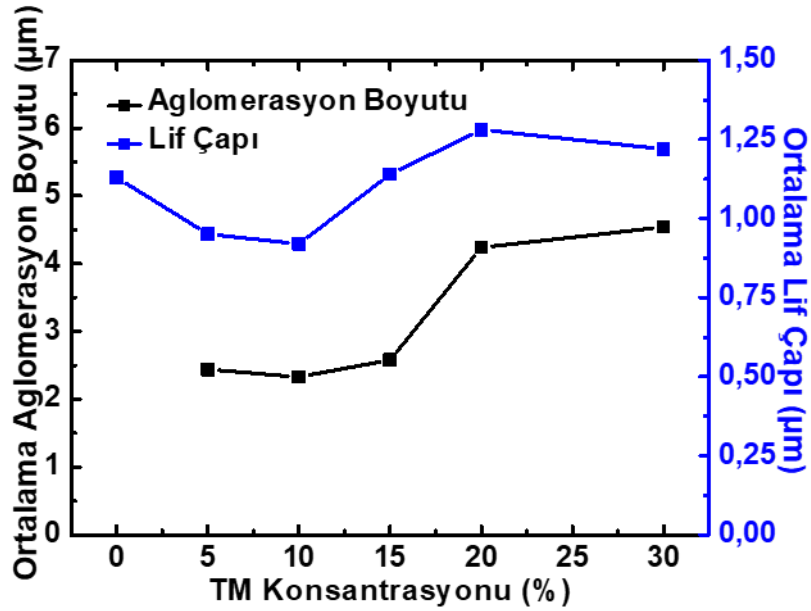
ortalama çap değeri 1,13 μm iken 5,10, 15, 20 ve 30 TM/PVC sırasıyla 0,95, 0,92, 1,14, 1,28 ve 1,22 μm değerlerine sahiptir.



Şekil 5.15. Numunelerin lif çapı dağılım histogramları



Şekil 5.16. Numunelerin aglomerasyon boyutu dağılım histogramları

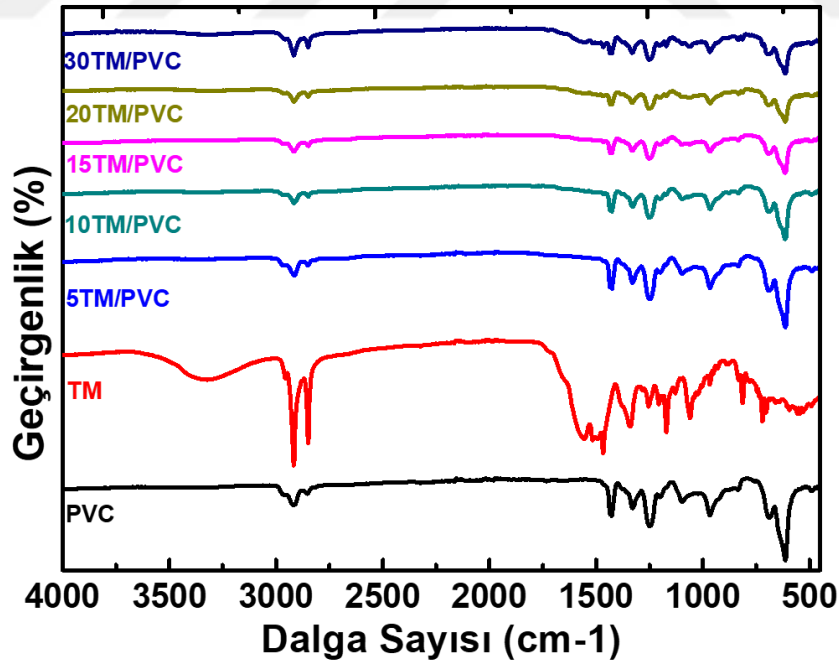


Şekil 5.17. TM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ortalama aglomerasyon boyutu ve lif çapı

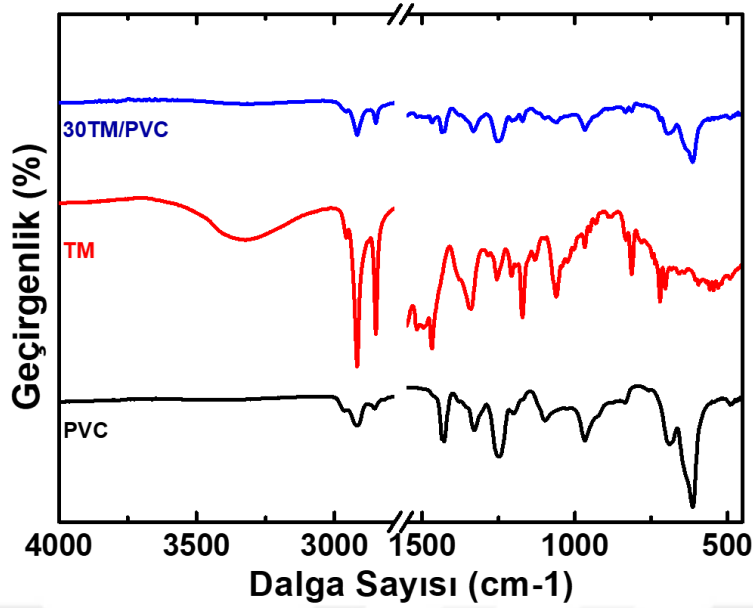
Genel olarak, TM ilavesi lif çaplarında değişiklik göstermiştir. Ortalama aglomerasyon boyut dağılımı histogramı Şekil.5.16'da, aglomerasyon ve TM konsantrasyonuna bağlı lif çapı dağılım grafiği ise Şekil 5.17'de gösterilmiştir. aplar için verilen değerler aglomerasyon boyutları için geçerlidir. Aynı değişimin aglomerasyonu da etkilediği görölmektedir. Son olarak, Şekil 5.17'de göröldüğü gibi, çaptaki artış ve azalma aglomerasyon boyutuna bağlı olarak değişmektedir. TM konsantrasyonun artması ile lif çapındaki azalmanın sebebinin aglomerat boyutundaki artıştan kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu gözlem TM'nin kendi içinde bile aglomerat oluşturmasını desteklemektedir.

5.2. FTIR Analizi

Şekil 5.18'de göröldüğü gibi tüm numuneler için FTIR ölçümleri yapılmış ve spektrumları gösterilmiştir. Spektruma karşılık gelen pikler Tablo 5.3'de gösterilmektedir. Tüm numunelerin hemen hemen aynı spektruma sahip olduğu görölmüştür. Tüm numuneler $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de –CH pikini göstermektedir. Ayrıca $2848-2853\text{ cm}^{-1}$ arasında H-Cl bağlanması, $1330-1340\text{ cm}^{-1}$ arasında CH deformasyon modu, 1171 ve 1248 cm^{-1} arasında salınım modu ve C-Cl değerine karşılık gelen titreşim gözlemlenmiştir. $690-730\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir gerilim bağı gözlemlendi [46], [47]. Bu piklerin dışında TM'de $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir N-H pik gözlemlenmiştir [48].

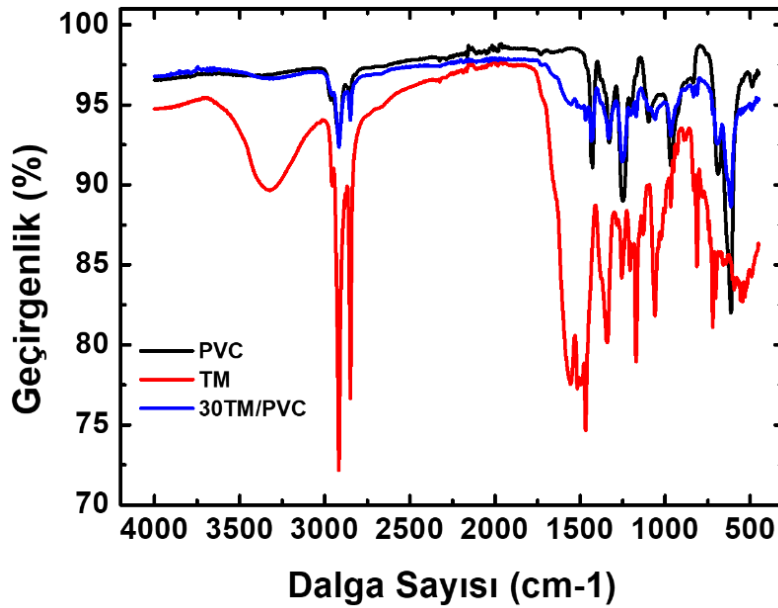


Şekil 5.18. Numunelerin FTIR spektrumları



Şekil 5.19. PVC, TM ve 30 TM/PVC nanolifin FTIR spektrumu

Şekil 5.19’da daha net görüldüğü gibi TM’de 2750-3000 cm^{-1} ’de bulunan piklerin yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi TM’nin yapısında PVC’ye göre daha fazla H-Cl ve -CH bulundurmasından kaynaklanmaktadır. TM konsantrasyonu arttıkça 3323, 2750-3000 ve 1750-500 cm^{-1} ’de, bulunan piklerde, Şekil 5.20’de verildiği gibi özellikle %30TM konsantrasyonunda TM’nin piklerine benzer bir davranış göstermiştir. Ayrıca SEM sonuçlarında da birim alandaki TM miktarının artması bu davranışı desteklemektedir.



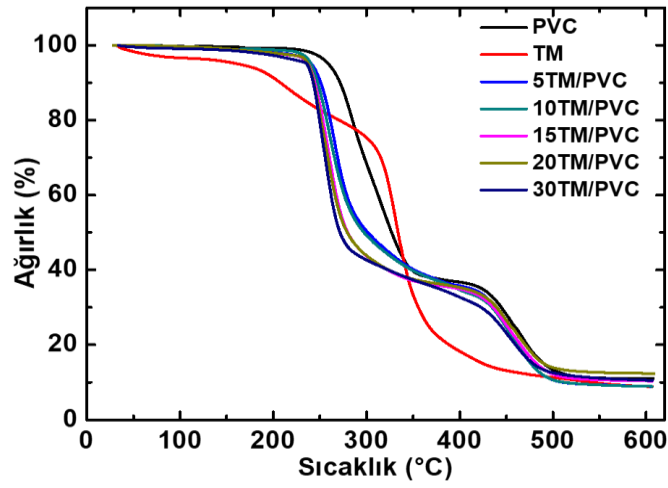
Şekil 5.20. PVC, TM ve 30 TM/PVC nanolifin FTIR spektrumu

Tablo 5.3. PVC ve TM için FTIR pikleri

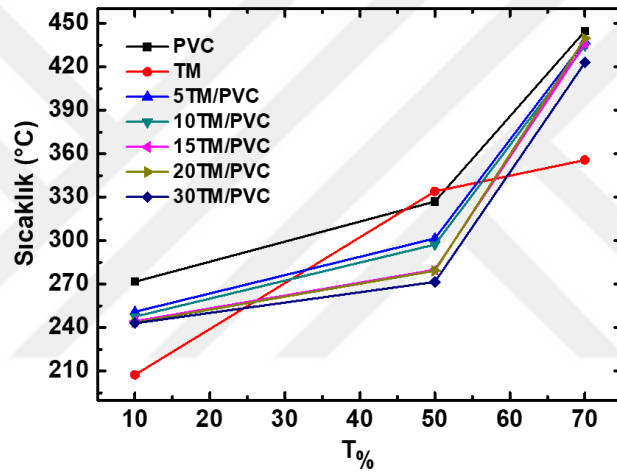
Fonksiyonel Grup	PVC (cm ⁻¹)	TM (cm ⁻¹)	Referans
N-H	-	3323	[48]
C-H	2964-2917	2956-2917	[47]
H-Cl	2853	2848	[49]
CH ₂ -Cl açısıl deformasyon	1426	1467	[47]
CH ₂ deformasyon u	1329	1339	[46]
CH rocking	1248	1171	[46]
C-C esnek bağları	1097	1060	[50]
trans CH	967	815	[51]
C-Cl	698	721	[47]
cis CH	614	530-550	[46]

5.3. TGA Analizi

PVC, TM ve TM/PVC nanoliflerinin termal davranışını incelemek için TGA analizi yapıldı. Şekil 5.20'de 25 ila 650 °C'ye karşılık gelen PVC, TM ve TM/PVC liflerinin TGA eğrilerini gösterilmektedir. Tüm numuneler arasında PVC en yüksek ısıl kararlılığı göstermektedir. Şekil 5.21'de TM konsantrasyonu arttıkça termal kararlılığın azaldığı görülmektedir. Şekil 5.22'de konsantrasyon arttıkça % bozunmanın azaldığı görülmektedir. Tablo 5.4'de numunelerin %10, 50 ve %70 ağırlık kaybı, maksimum bozunma sıcaklığı ve bu sıcaklıkta % ağırlık kaybı verilmiştir. TM, PVC'den daha düşük ısıl dirence sahiptir. TM'nin PVC'ye eklenmesi sonucunda ısıl kararlılığın azalması beklenmektedir. Maksimum ayrışma sıcaklıklarındaki konsantrasyona bağlı azalma, beklenen sonuçları gösterir.



Şekil 5.21. TGA grafiği



Şekil 5.22. T% bozunma

Tablo 5.4. PVC, TM ve TM/PVC nanoliflerinin termal bozunma davranışı

Numune Kodları	T10% (°C)	T50% (°C)	T70% (°C)	Tmax degradasyon (°C)	Tmax kütle kaybı (%)
PVC	271.7	327.1	444.7	285.2/469.4	20.1/78.8
TM	207.5	334.0	355.7	332.7	48.2
5TM/PVC	251.0	301.6	437.9	267.2/449.4	27.6/74.7
10TM/PVC	247.6	297.4	434.7	262.0/456.8	25.6/77.9
15TM/PVC	244.5	279.9	436.0	261.8/453.8	32.0/76.0
20TM/PVC	243.5	279.3	439.7	259.3/461.6	30.9/77.1
30TM/PVC	243.0	271.6	423.0	250.3/460.8	21.1/80.2

5.4. Mekanik Analiz

Tüm numunelerin kopma dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül gibi mekanik davranışları Tablo 5.5’de verilmiştir. TM ilavesi mekanik performansın azalmasına yol açmış, diğer bir deyişle TM ilavesiyle liflerin yük taşıma kapasitesi azalmıştır. PVC nanolifleri 0.88 MPa değerine sahipken, ağırlıkça %5, 10, 15,20 ve 30 TM dolgulu nanokompozit lifler sırasıyla 0,87 0,75, 0,71, 0,42 ve 0,26 MPa kopma mukavemeti değerleri göstermiştir. Bu muhtemelen TM dolgulu nanofiberlerin morfolojisinden kaynaklanmaktadır. SEM ve FTIR sonuçlarına paralel olarak, bazı TM’nin küre şeklindeki morfolojisi silindirik geometride olan lifler geometrisinde çıkıntı olarak görülmektedir. Bu yüzden uygulanan kuvvet karşısında bu bölgeler zayıf noktalar oluşturmuştur. Bu bölgeler, lif eksenine boyunca homojen yük aktarımını engellediğinden ve uygulanan kuvvetin altında zayıf noktalara dönüştüğünden liflerin daha düşük kuvvet altında kopmasına ve düşük mekanik özellikler sergilemesine sebep olmuştur. Ayrıca morfolojiye ek olarak konsantrasyonun artması ile, TM aglomeratlarının artması da çekme mukavemetindeki azalmanın diğer nedeni olarak değerlendirilmiştir. TM ve aglomeratların artması ile polimer makromolekülleri arasındaki etkileşim azalmaktadır. TM-PVC ara yüzey özelliklerinin iyi olmaması sebebiyle hem kopma dayanımı hem de elastik modül değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.

Tablo 5.5. Liflerin mekanik davranışları

Numune Kodları	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Standart Sapma	Kopmadaki Uzama (%)	Standart Sapma	Elastik Modül (Mpa)	Standart Sapma
PVC	0.88	0.23	26.84	7.16	7.89	0.63
5TM/PVC	0.87	0.09	47.08	9.53	7.71	5.13
10TM/PVC	0.75	0.10	46.09	5.28	3.34	1.73
15TM/PVC	0.71	0.05	41.62	11.16	5.57	3.97
20TM/PVC	0.42	0.10	32.17	14.99	2.19	0.89
30TM/PVC	0.26	0.06	27.24	6.11	3.92	2.40

5.5. Temas Açısı Ölçümü

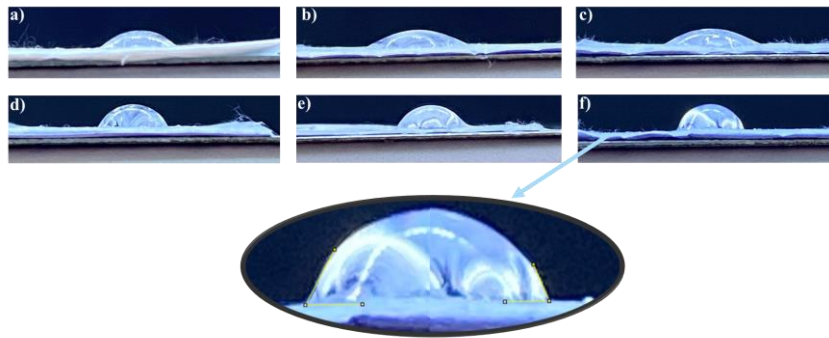
Malzemelerin yüzey özellikleri birçok uygulamada önemli rol almaktadır. Günümüz teknolojisinde çoğu uygulamada, hidrofobik malzemelerin geliştirilmesi dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi PVC hidrofobik özelliğe sahip bir polimerdir [1]. Bu sayede PVC suya dayanıklılık, korozyon direnci ve kolay temizliği sayesinde inşaat sektöründe oldukça tercih edilmektedir. Temas açısı ölçümü sayesinde PVC polimerine TM ilave edildiğinde hidrofobik özelliği incelenmiştir. Şekil. 5.23’de numunelerin temas açısı ölçümü verilmiştir. Tablo 5.6’de verildiği gibi temas açısı TM oranı arttıkça artmıştır. Temas açısı değerleri PVC, 5TM/PVC,

10TM/PVC, 15TM/PVC, 20TM/PVC ve 30TM/PVC için sırasıyla 41,93°, 31,12°, 34,52°, 45,05°, 50,07° ve 68,86° olarak verilmiştir. PVC'ye oranla 5TM/PVC ve 10TM/PVC liflerinin temas açısını daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Artışın 15TM/PVC ile başladığı gözlemlenmiştir. Artışın ardından konsantrasyon arttıkça temas açısı ve hidrofobiklik özelliği artmıştır. TM'nin birim alandaki konsantrasyonunun artması ile, malzemenin yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve buna bağlı olarak daha hidrofobik bir davranış gösterdiği düşünülmektedir.

Rivero ve arkadaşları çalışmalarında nanoliflerin içindeki partikül sayısının artmasının yüzey pürüzlülüğünü ve su ile yüzey arasındaki temas açısının arttığını gözlemlemişlerdir [2]. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi bu dönüşümün %15 TM konsantrasyonunda ulaşılmasının sebebi yüzey morfolojisidir.

Tablo 5.6. PVC ve TM/PVC ortalama temas açısı değerleri

Numune Kodları	Ortalama Temas Açısı (°)
PVC	41,93
5TM/PVC	31,12
10TM/PVC	34,52
15TM/PVC	45,02
20TM/PVC	50,57
30TM/PVC	68,86



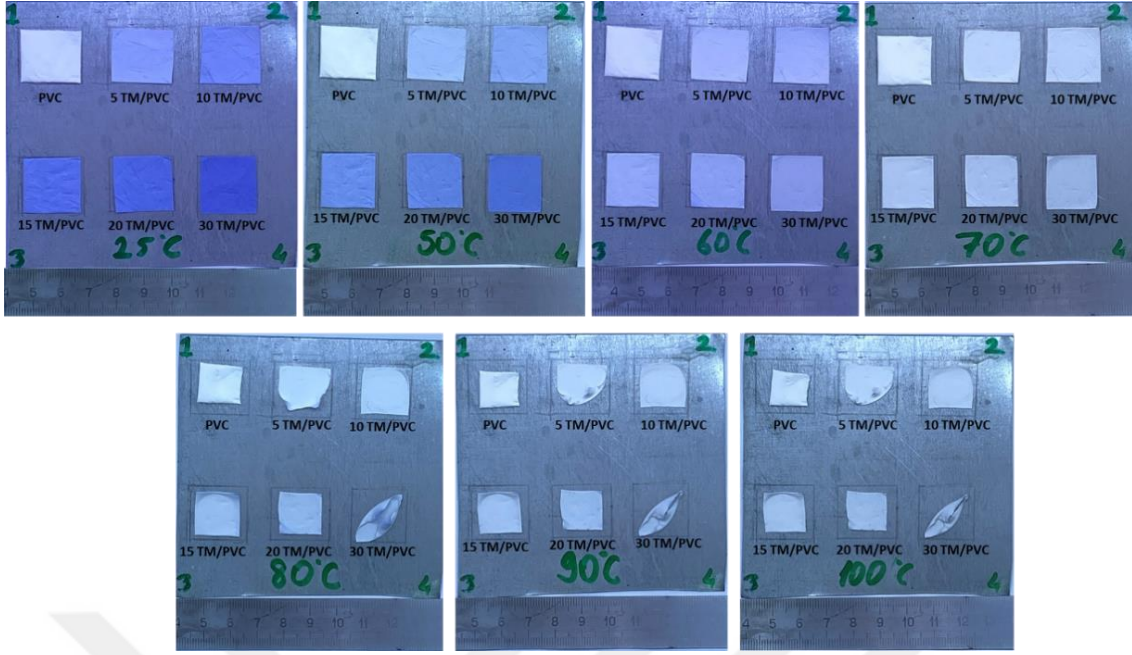
Şekil 5.23. Numunelerin temas açısı ölçümü

5.6. Boyutsal Kararlılık Analizi

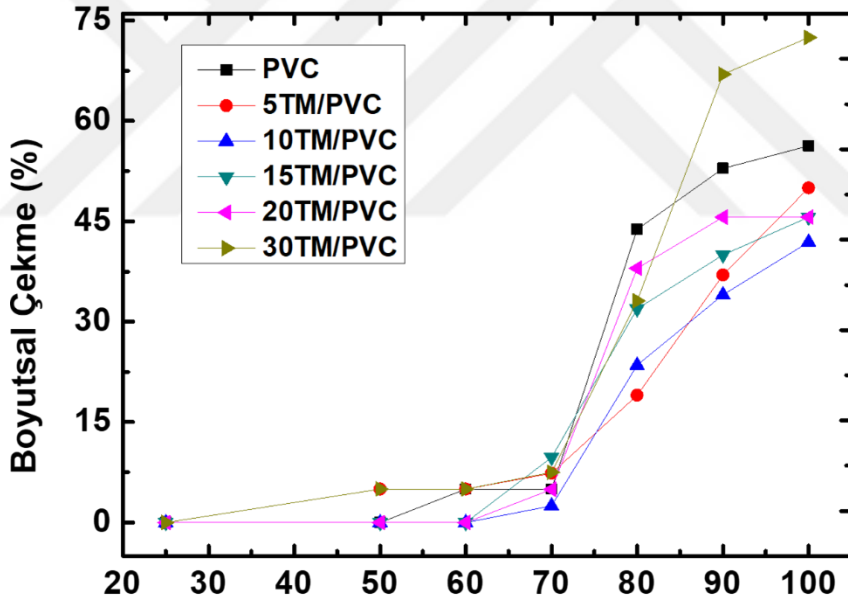
PVC'ye TM ilavesinin termal boyutsal kararlılık açısından incelenmesi için numuneler sıcaklığı 25 °C'den 100 °C'ye kadar arttırılan bir etüvde tutulmuştur. Alandaki % boyutsal değişimi Tablo 5.7'da verilmiştir. Sıcaklığa bağlı numunelerin görüntüleri de Şekil 5.24'de verilmiştir. 30TM/PVC numunesi en düşük termal boyutsal kararlılığı göstermiş ve numunenin köşelerinde yüksek oranda büzülme meydana gelmiştir. TGA sonuçlarında da görüldüğü gibi TM, PVC'den daha düşük ısı dirence sahiptir. Şekil 5.25'de görüldüğü gibi 5TM/PVC ve 30TM/PVC numunesi 70°C'den 100 °C'ye artışta maksimum büzölmeye sahiptir. Şekil 5.24'de gibi maksimum oranda TM ilavesi termal boyutsal kararlılığı oldukça düşürmüştür. Termal boyutsal kararlılıkta en stabil 10TM/PVC numunesi olmuştur. Tüm numuneler 70 °C' ye kadar neredeyse stabil kalmıştır. 70 °C'den sonra en az bozulan 10TM/PVC kararlılığını korumayı 100 °C'de başarmıştır. Daha az ya da daha fazla oranda TM ilave edildiğinde kararlılıkta düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 5.7. PVC ve TM/PVC numunelerinin boyutsal değişimi (%)

Numune Kodları	25 °C (%)	50 °C (%)	60 °C (%)	70 °C (%)	80 °C (%)	90 °C (%)	100 °C (%)
PVC	0	0	5	5	48,81	52,88	56,25
5TM/PVC	0	5	5	7,38	19	37	50
10TM/PVC	0	0	0	2,5	23,5	34	41,88
15TM/PVC	0	0	0	9,75	31,94	40	45,63
20TM/PVC	0	0	0	4,94	38	45,63	45,63
30TM/PVC	0	5	5	7,5	34,13	66,94	72,44



Şekil 5.24. PVC ve TM/PVC numunelerinin termal boyutsal kararlılık ölçümü



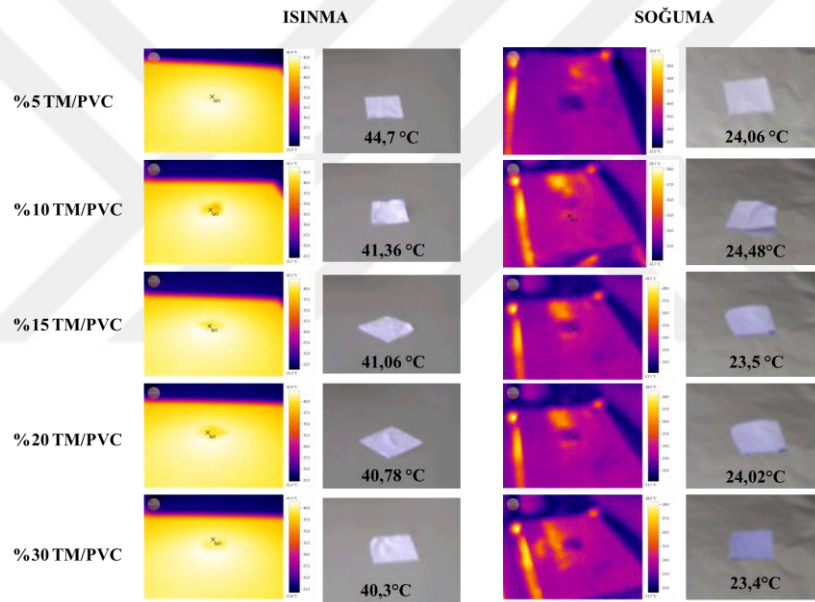
Şekil 5.25. PVC ve TM/PVC numunelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak boyutsal çekme değerleri

5.7. Renk Performansı

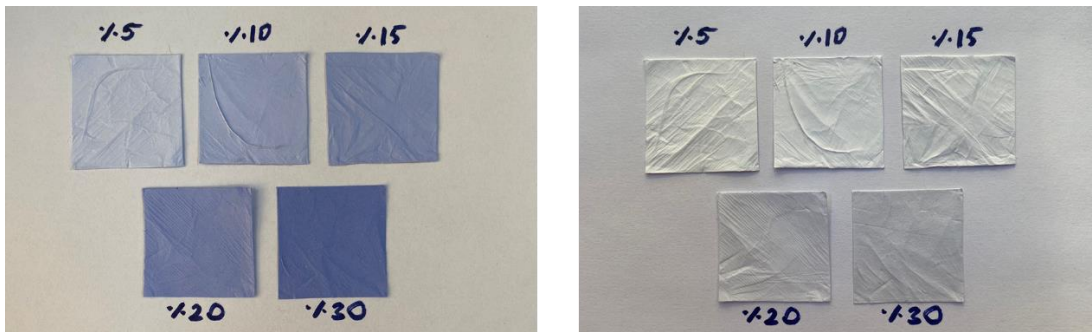
TM yapısı gereği sıcaklık altında renk değiştiren bir malzemedir. Şekil 5.26'da da görüldüğü gibi TM ilavesi ile sıcaklıkta renk değiştirme olayının gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte TM konsantrasyonu arttıkça rengin değiştiği sıcaklıkların değiştiği gözlemlenmiştir. 5TM/PVC'de 44,7 °C'de renk değişimi gözlemlenirken 30 TM/PVC'de 40,3 °C'de renk değişimi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak konsantrasyon arttıkça renk değiştirme sıcaklığı

azalmıştır. Çünkü TM konsantrasyonu arttıkça malzeme içeriğindeki pigment oranı artmış ve transfer edilen ısı oransal olarak pigmentler tarafından daha fazla absorbe edilmiştir. Şekilde numunelerin renk değişimi verilmiştir. Bu kısımda da yüksek konsantrasyonda rengin daha koyu olduğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça düşük sıcaklıkta koyu renk değişimi sağlanmıştır. Soğuma da ısınma gibi bir oran gözlemlenmemiştir. Ancak soğuyan liflerin görüntüsünde yüksek konsantrasyonun daha koyu renkte olduğu gözlemlenmiştir. Aslında bu sonuçta bizlere yüksek konsantrasyonda ısındığında da rengin koyu olmasını beklediğimizi göstermektedir. İki durum birbirini desteklemektedir.

Elde edilen sonuçlara benzer çıktılar, Yan ve arkadaşları çalışmalarında rapor edilmiştir. Çalışmada, termokromik malzemenin konsantrasyonun renk farkına etkisini incelenmiş ve konsantrasyon artışı ile renk değişimindeki farklılığın arttığı gözlemlenmiştir [52].



Şekil 5.26. Numunelerin sıcaklık değişiminin termal kamera görüntüleri ve sıcaklık değerleri



Şekil 5.27. Numunelerin renk değişimi

Ayrıca Şekil 5.27’de görüldüğü gibi, %5-15 TM konsantrasyonunda daha beyaz bir renk elde edilirken, %20 ve 30 TM içeren numunelerde renk dönüşüm sonunda gri bir nüansa sahiptir. Bu durumun TM’nin konsantrasyonun artması ile PVC’nin beyazlığını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.





6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada termokromik malzeme katkılı PVC lifleri üretilmiştir. İlk aşamada PVC liflerinin üretimi ve ikinci aşama ise optimize edilmiş üretim şartlarında termokromik PVC lifleri üretilmiştir. PVC liflerinin üretimi için DMF, THF ve DMF/THF 50/50 karışımları kullanılarak her sistem için ağırlıkça %8, 10, 15 ve %20'lik PVC çözeltileri hazırlandı. Elektroegirme şartları ise, uygulanan voltaj 15 kV, toplayıcı kolektör mesafesi 15 cm ve besleme hız 0.2 ml/h'dir. Çalışma sonucuna göre;

- PVC/DMF: Yüksek iletkenlik ve viskoziteye sahip, ancak sadece parçacık oluşumu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %15 PVC'de lif ve parçacık karışımı oluşmuş, %20 PVC'de ise yüksek viskozite nedeniyle jet oluşumu sağlanamamıştır.
- PVC/THF: Diğer çözeltilerle kıyaslandığında en düşük iletkenlik ve en düşük viskoziteyi göstermiştir. %8 ve %10 PVC konsantrasyonunda sadece parçacık gözlemlenmiştir. %15 PVC konsantrasyonunda hem lif hem parçacık oluşumu gözlemlenmiş, %20 PVC konsantrasyonunda lif oluşumu sağlanmış ama yüksek viskozite nedeniyle iğnede tıkanıklık yaşanmıştır. Egirme de süreklilik sağlanamamıştır.
- PVC/DMF/THF: %8 PVC konsantrasyonunda sadece parçacık elde edilmiştir. %10 PVC konsantrasyonunda lif ve parçacık üretilmiştir. Diğer çözeltilere ve konsantrasyonlara kıyasla ağırlıkça %15 PVC lifleri homojen ve sürekli bir şekilde üretilmiştir. %20 PVC konsantrasyonu ile de lifler elde edilmiştir fakat düzgünlüğü ve homojenliği %15 PVC konsantrasyonu kadar iyi olmadığı için dikkate alınmamıştır.

Bu sonuçlar, ağırlıkça %15 PVC ve DMF/THF 50/50 kombinasyonunun homojen PVC liflerinin oluşumu için uygun olduğunu göstermektedir.

İkinci aşamada PVC, DMF/THF 50/50 çözeltisine %5, 10, 15,20 ve 30 TM ilave edilerek, TM çözeltileri elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiler uygulanan voltaj 15 kV, toplayıcı kolektör mesafesi 15 cm ve besleme hız 1.0 ml/h olacak şekilde elektroegirme yöntemi ile eğrilmiştir. Oluşan lifler incelendiğinde, TM ilavesinin lif çapına ve aglomerasyona etki ettiği gözlemlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça, aglomerat boyutu artarken lif çapı azalmıştır. Liflerin çaplarındaki düşüş mekanik performansı da etkilemiştir. Aglomeratların artması ile polimer makromolekülleri arasındaki etkileşim azalmaktadır. Bu durum ara yüzey özelliklerini etkilediği için mekanik performansta düşüş gözlemlenmiştir. FTIR analizinde konsantrasyon artışına bağlı olarak 2750-3000 cm⁻¹'de bulunan piklerin yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir.

Çünkü TM yapısında daha fazla H-Cl ve -CH bulundurmaktadır. TM yapısı gereği daha düşük ısı dirence sahiptir. Bu özellikte onun ısı kararlılığını PVC'ye göre daha düşük kılmaktadır. TM belli bir sıcaklıktan sonra termokromiklik özelliğini kaybetmektedir. TM içeren PVC liflerin bozunma sıcaklığının TM konsantrasyonu arttıkça, azaldığı gözlemlenmiştir. PVC doğası gereği hidrofob özelliğe sahip bir polimerdir. Ancak TM ilavesi ile agregatlar oluşmuş, bu durum da yüzey pürüzlülüğüne yol açmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ise %15 TM konsantrasyonundan sonra temas açısının artmasına sebep olmuştur. Boyutsal kararlılık incelendiğinde tüm numuneler 70 °C' ye kadar neredeyse stabil kalmıştır. En stabil kararlılık %10 TM konsantrasyonunda sağlanmıştır. 70 °C'den sonra hem kararlılık hem de termokromiklik özellik bozulmuştur. TM'nin kullanılabileceği maksimum sıcaklığın 70 °C'e olduğu gözlemlenmiştir. TM konsantrasyonu ile renk performansı doğru orantılı olarak değişmiştir. Aynı zamanda renk değiştirme sıcaklığı konsantrasyona bağlı olarak azalmıştır. Sonuç olarak, konsantrasyon arttıkça pigment sayısının artmasına ve transfer edilen ısıda daha hızlı absorbe edildiği gözlemlenmiştir.

Çalışma sayesinde literatürün dışında ve genel PVC üretiminin dışında PVC liflerinin elde edilmesi, ardından TM ilavesi ile termokromik uygulamalarda kullanılabilirliği incelenmiştir. TM ilaveli PVC liflerinin termokromik özellik sağlanarak, son teknoloji uygulamalarında sıcaklık sensörü olarak kullanımına öncülük edebileceği öngörülmüş ve literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] L. Quoc Pham, M. V. Uspenskaya, R. O. Olekhnovich, and R. A. Olvera Bernal, “A Review on Electrospun PVC Nanofibers: Fabrication, Properties, and Application,” *Fibers*, vol. 9, no. 2, p. 12, Feb. 2021.
- [2] P. J. Rivero, Iker Rosagaray, J. P. Fuertes, J. F. Palacio, and R. J. Rodríguez, “Designing Multifunctional Protective PVC Electrospun Fibers with Tunable Properties,” *Polymers*, vol. 12, no. 9, pp. 2086–2086, Sep. 2020.
- [3] S. Patrick, *PVC Compounds and Processing*. Rapra Technology, 2004.
- [4] Uni-Bell Pvc Pipe Association, *Handbook of PVC pipe design and construction*. New York, Ny: Industrial Press, 2012.
- [5] A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, and P. Chen, “Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties,” *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 5, pp. 703–718, May 2010.
- [6] Mukaddes Şevval Çetin, Aybüke Sultan Demirel, Ozan Toprakçı, and Hatice Aylin Karahan Toprakçı, “The Synergic Effects of Electrospinning Solution Properties on Formation of Polyvinyl Chloride (PVC) Fibers,” *Tekstil ve Mühendis*, vol. 29, no. 126, pp. 42–49, Jun. 2022, Accessed: Aug. 06, 2024.
- [7] A. Frenot and I. S. Chronakis, “Polymer nanofibers assembled by electrospinning,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, no. 1, pp. 64–75, Mar. 2003.
- [8] J. Simon and A. Bajpai, “Synthesis of macroazoinitiator by direct polycondensation for block copolymerization of styrene and butadiene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 12, pp. 2922–2933, 2001.
- [9] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, “Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 8, pp. 5298–5415, Mar. 2019.
- [10] Kuk Chol Kim, X. Lin, and C. Li, “Structural design of the electrospun nanofibrous membrane for membrane distillation application: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 55, pp. 82632–82659, Oct. 2022.
- [11] N. Radacsi, F. D. Campos, C. R. I. Chisholm, and K. P. Giapis, “Spontaneous formation of nanoparticles on electrospun nanofibres,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, Nov. 2018.
- [12] Muhammad Qamar Khan, Davood Kharaghani, Ick Soo Kim, and Z. Khatri, “Nanofibers for Medical Textiles,” *Springer eBooks*, pp. 1–17, Sep. 2018.
- [13] Y. Xu, P. Guo, and Ange-Therese Akono, “Novel Wet Electrospinning Inside a Reactive Pre-Ceramic Gel to Yield Advanced Nanofiber-Reinforced Geopolymer Composites,” *Polymers*, vol. 14, no. 19, pp. 3943–3943, Sep. 2022.

- [14] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *Journal of Electrostatics*, vol. 35, no. 2, pp. 151–160, Aug. 1995.
- [15] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, Jul. 2004.
- [16] P. Bamfield, *Chromic Phenomena*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [17] J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [18] Arno Seeboth and Detlef Löttsch, *Thermochromic and Thermotropic Materials*. CRC Press, 2013.
- [19] P. Kiria, G. Hyett, and R. Binions, "Solid State Thermochromic Materials," *Advanced Materials Letters*, vol. 1, no. 2, pp. 86–105, Sep. 2010.
- [20] A. Hakami, S. S. Srinivasan, P. K. Biswas, A. Krishnegowda, S. L. Wallen, and E. K. Stefanakos, "Review on thermochromic materials: development, characterization, and applications," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 19, no. 2, pp. 377–402, Jan. 2022.
- [21] S. Wu *et al.*, "Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings," *Cell Reports Physical Science*, p. 101370, Apr. 2023.
- [22] S. Patel *et al.*, "Wearable electronics for skin wound monitoring and healing," *Soft Science*, vol. 2, no. 2, p. 9, 2022.
- [23] F. Li, Y. Zhao, S. Wang, D. Han, L. Jiang, and Y. Song, "Thermochromic core-shell nanofibers fabricated by melt coaxial electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, no. 1, pp. 269–274, Apr. 2009.
- [24] S. Wang *et al.*, "Reversibly thermochromic and high strength core-shell nanofibers fabricated by melt coaxial electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 21, p. 50465, Jan. 2021.
- [25] I. Malherbe, R. D. Sanderson, and E. Smit, "Reversibly thermochromic micro-fibres by coaxial electrospinning," *Polymer*, vol. 51, no. 22, pp. 5037–5043, Oct. 2010.
- [26] Y. Lu *et al.*, "Functional transparent nanocomposite film with thermochromic and hydrophobic properties fabricated by electrospinning and hot-pressing approach," *Ceramics International*, vol. 44, no. 1, pp. 1013–1018, Jan. 2018.
- [27] J. Mauricio, S. Vaz, G. Emilio, and L. Helena, "Thermochromic and/or photochromic properties of electrospun cellulose acetate microfibers for application as sensors in smart packing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 11, Oct. 2020.
- [28] N. Eslahi, T. Fatemi, M. Varsei, and S. Bazgir, "Electrospinning of Smart Thermochromic Nanofibers as Sensors," *Scientia Iranica*, vol. 0, no. 0, Sep. 2020.

- [29] M. L. de O. Peres, E. T. Wanderley Neto, A. A. A. E. De Queiroz, and A. A. A. de Queiroz, "Intelligent Electrospun Thermochromic Composite Nanofibers for Temperature Measurements," *IEEE Sensors Letters*, vol. 5, no. 3, pp. 1–4, Mar. 2021.
- [30] J. Nguyen *et al.*, "Thermochromic Fibers via Electrospinning," *Polymers*, vol. 12, no. 4, p. 842, Apr. 2020.
- [31] Y. Guan, L. Zhang, D. Wang, J. L. West, and S. Fu, "Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber," *Materials & Design*, vol. 147, pp. 28–34, Jun. 2018.
- [32] Y. Jin, C. Shi, X. Li, Y. Wang, F. Wang, and M. Ge, "Preparation and luminescence studies of thermosensitive PAN luminous fiber based on the heat sensitive rose red TF-R1 thermochromic pigment," *Dyes and Pigments*, vol. 139, pp. 693–700, Apr. 2017.
- [33] Y. Jin, Y. Bai, Y. Zhu, X. Li, and M. Ge, "Thermosensitive luminous fiber based on reversible thermochromic crystal violet lactone pigment," *Dyes and Pigments*, vol. 146, pp. 567–575, Nov. 2017.
- [34] M. Shi, X. Li, Y. Zhu, Z. Pang, Y. Jin, and M. Ge, "Preparation and luminescence performance of thermochromic luminescent fiber based on reversible thermochromic red pigment," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 7, pp. 9074–9086, Mar. 2021.
- [35] M. Shi, B. Lu, X. Li, Y. Jin, and M. Ge, "Thermochromic luminescent fiber based on yellow thermochromic microcapsules: preparation, properties, and potential application areas," *Cellulose*, vol. 28, no. 8, pp. 5005–5018, Apr. 2021.
- [36] H. Hong, Z. C. Tronstad, Y. Yang, and M. D. Green, "Characterization of PVC-soy protein nonwoven mats prepared by electrospinning," *AIChE Journal*, vol. 64, no. 7, pp. 2737–2744, Feb. 2018.
- [37] G. Grause, S. Hirahashi, H. Toyoda, T. Kameda, and T. Yoshioka, "Solubility parameters for determining optimal solvents for separating PVC from PVC-coated PET fibers," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 19, no. 2, pp. 612–622, Dec. 2015.
- [38] W.W. Graessley, *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. Springer, 2014.
- [39] A. A. Tager, V. E. Dreval, M. S. Lutsky, and G. V. Vinogradov, "Rheological behavior of concentrated polystyrene solutions in good and in poor solvents," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 23, no. 1, pp. 181–192, 19683.
- [40] K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. M. La, D. R. Lee, and N. H. Sung, "Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, no. 19, pp. 2259–2268, Aug. 2002.
- [41] G. Wypych, *Databook of Green Solvents*. Elsevier, 2024..

- [42] N. Amariei, L. R. Manea, A. P. Berteau, A. Berteau, and A. Popa, "The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 209, p. 012092, Jun. 2017.
- [43] M. A. Oraby, A. I. Waley, A. I. El-Dewany, E. A. Saad, and Bothaina M. Abd El-Hady, "Electrospinning of Gelatin Functionalized with Silver Nanoparticles for Nanofiber Fabrication," *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, vol. 03, no. 04, pp. 95–105, Jan. 2013.
- [44] E. S. Medeiros, L. H. C. Mattoso, R. D. Offeman, D. F. Wood, and W. J. Orts, "Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 590–599, Jun. 2008.
- [45] I. M. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties*. London; Sydney, Auckland, Arnold, New York, Toronto, 1996.
- [46] S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha, and A. K. Arof, "FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 66, no. 4, pp. 1237–1242, Apr. 2007.
- [47] A.M. Abdelghany, M. S. Meikhaileh, and N. Asker, "Synthesis and structural-biological correlation of PVC/PVAc polymer blends," *Journal of materials research and technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3908–3916, Sep. 2019.
- [48] M. Vukoje, S. Miljanić, J. Hrenović, and M. Rožić, "Thermochromic ink–paper interactions and their role in biodegradation of UV curable prints," *Cellulose*, vol. 25, no. 10, pp. 6121–6138, Aug. 2018.
- [49] J. Wu, T. Chen, X. Luo, D. Han, Z. Wang, and J. Wu, "TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS," *Waste Management*, vol. 34, no. 3, pp. 676–682, Mar. 2014.
- [50] A. M. Abdelghany, G. El-Damrawi, A. G. ElShahawy, and N. M. Altomy, "Structural Investigation of PVC/PS Polymer Blend Doped with Nanosilica from a Renewable Source," *Silicon*, vol. 10, no. 3, pp. 1013–1019, Jul. 2017.
- [51] S. Rajendran and T. Uma, "Effect of ZrO₂ on conductivity of PVC–LiBF₄–DBP polymer electrolytes," *Materials Letters*, vol. 44, no. 3–4, pp. 208–214, Jun. 2000.
- [52] Yan, Y. Chang, and X. Qian, "Effect of Concentration of Thermochromic Ink on Performance of Waterborne Finish Films for the Surface of *Cunninghamia Lanceolata*," *Polymers*, vol. 12, no. 3, p. 552, Mar. 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Afyonkarahisar’da tamamladı. 2016 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2021 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Lisanstan mezun olduktan hemen sonra Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. 2023 yılında POLİTEM PLASTİK ve TEKSTİL PAZ. SAN. DIŞ TİC. A.Ş.’ de Ar-Ge mühendisi olarak çalışmaya başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Mukaddes Şevval Çetin, Aybüke Sultan Demirel, Ozan Toprakçı, and Hatice Aylin Karahan Toprakçı, “The Synergic Effects of Electrospinning Solution Properties on Formation of Polyvinyl Chloride (PVC) Fibers,” *Tekstil ve Mühendis*, vol. 29, no. 126, pp. 42–49, Jun. 2022, Accessed: Aug. 06, 2024.

9TH INTERNATIONAL "BAŞKENT" CONGRESS ON PHYSICAL, ENGINEERING, AND APPLIED SCIENCES PROCEEDINGS BOOK, A. S. DEMİREL, H. A. KARAHAN TOPRAKCI, and O. TOPRAKCI, *Investigation of the surface properties of fibers produced by electrospinning*. pp. 88–94.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

SCI-E

Mukaddes Şevval ÇETİN, Aybüke Sultan DEMİREL, Ozan TOPRAKÇI, and Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKCI, “Karbonize edilmiş Antep fıstığı kabuk atıklarından iletken, esnek polimer kompozit üretimi ve karakterizasyonu,” *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 37, no. 2, pp. 711–722, Feb. 2022.

M. S. Cetin, A. S. Demirel, O. Toprakci, and H. A. Karahan Toprakci, “Sustainable, bio-based conductive materials from peanut waste for flexible electronics and tunable piezoresistive strain sensors,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 287, p. 116140, Jan. 2023.

Türkçe Hakemli Dergi

A. S. Demirel, R. B. Aydoğdu, M. Ş. Çetin, O. Toprakçı, and H. A. Karahan Toprakçı, “Doypack Ambalajların Temel Özellikleri ve Üretimi,” *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, vol. 281, pp. 64–69, 2022.

R. B. Aydoğdu, A. S. Demirel, M. Ş. Çetin, O. Toprakçı, and H. A. Karahan Toprakçı, “Laminasyon Prosesi ve Farklı Laminasyon Teknikleri,” *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, vol. 282, pp. 67–73, 2022.

A. S. Demirel, R. B. Aydoğdu, M. Ş. Çetin, O. Toprakçı, and H. A. Karahan Toprakçı, “Doypack Ambalajlarda Kullanılan Filmlerin Malzemeleri ve Üretimi,” *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, pp. 58–64, 2022.

R. B. Aydoğdu, A. S. Demirel, M. Ő. etin, O. Toprakçı, and H. A. Karahan Toprakçı, “Koekstrüzyon Üretim Yöntemleri ve Bazı Uygulamaları,” *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, pp. 64–70, 2022.

A. S. Demirel, M. Ő. etin, H. A. Karahan Toprakçı & O. Toprakçı, “Antep Fıstığı Kabuk Atıklarından Esnek Elektronik Üretimi, ” Poster Sunumu, *Bartın Üniversitesi 4.Ar-Ge Proje Pazarı*, 25-26 Ekim 2021.

A. S. Demirel, M. Ő. etin, H. A. Karahan Toprakçı & O. Toprakçı, “Sürdürülebilir Zirai Atıklarından İletken, Esnek Elektronik Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu,” Sözlü Sunum, *Uşak Üniversitesi TTO 2. Ar-Ge Proje Pazarı*, 13-15 Ekim 2021.

