

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKOMPOZİT YAPILI LİF TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ



DOKTORA TEZİ

Nuray KIZILDAĞ

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

EKİM 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKOMPOZİT YAPILI LİF TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

**Nuray KIZILDAĞ
(503102806)**

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray UÇAR

EKİM 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503102806 numaralı Doktora Öğrencisi Nuray KIZILDAĞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “NANOKOMPOZİT YAPILI LİF TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nuray UÇAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail USTA
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Hale KARAKAŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esra KARACA
Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi : 11 Eylül 2017
Savunma Tarihi : 13 Ekim 2017





Eşime ve çocuklarıma,



ÖNSÖZ

Nanoteknolojinin tekstil alanında uygulamaları ile ilişkili olarak, çeşitli nanopartikülleri ve iletken polimer polianilini kullanarak çok fonksiyonlu nanolif ve lif üretimine yönelik yaptığım bu çalışma sırasında, en başından itibaren, çalışmalarımı yönlendiren, çalışmalarımın her aşamasında bilgi, tecrübe, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek her konuda yardımcı olan Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. Nuray UÇAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın büyük bir bölümü İTÜ Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde bulunan TEXTFIB laboratuvarında TÜBİTAK (112M877 projesi) ve İTÜ-BAP (37676) proje destekleri ile gerçekleştirildi. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve İstanbul Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ediyorum.

Doktora süresince tezimi izleyerek, çok değerli önerileri ile katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU ve Prof. Dr. İsmail USTA'ya; sağladığı laboratuvar imkanlarından dolayı Prof. Dr. Ayşen Önen'e; öneri ve yardımları için Prof. Dr. Esma SEZER'e; karakterizasyon konusundaki desteklerinden dolayı Prof. Dr. İsmail KARACAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, laboratuvar çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları sonsuz yardımları için Yük. Müh. Nesrin DEMİRİSOY ve Yük. Müh. Olcay EREN'e de teşekkür ediyorum.

Bu çalışmanın fonksiyonel koaksiyal nanolifler ile ilgili kısmı Gent Üniversitesi, Malzeme, Tekstil ve Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Prof. Dr. Karen de Clerck danışmanlığında gerçekleştirilmiştir. Sağladığı '2214/A-Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu (1059B141500560-2015/1)' için TÜBİTAK'a; çalışma sırasında desteklerinden dolayı Prof. Dr. Karen de Clerck'e; her türlü yardım, öneri ve destekleri için Lode Daelemans, Timo Meireman, Jozefien Geltmeyer, Ella Schoolaert, Sam van der Heijden ve Ana Tierremu'ya teşekkür ediyorum.

Bu zorlu süreçte sağladıkları her türlü destek ve yardımlar için arkadaşlarıma da teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam sırasında, sonsuz desteği, motivasyonu, fikir ve önerileri, anlayışı için sevgili eşim Çağrı KIZILDAĞ'a, keyifli oyun saatleri ile sorunlardan uzaklaştıran ve yaşama sevinci aşılayan çocuklarım Mete Reis ve Ela Deniz'e ve her türlü desteklerinden dolayı aile büyüklerime sonsuz teşekkürler ediyorum.

Eylül 2017

Nuray KIZILDAĞ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET	xxix
SUMMARY	xxxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 İkincil Hedefler ve Genel Taslak	3
2. LİTERATÜR.....	7
2.1 Tez Kapsamında Kullanılan Polimerler (Poliakrilonitril ve Poliamid) ve Katkı Malzemeleri (Polianilin, Karbon Nanotüpler, Gümüş Nanopartiküller, Titanyum dioksit Nanopartiküller, Nanokiller) Üzerine Genel Bilgiler.....	7
2.1.1 Poliakrilonitril	7
2.1.2 Poliamid 6	9
2.1.3 Polianilin	10
2.1.4 Karbon nanotüpler.....	14
2.1.5 Gümüş nanopartiküller.....	15
2.1.6 Titanyum dioksit	17
2.1.7 Nanokiller.....	18
2.2 Nanokompozit Nanolif ve Nanokompozit Lif Üretim Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler	19
2.2.1 Elektroegirme	19
2.2.2 Yaş lif çekimi	21
2.2.3 Koaksiyal elektroegirme	24
2.3 Literatür Araştırması	26
2.3.1 PAN/PANI kompozit nanolifler ile ilgili çalışmalar.....	33
2.3.2 PAN/PANI kompozit filament üretimi ile ilgili çalışmalar	35
2.3.3 PAN/CNT nanokompozit nanolifler ile ilgili çalışmalar	35
2.3.4 PAN/CNT nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar.....	40
2.3.5 PAN/AgNP nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar.....	43
2.3.6 AgNP katkılı nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar	47
2.3.7 PAN/TiO ₂ nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar	49
2.3.8 PAN/TiO ₂ nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar.....	51
2.3.9 PAN/Nanokil nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar	51
2.3.10 PAN/Nanokil nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar.....	53
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
3.1 PANI, CNT ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi	55
3.1.1 Farklı dopant ve solventler (NMP ve DMF) kullanarak PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi.....	55

3.1.2 Farklı dopant ve solventler (DMSO ve DMF) kullanarak PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi.....	68
3.1.3 Farklı çözme yöntemleri kullanarak hazırlanan çözeltilerden PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi.....	83
3.1.4 Farklı karıştırma yöntemleri kullanarak hazırlanan çözeltilerden PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi	88
3.1.5 Tekrarlanan doplama işlemlerinin PAN/PANI nanoliflerin özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi.....	92
3.1.6 Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI nanoliflerin üretimi ve analizi	95
3.1.7 PAN/CNT/AgNP nanolif üretimi ve analizi	104
3.1.8 PAN/PANI/CNT/AgNP nanolif üretimi ve analizi	113
3.2 PANI, CNT ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Filament Üretimi ve Analizi.	117
3.2.1 PAN filament üretimi ve analizi.....	118
3.2.2 PAN/AgNP (DMF) filament üretimi ve analizi	120
3.2.3 PAN/AgNP (DMSO) filament üretimi ve analizi	131
3.2.4 PAN/PANI/AgNP filament üretimi ve analizi	142
3.2.5 PAN/PANI/CNT-NH ₂ filament üretimi ve analizi.....	146
3.2.6 PAN/CNT-NH ₂ /AgNP filament üretimi ve analizi.....	149
3.3 TiO ₂ ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi	152
3.3.1 PAN/TiO ₂ nanolif üretimi ve analizi.....	153
3.3.2 PAN/TiO ₂ /AgNP nanolif üretimi ve analizi.....	160
3.4 TiO ₂ ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Filamentlerin Üretimi ve Analizi.....	172
3.5 Nanokil Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi.....	186
3.6 PA6(Öz)-PA/TiO ₂ (Kabuk) Koaksiyal Nanolif Üretimi ve Analizi	189
3.6.1 Çözelti hazırlama yöntemlerinin nanoweb yapısındaki TiO ₂ dağılımına etkisinin incelenmesi	190
3.6.2 TiO ₂ oranlarının uniaksiyal nanolif oluşumuna etkisinin incelenmesi ...	196
3.6.3 TiO ₂ oranlarının koaksiyal nanolif oluşumuna etkisinin incelenmesi	201
3.6.4 TiO ₂ oranlarının artırılması ve koaksiyal elektroegirmenin kaplama yöntemi olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar	205
3.6.5 Üretilen kompozit nanoweblerin izoproturona karşı fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi	218
3.6.6 Uniaksiyal nanolifler ile koaksiyal nanoliflerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması	224
3.6.7 Kabuk kısmında TiO ₂ , öz kısmında AgNO ₃ içeren koaksiyal nanoliflerin üretimi ve fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi	227
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	231
KAYNAKLAR.....	243
ÖZGEÇMİŞ	271

KISALTMALAR

AAS	: atomik absorpsiyon spektroskopisi
Ag	: gümüş
AgNO₃	: gümüş nitrat
AgNP	: gümüş nanopartikülleri
ANOVA	: varyans analizi (analysis of variance)
ASTM	: American Society for Testing and Materials
Au	: altın
<i>B. subtilis</i>	: <i>Bacillus subtilis</i>
C₁₀H₂₂N₂	: isoforon diamin
CaO	: kalsiyum oksit
cm	: santimetre
CNT	: karbon nanotüp
CNT-COOH	: -COOH ile fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler
CNT-NH₂	: -NH ₂ ile fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler
CNT-OH	: -OH ile fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler
CSA	: kamfor sülfonik asit
Cu	: bakır
dB	: desibel
DBSA	: dodesil benzen sülfonik asit
DBSNa⁺	: dodesil benzen sülfonik asit sodyum tuzu
DNA	: deoksiribo nükleik asit
DMAc	: dimetil asetamid
DMF	: dimetilformamid
DMSO	: dimetilsülfoksit
DSC	: diferansiyel taramalı kalorimetre
DWNT	: çift duvarlı karbon nanotüp
<i>E. Coli</i>	: <i>Escherichia coli</i>
EDS	: enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre
FTTS	: functional and technical textiles standards
g	: gram
GHz	: gigahertz
HCl	: hidroklorik asit
HNO₃	: nitrik asit
H₂SO₄	: sülfürik asit
J	: Joule
KBr	: potasyum bromür
KOH	: potasyum hidroksit
kV	: kilovolt
LCR	: indüktans (L), kapasitans (C), rezistans (R)
LOI	: limit oksijen indeksi
LSD	: en küçük anlamlı fark (least significant difference)

m	: metre
M_w	: ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık
MB	: metilen mavisi
mbar	: milibar
mg	: miligram
MHz	: megahertz
ml	: mililitre
mm	: milimetre
mmHg	: milimetre cıva
mN	: milinewton
mPa	: milipaskal
NP	: nanopartikül
nm	: nanometre
MgO	: magnezyum oksit
MPa	: megapaskal
MWNT	: çok duvarlı karbon nanotüp
N₂H₅OH	: hidrazinyum hidroksit
NaBH₄	: sodyum borohidrit
NaOH	: sodyum hidroksit
NaNO₂	: sodyum nitrit
NMP	: N-metil-2-pirolidon
NO₂	: azot dioksit
Ort.	: ortalama
PA	: poliamid
PAN	: poliakrilonitril
PANI	: polianilin
PEDOT	: poli 3,4 etilendioksitiyofen
PEO	: polietilenoksit
PET	: polietilen tereftalat
PLA	: polilaktid
PMMA	: polimetilmetakrilat
PP	: polipropilen
ppb	: milyarda bir parçacık
ppm	: milyonda bir parçacık
PPy	: polipirol
PSU	: polisülfon
PT	: politiyofen
PTFE	: politetrafloretilen
PVA	: polivinilalkol
PVC	: polivinilklorid
PVDF	: polivinilidenflorür
PVP	: polivinilpirolidon
µm	: mikrometre
S	: Siemens
s	: standart sapma
<i>S. Aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
sa	: saat
SE	: kalkanlama etkinliği
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SiO₂	: silikon dioksit

sn	: saniye
SPAN	: sülfonlanan polianilin
SPSS	: Sosyal Bilimler İçin İstatistik Programı (statistical package for the social sciences)
SWNT	: tek duvarlı karbon nanotüp
T_c	: siklizasyon sıcaklığı
T_g	: camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: erime sıcaklığı
TEM	: geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: termogravimetrik analiz
THF	: tetrahidrofur
TiO₂	: titanyum dioksit
UV	: ultraviyole
UV-Vis	: ultraviyole-görünür ışık
VCGNF	: buharda büyütülen karbon nanolif
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
ZnO	: çinko oksit



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: sıcaklık
Ω	: direnç birimi (ohm)
$\text{m}\Omega$	: direnç birimi (miliohm)
$\text{M}\Omega$	: direnç birimi (megaohm)
λ	: dalgaboyu
kX	: 1000 kat
2θ	: XRD ölçümünde kırınım açısı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 :	Poliakrilonitril ve poliamid 6'nın özellikleri.....	10
Çizelge 2.2 :	Farklı iletken polimerlere ait iletkenlik değerleri	11
Çizelge 2.3 :	AgNP katkılı lif üretimi ile ilgili çalışmalar	48
Çizelge 3.1 :	Farklı dopant ve solventler (NMP, DMF) ile üretilen PAN/%10PANI nanoliflerin ortalama çap değerleri.....	59
Çizelge 3.2 :	NMP ve DMF solventlerinin elektroeğirme prosesini etkileyebilecek bazı özellikleri	60
Çizelge 3.3 :	NMP ve DMF ile üretilen %100 PAN (referans) ve PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri	65
Çizelge 3.4 :	PANI çözeltilerinin, filtrasyon öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlik değerleri ile filtre üzerinde biriken PANI partiküllerinden hazırlanan peletlerin elektriksel iletkenlik değerleri	67
Çizelge 3.5 :	Farklı dopant ve solventler (DMSO, DMF) ile üretilen PAN/%10PANI nanoliflerin ortalama çap değerleri.....	73
Çizelge 3.6 :	DMSO ve DMF ile üretilen %100 PAN (referans) ve PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri	79
Çizelge 3.7 :	Çözelti (filtrasyon öncesi ve sonrası), pelet ve nanoweb elektriksel iletkenlik değerleri.....	81
Çizelge 3.8 :	DMF ve DMSO solventleri ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoweblerin elektriksel iletkenlik değerleri	82
Çizelge 3.9 :	Farklı çözme yöntemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri	86
Çizelge 3.10 :	Farklı çözme yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin mekanik özellikleri	87
Çizelge 3.11 :	Farklı çözme yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri	87
Çizelge 3.12 :	Farklı karıştırma yöntemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri	90
Çizelge 3.13 :	Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin mekanik özellikleri	91
Çizelge 3.14 :	Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin iletkenlikleri.....	91
Çizelge 3.15 :	PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanolifin doplama öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri	94
Çizelge 3.16 :	PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebin redoping öncesi ve sonrası mekanik özellikleri	94
Çizelge 3.17 :	PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebin redoping öncesi ve her bir doplama işlemi sonrası ölçülen iletkenlik değerleri	94
Çizelge 3.18 :	Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri	99

Çizelge 3.19 : Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin kristalinite değerleri	102
Çizelge 3.20 : %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri	103
Çizelge 3.21 : %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri	104
Çizelge 3.22 : PAN/CNT/AgNP nanolif üretimi için hazırlanan çözeltilerin kompozisyonları	106
Çizelge 3.23 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT-NH ₂ /AgNP nanoliflerin indirgeme öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri	111
Çizelge 3.24 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/saf CNT/AgNP nanoliflerin indirgeme öncesi ve sonrası çap değerleri	111
Çizelge 3.25 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT-NH ₂ /AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.....	112
Çizelge 3.26 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT/AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri.....	113
Çizelge 3.27 : PAN/PANI/CNT-NH ₂ /AgNP yapıları nanokompozit nanolif üretimi için hazırlanan çözeltiler.....	114
Çizelge 3.28 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/PANI/CNT-NH ₂ /AgNP kompozit nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.....	116
Çizelge 3.29 : Farklı kompozisyonlarda PAN/PANI/CNT-NH ₂ /AgNP kompozit nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri	117
Çizelge 3.30 : %100 PAN filamentlerin etüvde kurutma öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri	119
Çizelge 3.31 : %100 PAN filamentlerin etüvde kurutma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri	119
Çizelge 3.32 : UV-görünür ışık spektrumlarında nanopartiküllerin varlığını gösteren bandın görüldüğü dalga boyu (nm) ve absorban değerleri.....	125
Çizelge 3.33 : DMF ile üretilen %100 PAN ve PAN/AgNP yapıları kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.....	126
Çizelge 3.34 : DMF ile üretilen PAN/AgNP yapıları kompozit filamentlerin indirgeme sonrası iletkenlik değerleri.....	127
Çizelge 3.35 : DMF ile üretilen %100 PAN ve AgNO ₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları (T _c) ve entalpi değerleri (ΔH)	127
Çizelge 3.36 : DMF ile üretilen %100 PAN ve AgNO ₃ içeren kompozit filamentlere ait %5 kütle kaybının olduğu termal bozunma sıcaklıkları	129
Çizelge 3.37 : DMF ile üretilen PAN/%1AgNO ₃ -R ve PAN/%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin gümüş salım profilleri	130
Çizelge 3.38 : DMF ile üretilen PAN/%1AgNO ₃ -R ve PAN/%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri (24 saat)	130
Çizelge 3.39 : DMSO ile üretilen PAN/%1AgNO ₃ ve PAN/%3AgNO ₃ kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumlarında nanopartiküllerin varlığını gösteren bandın görüldüğü dalga boyu (nm) ve absorban değeri	136
Çizelge 3.40 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve PAN/AgNP yapıları kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.....	137
Çizelge 3.41 : DMSO ile üretilen PAN/AgNP yapıları kompozit filamentlerin indirgeme sonrası elektriksel iletkenlikleri.....	138
Çizelge 3.42 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve AgNO ₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları (T _c) ve entalpi değerleri (ΔH)	139

Çizelge 3.43 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve AgNO ₃ içeren kompozit filamentlere ait %5 ağırlık kaybının olduğu termal bozunma sıcaklıkları.	140
Çizelge 3.44 : DMSO ile üretilen PAN/%1AgNO ₃ -R ve PAN/%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin gümüş salımı profilleri (ppb).....	141
Çizelge 3.45 : DMSO ile üretilen PAN/%1AgNO ₃ -R ve PAN/%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri (24 saat).....	142
Çizelge 3.46 : PANI ve AgNO ₃ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.....	144
Çizelge 3.47 : PANI ve AgNO ₃ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/AgNP filamentlerin elektriksel iletkenlikleri	145
Çizelge 3.48 : DMSO ile üretilen PANI ve CNT-NH ₂ katkılı kompozit filamentlerin mekanik özellikleri	148
Çizelge 3.49 : PANI ve CNT-NH ₂ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/CNT-NH ₂ filamentlerin iletkenlikleri.....	149
Çizelge 3.50 : DMSO ile üretilen PAN/CNT-NH ₂ /AgNP kompozit filamentlerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.....	151
Çizelge 3.51 : DMSO ile üretilen PAN/CNT-NH ₂ /AgNP kompozit filamentlerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri	152
Çizelge 3.52 : %100 PAN ve TiO ₂ katkılı kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri.....	156
Çizelge 3.53 : TiO ₂ katkılı kompozit nanoweberlerin mekanik özellikleri	157
Çizelge 3.54 : UV-Görünür ışık ölçümleri ve mesafenin fotodegradasyona etkisinin karşılaştırılması.....	160
Çizelge 3.55 : TiO ₂ ve AgNP katkılı nanokompozit yapıları nanolif üretimine yönelik hazırlanan çözeltilerin kompozisyonları.....	161
Çizelge 3.56 : %100 PAN ve nanokompozit nanoliflerin çap değerleri.....	164
Çizelge 3.57 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit PAN nanoweberlerin %100 PAN nanoweb ile karşılaştırmalı mekanik özellikleri.....	167
Çizelge 3.58 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı nanoweberlerin elektriksel iletkenlikleri.	168
Çizelge 3.59 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit nanoweberlerin fotodegradasyon etkinlikleri.....	168
Çizelge 3.60 : %100 PAN ve kompozit PAN nanoweberlerin antibakteriyel etkinlikleri.....	171
Çizelge 3.61 : TiO ₂ ve AgNP katkılı kompozit PAN filament üretimine yönelik hazırlanan numunelerin kompozisyonları	172
Çizelge 3.62 : PAN/%1TiO ₂ /AgNO ₃ -R ve PAN/%3TiO ₂ /AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin elemental analiz sonuçları.....	177
Çizelge 3.63 : Kompozit filamentlerin %100 PAN ile karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları	180
Çizelge 3.64 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit filamentlerin mekanik özellikleri	181
Çizelge 3.65 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit filamentlerin elektriksel iletkenlikleri.....	182
Çizelge 3.66 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları ve entalpi değerleri	182
Çizelge 3.67 : TiO ₂ ve AgNO ₃ katkılı kompozit PAN filamentlerinin fotodegradasyon etkinlikleri.....	183
Çizelge 3.68 : Kompozit yapıları filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri.....	184
Çizelge 3.69 : PA 6/%50TiO ₂ çözeltisinin hazırlanmasında uygulanan farklı çözelti hazırlama yöntemleri	191

Çizelge 3.70 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan PA6/50w%TiO ₂ uniaksiyal nanolifler ve öz (100% PA6) - kabuk (PA6/50wt%TiO ₂) koaksiyal nanoliflerin ortalama lif çapları.....	196
Çizelge 3.71 : Farklı oranlarda TiO ₂ içeren uniaksiyal liflerin listesi	198
Çizelge 3.72 : Farklı oranlarda TiO ₂ içeren uniaksiyal nanoliflerin ortalama çap değerleri	199
Çizelge 3.73 : Farklı oranlarda TiO ₂ katkısı ile üretilen uniaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumlarında görülen 447 cm ⁻¹ 'deki bandın absorbands değeri....	201
Çizelge 3.74 : Kabuk kısmında farklı oranlarda TiO ₂ içeren koaksiyal nanoliflerin listesi.....	202
Çizelge 3.75 : Kabuk kısmında farklı oranlarda TiO ₂ nanopartikülleri içeren koaksiyal nanoliflerin ortalama çapları	204
Çizelge 3.76 : Koaksiyal nanoliflerin kabuk kısmındaki TiO ₂ miktarını artırma amacı ile üretilen nanoliflerin kompozisyonları	207
Çizelge 3.77 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak koaksiyal nanolif üretilmesine yönelik yapılan optimizasyon çalışması.....	208
Çizelge 3.78 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, kabuk besleme hızı değiştirilerek üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂) FTIR spektrumlarında 447 cm ⁻¹ 'deki absorbands değerleri	215
Çizelge 3.79 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂) FTIR spektrumlarında 447 cm ⁻¹ 'deki absorbands değerleri	216
Çizelge 3.80 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO ₂ dispersiyonu kullanılarak, kabuk çözeltinin besleme hızı 1,0 ml/sa olarak ayarlanıp, öz çözeltinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %100 TiO ₂ dispersiyonu) FTIR spektrumlarında 447cm ⁻¹ 'deki absorbands değerleri.....	217
Çizelge 3.81 : Fotokatalitik degradasyon etkinlikleri belirlenmek üzere üretilen TiO ₂ içerikli nanowebler, proses parametreleri ve FTIR spektrumlarında 447 cm ⁻¹ 'deki absorbands değerleri.....	220
Çizelge 3.82 : UV-görünür ışık spektrumlarında görülen 247 nm'deki bandın absorbands değerlerindeki değişim dikkate alınarak 1, 2, 4, ve 6. saatler için hesaplanan C/C ₀ değerleri	223
Çizelge 3.83 : PA6/%60 TiO ₂ uniaksiyal nanoweb ve öz olarak %20'lik PA6, kabuk olarak PA6/%60 TiO ₂ (%13'lük PA 6) kullanılarak üretilen koaksiyal nanowebe ait mukavemet, kopma uzaması ve E-modülü değerleri .	226
Çizelge 3.84 : %3 AgNO ₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin fotokatalitik degradasyon etkinlikleri	230

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Poliakrilonitrilin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.2 :	PA6'nın kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.3 :	PANI emeraldin formunun kimyasal yapısı. Azot atomlarının altındaki noktalar yalın çiftleri göstermektedir.....	11
Şekil 2.4 :	Emeraldinin protonik asit ile doplanması sonucunda iletken emeraldin tuzunun oluşumu: (a) Emeraldin; (b) Doplama sonucu bipolaron oluşumu; (c) Polaron oluşumu; (d) Yüklerin delokalizasyonu ve emeraldin tuzunun oluşumu.....	12
Şekil 2.5 :	(a) kamforsülfonik asit (CSA); (b) dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) dopantlarının kimyasal yapısı	13
Şekil 2.6 :	Karbon nanotüpleri oluşturan grafen yaprağının yapısı	15
Şekil 2.7 :	(a) AgNO ₃ kimyasal yapısı; (b) İndirgeme ile gümüş nanopartikül sentezi	16
Şekil 2.8 :	TiO ₂ molekülü.....	17
Şekil 2.9 :	TiO ₂ 'in organik kirleticileri parçalama mekanizması.....	18
Şekil 2.10 :	Elektroegirme düzeneğinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.11 :	Yaş lif çekim makinasının şematik görünümü	22
Şekil 2.12 :	Koaksiyal elektroegirme düzeneğinin şematik görünümü.....	24
Şekil 2.13 :	PAN/%10 AgNO ₃ çözeltisinin (a) indirgeme işleminden önce, (b) indirgeme işleminden (işlem ksenon-ark ışığına 30 dk maruz bırakma şeklinde uygulanmıştır) sonra resimleri.....	44
Şekil 2.14 :	(a) PAN/%10AgNO ₃ nanoweb, (b) hidrazinyum hidroksitin sulu çözeltisi ile indirgeme işlemi uygulanan PAN/%10AgNO ₃ nanoweb..	44
Şekil 3.1 :	(a)ref-NMP; (b) CSA-NMP; (c) DBSA(iso)-NMP; (d) DBSANA ⁺ -NMP; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA ⁺ -DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapılı nanoliflerin genel görünümelerini gösteren fotoğrafları	57
Şekil 3.2 :	(a)ref-NMP; (b) CSA-NMP; (c) DBSA(iso)-NMP; (d) DBSANA ⁺ -NMP; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA ⁺ -DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapılı nanoliflerin 10000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri	58
Şekil 3.3 :	(a) PAN-ref ve (b) DBSA(iso)-DMF; (c) CSA-DMF; (d) DBSANA ⁺ - DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin 3900-700 cm ⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları	61
Şekil 3.4 :	(a) CSA-DMF; (b) CSA-NMP dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin 4000-2100 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları.....	62
Şekil 3.5 :	(a) CSA-DMF; (b) CSA-NMP dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin 1800-700 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları.....	63

Şekil 3.6 :	(a) PANI.CSA/NMP; (b) PANI.DBSA(iso)/NMP ve (c) PANI.DBSANa ⁺ /NMP çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları	64
Şekil 3.7 :	(a) PANI.CSA/DMF; (b) PANI.DBSA(iso)/DMF, ve (c) PANI.DBSANa ⁺ /DMF çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları	64
Şekil 3.8 :	(a)ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANa ⁺ -DMSO; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANa ⁺ -DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapıları nanoliflerin genel görünümelerini gösteren fotoğrafları	71
Şekil 3.9 :	(a)ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANa ⁺ -DMSO; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANa ⁺ -DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapıları nanoliflerin SEM görüntüleri	72
Şekil 3.10 :	(a) ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANa ⁺ -DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoliflerin 3900-700 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu	75
Şekil 3.11 :	(a) CSA-DMF ve (b) CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoliflerin 3900-400 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu.....	75
Şekil 3.12 :	(a) PANI.CSA/DMSO; (b) PANI.DBSA(iso)/DMSO, ve (c) PANI.DBSANa ⁺ /DMSO çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları	77
Şekil 3.13 :	(a) PANI.CSA/DMF; (b) PANI.DBSA(iso)/DMF, ve (c) PANI.DBSANa ⁺ /DMF çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları	78
Şekil 3.14 :	(a) CSA-DMSO, (b) DBSA (in isopropanol)-DMSO, (c) DBSANa ⁺ -DMSO, (d) CSA-DMF, (e) DBSA (in isopropanol)-DMF, (c) DBSANa ⁺ -DMF dopant-solvent kombinasyonları ile hazırlanan PANI çözeltileri.....	78
Şekil 3.15 :	CSA-DMSO solvent-dopant kombinasyonu ile farklı çözme işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümelerini gösteren fotoğrafları (a) 2 gün bekletme; (b) 10 gün bekletme; (c) 2 gün bekletme ve ultrasonik uç ile homojenize etme....	86
Şekil 3.16 :	CSA-DMSO solvent-dopant kombinasyonu ile farklı çözme işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (a) 2 gün bekletme; (b) 10 gün bekletme; (c) 2 gün bekletme ve ultrasonik uç ile homojenize etme....	86
Şekil 3.17 :	CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile farklı karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümelerini gösteren fotoğrafları (a) manyetik karıştırma; (b) manyetik karıştırma+mekanik homojenizasyon+manyetik karıştırma.	90
Şekil 3.18 :	CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile farklı karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/PANI kompozit nanoliflerin 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri:(a)manyetik karıştırma; (b) manyetik karıştırma/mekanik homojenizasyon/manyetik karıştırma ...	90
Şekil 3.19 :	PAN/PANI nanowebe uygulanan doplama işlemi.....	92
Şekil 3.20 :	PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebe uygulanan doplama işleminden önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri: (a) Doplama öncesi, (b) Doplama sonrası.....	93

Şekil 3.21 :	(a) %100 PAN ve (b) PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları	97
Şekil 3.22 :	(a) %100PAN; (b) PAN/%0,5PANI; (c) PAN/%1PANI; (d) PAN/%3PANI; (e) PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümlerini gösteren fotoğrafları.....	98
Şekil 3.23 :	(a) %100PAN; (b) PAN/%0,5PANI; (c) PAN/%1PANI; (d) PAN/%3PANI; (e) PAN/%5PANI; (f) PAN/%7PANI; (g) PAN/%10PANI; (h) PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin 10.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	99
Şekil 3.24 :	(a) 10w% PANI/DMSO (b) 10w% PANI.CSA/DMSO ve (c) 10w% PANI.CSA-PAN/DMSO çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları	101
Şekil 3.25 :	(a) %100 PAN ve (b) PAN/%5PANI; (c) PAN/%10PANI yapılı kompozit nanoweblerin XRD spektrumları.....	102
Şekil 3.26 :	(a) THF; (b) saf CNT; (c) karboksil grubu bağlanan (CNT-COOH) CNT'lerin FTIR spektrumları.....	108
Şekil 3.27 :	(a) saf CNT ve (b) NH ₂ grubu bağlanan (CNT-NH ₂) CNT'lerin FTIR spektrumları	109
Şekil 3.28 :	Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT/AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (10kX büyütmeli) (a) PAN-%0,5 CNT-NH ₂ -%0,5 AgNO ₃ ; (b) PAN-%0,5 CNT-NH ₂ -%0,5 AgNO ₃ -R (c) PAN-%0,5 saf CNT-%0,5 AgNO ₃ ; (d) PAN-%0,5 saf CNT-%0,5 AgNO ₃ -R; (e) PAN-%1 CNT-NH ₂ -1% AgNO ₃ ; (f) PAN-%1 CNT-NH ₂ -1% AgNO ₃ -R; (g) PAN-1% saf CNT-1% AgNO ₃ ; (h) PAN-1% saf CNT-1% AgNO ₃ -R	110
Şekil 3.29 :	%100 PAN ve nanokompozit filament üretiminde kullanılan yaş lif çekim makinasının şematik yapısı	118
Şekil 3.30 :	DMF ile üretilen PAN/1%AgNO ₃ -R kompozit filamentinin fotoğrafı	123
Şekil 3.31 :	DMF ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/1%AgNO ₃ -R; (c) PAN/3%AgNO ₃ -R filamentlerinin yüzeylerine ait SEM görüntüleri.	123
Şekil 3.32 :	DMF ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/ 1% AgNO ₃ -R, (c) PAN/ 3% AgNO ₃ -R kompozit filamentlerine ait FTIR spektrumları.....	124
Şekil 3.33 :	DMF ile üretilen %100 PAN ve kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumları: (a) 100%PAN; (b) PAN/ %1 AgNO ₃ ; (c) PAN/%3 AgNO ₃ ; (d) PAN/ %1 AgNO ₃ -R; (e) PAN/ %3 AgNO ₃ -R	125
Şekil 3.34 :	DMF ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/1%AgNO ₃ -R, (c) PAN-3%AgNO ₃ -R kompozit filamentlere ait DSC termogramları	127
Şekil 3.35 :	DMF ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1AgNO ₃ -R, (c) PAN-%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlere ait TGA termogramları.....	128
Şekil 3.36 :	(a)100% PAN ve (b) PAN/3%AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları (24 saat sonunda)	131
Şekil 3.37 :	DMSO ile üretilen PAN/1%AgNO ₃ -R (DMSO) kompozit filamentinin fotoğrafı	134
Şekil 3.38 :	DMSO ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/1%AgNO ₃ -R; (c) PAN/3%AgNO ₃ -R filamentlerinin yüzeylerine ait SEM görüntüleri.	134
Şekil 3.39 :	DMSO ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/%1 AgNO ₃ -R, (c) PAN/%3 AgNO ₃ -R kompozit filamentlerine ait FTIR spektrumları..	135

Şekil 3.40 :	DMSO ile üretilen %100 PAN ve kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumları: (a) 100%PAN; (b) PAN/ 1% AgNO ₃ ; (c) PAN/ 3% AgNO ₃ ; (d) PAN/ 1% AgNO ₃ -R; (e) PAN/ 3% AgNO ₃ -R	136
Şekil 3.41 :	DMSO ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1AgNO ₃ -R, (c) PAN/%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlere ait DSC termogramları	139
Şekil 3.42 :	DMSO ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1AgNO ₃ -R, (c) PAN-%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlere ait TGA termogramları.....	140
Şekil 3.43 :	DMSO ile üretilen (a)100% PAN ve (b) PAN/3%AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları (24 saat sonunda)	142
Şekil 3.44 :	(a)PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ , (b) PAN/%3PANI/%3CNT-NH ₂ kompozit filamentlerin fotoğrafları.....	147
Şekil 3.45 :	PAN/%1CNT-NH ₂ / %1AgNO ₃ -R kompozit filamentin fotoğrafı.....	151
Şekil 3.46 :	Fotodegradasyon deney düzeneği	155
Şekil 3.47 :	%100PAN ve kompozit nanoweblerin SEM görüntüleri: (a)%100 PAN-2.5kX, (b) %100 PAN-10kX; (c)PAN/%1TiO ₂ -2.5kX, (d)PAN/%1TiO ₂ -10kX (e)PAN/%3TiO ₂ -2.5kX, (f)PAN/%3TiO ₂ -10kX; (g) PAN/%10TiO ₂ -2.5kX, (h) PAN/%10TiO ₂ -10kX	156
Şekil 3.48 :	(a) Referans metilen mavisi çözeltisi; (b) TiO ₂ katkılı 45 dk Sylvania ışık kaynağına maruz bırakılan çözelti; (c) TiO ₂ katkılı 45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan çözelti.....	158
Şekil 3.49 :	(a)saf su; (b) MB çözeltisi; (c)MB/TiO ₂ çözeltisi; (d)45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan MB çözeltisi; (e)45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan MB/TiO ₂ çözeltisi; (f) 45 dk Sylvania ışık kaynağına maruz bırakılan MB/TiO ₂ çözeltisi	158
Şekil 3.50 :	TiO ₂ içeren kompozit nanoweb'in fotodegradasyon etkinliğinin araştırılması: 45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan (a) Referans MB çözeltisi; (b) PAN/%10TiO ₂ nanoweb içeren MB çözeltisi.	159
Şekil 3.51 :	Farklı mesafelerden (20 cm ve 40 cm) uygulanan ışık ile elde edilen fotodegradasyon etkilerinin karşılaştırılması: (a)saf su; (b) referans MB çözeltisi; (c) Işık kaynağı-çözelti mesafesi: 40cm; (d) Işık kaynağı-çözelti mesafesi: 20 cm.	160
Şekil 3.52 :	(a) %100 PAN; (b) PAN/10TiO ₂ ; (c) PAN/%10AgNO ₃ -R nanolif membranların fotoğrafları	163
Şekil 3.53 :	(a) %100 PAN ve (b) PAN/1%TiO ₂ ; (c) PAN/3%TiO ₂ ; (d) PAN/10%TiO ₂ ; (e) PAN/1%AgNO ₃ -R; (f) PAN/3%AgNO ₃ -R; (g) PAN/1%TiO ₂ /1%AgNO ₃ -R; (h) PAN/1%TiO ₂ /3%AgNO ₃ -R; (i) PAN/3%TiO ₂ /1%AgNO ₃ -R nanolif membranlara ait SEM görüntüleri.....	164
Şekil 3.54 :	%100 PAN ve kompozit nanoweblerin UV-Visible spektrumu. (a)MB; (b) MB-UV; (c)MB-PAN; (d)MB-PAN/%1TiO ₂ ; (e)MB-PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ ; (f)MB-PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ ; (g)MB-PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃	169
Şekil 3.55 :	%100 PAN ve kompozit nanoweblerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları. (a)referans çözelti; (b)%100PAN; (c)PAN/%1TiO ₂ ; (d)PAN/%3TiO ₂	171
Şekil 3.56 :	Fotodegradasyon deney düzeneği.	175
Şekil 3.57 :	(a)%100PAN filament ve (b)PAN/%1TiO ₂ ; (c)PAN/%3TiO ₂ ; (d)PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ ; (e)PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R; (f)PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ ; (g)PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R; (h)PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ ; (i)PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R;	

(j)PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ ; (k)PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin resimleri.....	176
Şekil 3.58 : (a) %100 PAN filamenti ve (b) PAN/%1TiO ₂ ; (c) PAN/%3TiO ₂ ; (d) PAN/%1TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R; (e) PAN/%1TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R; (f) PAN/%3TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R; (g) PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerinin 10 kX ile çekilen SEM görüntüleri	176
Şekil 3.59 : PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R kompozit filamentlerin 25 kX büyütme SEM görüntüsü	177
Şekil 3.60 : Elemental haritalama ile elde edilen nanopartikül dağılımları: (a)PAN/%1TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R filamentindeki Ag dağılımı; (b)PAN/%1TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R filamentindeki TiO ₂ dağılımı; (c)PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R filamentindeki Ag dağılımı; (d)PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R filamentindeki TiO ₂ dağılımı.....	178
Şekil 3.61 : (a) %100 PAN ve (b) PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R kompozit filamentin XRD spektrumları ve spektrum çözümlemeleri	179
Şekil 3.62 : %100 PAN ve kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları: (a)referans çözelti; (b)%100PAN; (c)PAN/%1TiO ₂ ; (d) PAN/%1TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R	185
Şekil 3.63 : %100 PAN ve nanokil katkılı kompozit nanoweberlerin resimleri: (a)%100PAN; (b) PAN-%3 nanokil; (c) PAN-%10 nanokil; (d) PAN-%20 nanokil; (e) PAN-%30 nanokil; (f) PAN-%50 nanokil	188
Şekil 3.64 : Koaksiyal elektroğirme düzeneğinin şeması.....	193
Şekil 3.65 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan PA6/%50TiO ₂ uniaksiyal nanoliflerin 20 kat büyütme ile çekilen optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri: (a) 1. yöntem; (b)2. yöntem; (c)3. yöntem; (d)4. yöntem; (e)5. Yöntem.	194
Şekil 3.66 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan öz (100% PA6) – kabuk (PA6/50wt%TiO ₂) koaksiyal nanoliflerin 20 kat büyütme ile çekilen optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri: (a) 1. yöntem; (b) 2. yöntem; (c) 3. yöntem; (d) 4. yöntem; (e) 5. Yöntem.	195
Şekil 3.67 : Farklı TiO ₂ oranları ile üretilen uniaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri: (a)%10; (b) %20; (c) %30; (d)%40; (e)%50; (f)%60; (g) %70; (h)%100; (i)%150 TiO ₂	199
Şekil 3.68 : (a)%100 PA6 nanoweb ve (b) PA6/%10TiO ₂ ; (c)PA6/%30TiO ₂ ; (d)PA6/%50TiO ₂ ; (e)PA6/%70TiO ₂ ; (f)PA6/%100TiO ₂ ; (g)PA6/%150TiO ₂ yapılı uniaksiyal nanoweberlerin FTIR spektrumları	200
Şekil 3.69 : %100 PA 6 öz ve farklı oranlarda TiO ₂ nanopartikülleri içeren kabuk çözeltileri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri: (a)%10; (b) %20; (c) %30; (d)%40; (e)%50; (f)%60 TiO ₂	203
Şekil 3.70 : (a)%100 PA6 nanoweb ve (b) PA6-PA6/%10TiO ₂ ; (c)PA6-PA6/%30TiO ₂ ; (d)PA6-PA6/%50TiO ₂ yapılı koaksiyal nanoweberlerin FTIR spektrumları.....	205
Şekil 3.71 : %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroğirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapıdan (a)5000, (b)50000 ve (c) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri	209
Şekil 3.72 : %300 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroğirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapıdan (a)5000, ve (b)20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	209

- Şekil 3.73 :** Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin 5000, 80000 ve 160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (a) 3; (b) 4; (c) 5; (d) 6; (e) 9; (f) 13; (g) 18 numaralı numuneler (Çizelge 3.77)..... **210**
- Şekil 3.74 :** Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)5000; (b) 20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/0,4 ml/sa; Voltaj: 25 kV) **211**
- Şekil 3.75 :** Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)5000; (b) 20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 2,0/0,5 ml/sa; Voltaj: 25 kV) **211**
- Şekil 3.76 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/1,8 ml/sa; Voltaj: 29 kV) **212**
- Şekil 3.77 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/2,1 ml/sa; Voltaj: 31 kV) **212**
- Şekil 3.78 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,8/1,8 ml/sa; Voltaj: 31 kV) **212**
- Şekil 3.79 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 0,5/0,9 ml/sa; Voltaj: 25 kV) **213**
- Şekil 3.80 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO₂ dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO₂ dispersiyonu) (a)10000; (b) 50000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 0,5/0,5 ml/sa; Voltaj: 23 kV) **213**
- Şekil 3.81 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO₂ dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO₂ dispersiyonu) (a)5000; (b) 10000; ve (c)160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk hızı: 2,0/1,0 ml/sa; Voltaj: 25 kV) **214**
- Şekil 3.82 :** Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO₂ dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO₂ dispersiyonu) (a)5000; (b)10000; (c)50000; ve (d)160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,0/1,0 ml/sa; Voltaj: 23 kV) **214**

Şekil 3.83 :	Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, kabuk besleme hızı değiştirilerek üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂) FTIR spektrumları. Kabuk besleme hızları: (a) 0; (b)0,1; (c)0,3; (d)0,5; (e)0,7; (f)0,9; (g)1,1 ml/sa	215
Şekil 3.84 :	Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO ₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, öz çözeltinin besleme hızı 1,5 ml/sa olarak ayarlanıp, kabuk çözeltinin besleme hızının adım adım arttırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂) FTIR spektrumları. Kabuk çözelti besleme hızları: (a) 0; (b)0,3; (c)1,2; (d)1,5; (e)2,1 ml/sa	216
Şekil 3.85 :	Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO ₂ dispersiyonu kullanılarak, kabuk çözeltinin besleme hızı 1,0 ml/sa olarak ayarlanıp, öz çözeltinin besleme hızının adım adım arttırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %100 TiO ₂ dispersiyonu) FTIR spektrumları	217
Şekil 3.86 :	İzoproturonun kimyasal yapısı.....	218
Şekil 3.87 :	Fotokatalitik etkinliği belirlenmek üzere elektroegirme makinasında üretilen geniş nanoweb resmi	220
Şekil 3.88 :	Fotokatalitik etkinlik ölçümü için hazırlanan deney düzeneği	221
Şekil 3.89 :	PA 6 /%100 TiO ₂ nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları	222
Şekil 3.90 :	Öz: %18 PA 6 – Kabuk: PA 6/%200 TiO ₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) (Numune: 1705-7c) nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları	222
Şekil 3.91 :	Öz: %20 PA 6- Kabuk: PA 6/%300 TiO ₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) (Numune: 2706-7c) nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları	222
Şekil 3.92 :	Uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan TiO ₂ içerikli kompozit nanoweblerin, izoproturonun fotolizi ve %100 PA6'nın fotokatalitik etkinliği ile karşılaştırmalı fotokatalitik etkinlikleri: (a)İzoproturonun fotolizi; ve (b)%100PA6; (c) PA6/%50TiO ₂ ; (d) PA6/%100TiO ₂ ; (e) Öz: %18PA6 - Kabuk: PA6/%200TiO ₂ ; (f) Öz: %20PA6 - Kabuk: PA6/%300TiO ₂ nanoweblerin fotokatalitik etkinlikleri	224
Şekil 3.93 :	(a) PA6/%60 TiO ₂ uniaksiyal nanoweb ve (b) Öz:%20'lik PA6- Kabuk:PA6/%60 TiO ₂ (%13'lük PA 6) koaksiyal nanowebe ait 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri	226
Şekil 3.94 :	Fotokatalitik etkinlik ölçümü için hazırlanan deney düzeneği	228
Şekil 3.95 :	(a) %3 AgNO ₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisinden üretilen uniaksiyal nanolifler ve (b) %3 AgNO ₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO ₂ içeren %5'lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin 10000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.....	229
Şekil 3.96 :	PA6/%3 AgNO ₃ çözeltisinin öz, PA6/%200 TiO ₂ çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanolif numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden 1, 2, 4, 6 ve 24 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları.....	230



NANOKOMPOZİT YAPILI LİF TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nanoteknoloji; tıp, kimya, elektronik, mühendislik ve çevre gibi pek çok farklı alanda önemli gelişmeleri beraberinde getiren, nano ölçekli materyallerin sentezi, üretimi ve karakterizasyonunu sağlayan tekniklerin hızlı gelişimi ile çok büyük ilgi görmeye başlamıştır.

Materyallerin belirli özelliklerini geliştirmek üzere yapılarına nanopartiküllerin eklenmesi ile üretilen nanokompozitler, çok yoğun bir şekilde araştırılmaktadırlar. Polimer nanokompozitler, nanomatemeryallerin yararlı özelliklerini, otomotiv, ambalaj, inşaat, elektrik ve elektronik, spor malzemeleri ve tıbbi cihazlar gibi çeşitli alanlarda sunmaktadırlar. Yüksek verimlilikte piller, çabuk iyileşen kemikler, yüksek mukavemetli yapısal bileşenler, hafif sensörler ve esnek piller nanokompozitlerin kullanımı ile geliştirilmiştir.

Tekstil endüstrisi, nanokompozitlerin faydalarını, özellikle mikro/nano lif üretiminde ve nanokaplamalarda tecrübe etmektedir. Nanokompozit lifler, lif yapısına çeşitli nanopartiküllerin eklenmesi ile elde edilen ve konvansiyonel liflerde olmayan bazı özellikleri gösteren polimer nanokompozit malzemelerdir. Nanokil, karbon nanotüpler, metal ve metal oksit nanopartiküller, karbon tozu gibi çok çeşitli nanopartiküllerin varlığı, pek çok uygulama için avantaj sağlayabilecek fonksiyonel liflerin üretimini mümkün kılmaktadır. Çok düşük nanopartikül oranları ile daha yüksek elastisite modülü, yüksek mukavemet, termal stabilite, güç tutuşurluk, antimikrobiyal özellikler, daha iyi boyanabilirlik, su iticilik, kir iticilik, faydalı optik, elektriksel ve bariyer özellikleri gösteren lifler elde edilebilmiştir. Nanopartiküllerin eklenmesi ile geliştirilen fonksiyonel ürünlerin, filtrasyon, medikal tekstiller, koruyucu tekstiller, biyomedikal uygulamalar, elektro-optik ve araba lastiği güçlendirilmesi vb. alanlarda önemli etkilere sahip olması beklenmektedir.

Poliakrilonitril (PAN), lif üretiminde kullanılan en önemli polimerlerden bir tanesidir. Form stabilitesi, güvelere karşı direnci, kimyasallara karşı dayanıklılığı, yıkama ve gün ışığına karşı renk haslığı, görünüş ve tutum olarak yüne olan benzerliği nedenleri ile en önemli kullanım alanı giysilerdir. Yüksek mukavemeti, sürtünme dayanımı ve aşınma dayanımı, filtrasyon sistemlerinde, tente, çadır ve yelken bezi üretiminde de yaygın şekilde kullanılmasını sağlamaktadır. Biyouyumluluğu nedeni ile biyomalzeme üretimi (yapay kas, vs.) için önemli bir adaydır. Nanolif ile ilgili çalışmalarda da yoğun şekilde kullanıldığı görülmektedir. Nanolif membranı olarak, filtrasyon, doku iskelesi ve koruyucu tekstiller uygulamalarında önemli avantajlar sağlamaktadır.

Polianilin, ucuzluğu, diğer polimerler ile uyumluluğu, kolay sentezlenebilmesi, ayarlanabilir elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri nedeni ile tercih edilen bir iletken polimerdir. Sensörlerde, pillerde, elektrokromik aygıtlarda, separasyon membranlarında, akıllı kumaşlarda yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Polianilin

ayrıca antibakteriyel özelliğe sahiptir. PAN içerisine ilave edilmesi, iletken ve antibakteriyel özellik gösteren multifonksiyonel liflerin üretimi için üstün bir sistem oluşturabilecektir.

Fonksiyonel materyallerin üretimine yönelik olarak karbon nanotüplerin (CNTs) ve gümüş nanopartiküllerin (AgNPs) artan şekilde polimerlerin içerisine eklendiği görülmektedir. Üstün mekanik, termal ve elektronik özellikleri karbon nanotüpleri, nanokompozit polimerler için önemli bir katkı malzemesi haline getirmektedir. Diğer taraftan, polimerlerin gümüş ilavesi ile antibakteriyel özellik gösterdiği raporlanmıştır. TiO_2 nanopartiküller, ultraviyole ışık altında organik kirlilikleri degrade edebiliyor olmaları nedeni ile yoğun ilgi görmektedirler. Özellikle nanoweblere kendi kendini temizleme, UV ışınlarına karşı koruyuculuk, antibakteriyellik kazandırmak amacı ile kullanılmaktadırlar. Nanokillerin ise polimerlerin mekanik özelliklerini, termal stabilitesini, boyutsal stabilitesini geliştirmek ve polimerlere güç tutuşurluk, UV-koruma ve antibakteriyellik özellikleri kazandırmak amacıyla kullanıldığı görülmektedir.

Bu doktora tezi kapsamında, polianilin, karbon nanotüp, gümüş nanopartiküller ve titanyumdioksit nanopartiküllerinin tek tek ya da farklı kombinasyonlar halinde mikro ve nanolif yapısına katılması ile multifonksiyonel nanolif/lif üretilebilirliği araştırılmıştır. Farklı nanopartiküllerin lif yapısına eklenmesi ile fonksiyonel özellikler gösteren liflerin geliştirilebileceği düşünülmüştür. Geliştirilebilecek multifonksiyonel liflerin, antistatik tekstiller, antibakteriyel tekstiller, koruyucu tekstiller, elektromanyetik kalkanlama, filtrasyon, biyomedikal tekstiller, sensör uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür.

Tezin birinci bölümü, kısa bir giriş, tezin amacı, ikincil amaçlar ve çalışmanın genel taslağını içermektedir. İkinci bölümde kullanılan malzemeler ve kullanılan yöntemler hakkında genel bilgiler verilmiş olup konu ile ilgili detaylı bir literatür sunulmuştur. Nanoliflerin ve mikroliflerin multifonksiyonel hale getirilmesine yönelik deneysel çalışmalar üçüncü bölümde yer almaktadır. Bu bölüm üretilmesi planlanan ürün farklılıklarına göre altı alt bölümden oluşmaktadır. Bölüm 3.1’de PAN/PANI, PAN/CNT/AgNP, PAN/PANI/CNT/AgNP nanolifler üretilerek, yapısal ve fonksiyonel özellikleri yönünden incelenmiştir. PAN/PANI nanoliflerde, farklı dopantlar, farklı solventler, PANI katkı oranları, uygulanan karıştırma ve homojenizasyon işlemleri, tekrarlı doplama işleminin nanoliflerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. PAN/CNT/AgNP ve PAN/PANI/CNT/AgNP nanoliflerde, katkı malzemelerinin farklı oranlarda birlikte kullanımının ve uygulanan kimyasal indirgeme işleminin nanoliflerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bölüm 3.2’de PAN/AgNP, PAN/PANI/AgNP, PAN/PANI/CNT, PAN/CNT/AgNP filamentler üretilerek, yapısal ve fonksiyonel özellikler açısından incelenmiştir. Bölüm 3.3’te kendi kendini temizleme, antibakteriyel ve antistatik nanoliflerin üretilmesine yönelik yapılan PAN/ TiO_2 /AgNP nanokompozit nanolif çalışmalarına yer verilirken, Bölüm 3.4’te PAN/ TiO_2 /AgNP filament üretimi ve analizleri anlatılmıştır. Bölüm 3.5’te nanokil katkısı ile PAN nanolif üretimi ele alınırken, Bölüm 3.6, PA(öz)-PA/ TiO_2 (kabuk) ve PA/AgNO₃(öz)-PA/ TiO_2 (kabuk) koaksiyal nanolif üretimini, yapılan optimizasyon çalışmalarını, yapısal ve fonksiyonel özellikler açısından elde edilen sonuçları içermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar ve ileriye dönük yapılabilecek çalışmalarla ilgili öneriler dördüncü bölümde belirtilmiştir.

Bu tez, lif yapısına nanopartiküllerin eklenmesi ile fonksiyonel özellikler gösteren lifler elde edilebileceğini, farklı nanopartiküllerin birlikte eklenmesi ile multifonksiyonel özellikler gösteren lifler üretilabileceğini göstermektedir. Elde edilen nanokompozit yapılı, çok fonksiyonlu poliakrilonitril nanolif/liflerinin yüksek katma değerli yeni kullanım alanlarına yönelik ürünlerin üretiminde kullanılması mümkün olacaktır.



DESIGN AND DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE FIBERS

SUMMARY

Nanotechnology is science, engineering, and technology performed at the nanoscale to control and restructure the matter at the atomic and molecular levels. It has become very popular due to the rapidly developing techniques to synthesize, manufacture, and characterize materials at the nanoscale and offers substantial improvements in many different fields including environmental protection, medicine, chemistry, electronics, and engineering.

Nanocomposites, which are produced by the addition of nanoparticles to improve a particular property of the material, are being widely investigated. Polymer nanocomposites exploit the useful properties of nanomaterials for a variety of applications such as automotives and packaging industries, building and construction, electrical and electronics, and sports and medical devices. Batteries with greater output, faster healing broken bones, structural components with high strength to weight ratio, lightweight sensors, and flexible batteries have been developed with the use of nanocomposites.

Textile industry is also experiencing the benefits of nanocomposites in the form of fibers (nano/micro), and coatings. Nanocomposite fibers are the advanced new class of polymer nanocomposite materials with an ultrafine dispersion of nanoparticles in a polymeric matrix and offer properties that are lacking in the commodity synthetic fibers. The wide selection of nanoparticles (nanotubes, metal and metal oxides, nanoclays, etc.) makes it possible to produce a range of functional nanocomposite fibers that can be successfully used in various applications. When compared with neat polymers or conventional composites, nanocomposite fibers show much superior properties such as higher modulus, increased strength, improved thermal stability, flame retardancy, antimicrobial properties, water repellency, dyeability, soil-resistance, antiinfrared, and useful electrical, optical, barrier properties at very low loadings (<5 wt%) of nanofillers. These novel materials are expected to have a major impact in tyre reinforcement, electro-optical devices, filtration, medical textiles, protective clothing and so on.

Polyacrylonitrile (PAN) is one of the most important polymers with fiber-forming ability. Because of its form stability, color fastness to washing and sunlight, chemical resistance, moth resistance, similarity to wool in means of texture and look, clothing is one of the important applications for PAN fibers. It also has a wide range of applications other than clothing (outdoor awnings, sails for yachts, hot gas filtration systems, and fiber-reinforced concrete) due to its high durability, friction resistance, abrasion resistance, and biocompatibility. PAN fiber is a good candidate for biomaterials (i.e. artificial muscles) since it has excellent biocompatibility. It is also widely used in nanofiber production. PAN nanowebs can be used in tissue scaffolds, filtration, and protective clothing with higher efficiency.

Polyaniline is important among the conductive polymers due to its unique properties such as easy synthesis, low cost of raw material, good compatibility with other polymer supports, tunable electrical and electrochemical properties, etc. It has wide application potential in electrochromic devices, sensors, separation membranes, batteries, and smart fabrics. PANI addition/incorporation into PAN nanofibers/fibers may form a competitive system for the production of fibers with multifunctional properties.

Due to their superior thermal, mechanical, and electronic properties, CNTs are widely used in composites for reinforcement and/or functionalization. They have unique properties such as high strength and aspect ratio, good thermal and electrical conductivities, and a low density.

On the other hand, nanocomposites acquire catalytic, optical, and especially antibacterial properties with the addition of silver nanoparticles. Nanocomposites with silver nanoparticles may have the potential to be used in wound-healing applications, filtering media, chemical and biological protective materials (biocidal agents against bacteria), air or water filters for purification purposes due to their good electrical conductivity, antimicrobial, reinforcing and catalyst properties.

TiO₂ nanoparticles have outstanding photocatalytic degradation activity. Their superior performance in photocatalytic degradation makes them preferable in self cleaning, antibacterial agent, environmental purification, water and air purifier, gas sensors applications. Besides, they are also used to impart antibacterial, antistatic, UV protection properties.

Nanoclays are reported to improve flame-retardant behavior, thermal stability, mechanical properties, and barrier properties.

This PhD investigates the feasibility of developing multifunctional PAN nanofibers/fibers by adding polyaniline and different nanoparticles to the fiber structure. Polyaniline (PANI), carbon nanotubes (CNTs), silver nanoparticles (AgNPs), titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs), and nanoclays are used as additives. They are added either alone or in different combinations into the nanofiber/fiber structure in order to obtain nanofibers/fibers with new functions and/or multifunctions. Electrospinning is used to produce nanocomposite PAN nanofibers, while wet spinning is used to produce nanocomposite PAN filaments. The strategy for combining different materials into fibers is expected to offer a key to develop new fibers with improved functionalities.

In Chapter 1, after a brief introduction, the purpose of thesis is presented together with the objectives and outline of the thesis.

Chapter 2 provides general information about the materials and methods used in this study and presents literature survey, which covers the studies about composite PAN nanofibers produced with the addition of PANI, CNTs, AgNPs; composite fibers produced with the addition of PANI, CNTs, AgNPs; nanofibers and coaxial nanofibers produced with the addition of TiO₂; and nanofibers/fibers produced with the addition of nanoclays.

Chapter 3 is reserved for experimental work. Nanocomposite nanofibers and fibers are produced with the addition of polyaniline and different nanoparticles (CNTs, TiO₂, AgNPs, nanoclays) with the aim of developing multifunctional nanofibers and fibers, and the results obtained are explained with the help of relevant tables and figures within this chapter. It includes 6 subsections. In part 3.1, nanofibers of PAN/PANI,

PAN/CNT/AgNP and PAN/PANI/CNT/AgNP are produced and investigated in terms of structural and functional properties. Effects of different solvent and dopant types, PANI loadings, application of different homogenization and mixing methods during solution preparation, and redoping on PAN/PANI nanofiber properties have been investigated. The effects of the simultaneous addition of different additives and the application of chemical reduction process have been investigated for PAN/CNT/AgNP and PAN/PANI/CNT/AgNP nanofibers. Part 3.2 consists of studies about production and characterization of PAN/AgNP, PAN/PANI/AgNP, PAN/PANI/CNT, and PAN/CNT/AgNP filaments. While part 3.3 includes experimental work performed for the production of PAN/TiO₂/AgNP nanofibers displaying photocatalytic degradation ability, antibacterial and antistatic properties, part 3.4 includes studies about the production of PAN/TiO₂/AgNP filaments. In part 3.5, nanoclays are added to PAN nanofiber structure and the nanocomposite PAN/nanoclays nanofiber is characterized in terms of burning behavior. In part 3.6, coaxial PA 6 nanofibers are produced. TiO₂ is added to the shell part of the coaxial nanofibers in order to improve nanofibers with photocatalytic degradation ability. Additionally, coaxial nanofibers with PA6/AgNP core and PA6/TiO₂ shell are produced with the aim of producing nanofibers showing both antibacterial properties and photocatalytic degradation ability. Coaxial nanofibers are characterized in terms of structural and functional properties.

Chapter 4 presents the main conclusions reached and some suggestions about the possible future work.

This PhD showed the possibility of producing multifunctional nanofibers/fibers by adding different types of additives to the nanofiber/fiber structure. The nanocomposite nanofibers/fibers with improved properties and/or functions are expected to be ideal candidates for applications such as antibacterial textiles, protective clothing, filtration media, biomedical textiles, antistatic textiles, electrostatic discharge applications, charge storage devices, sensors and actuators, electromagnetic shielding, and so on.



1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, son zamanlarda kimya, elektronik, tıp, otomotiv, gıda, tekstil, çevre koruma ve biyoteknoloji gibi pek çok farklı uygulama alanlarında önemli ilerlemeler sağlayan nano boyuta sahip materyallerin sentezi, üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili gelişen teknolojilere paralel olarak önemli bir gelişme göstermiş ve popüler hale gelmiştir (Joshi ve Bhattacharyya, 2011; Kung ve Kung, 2004; Kathirvelu ve diğ, 2008).

Nanoteknoloji, 1 ila 100 nm boyut aralığında, tasarım, sentez, üretim ve kontrol edebilme kabiliyeti sağlayan teknikleri kapsamaktadır. Nanometre mertebesinde boyutlara sahip malzemeler, yeni performans özellikleri ve fonksiyonları gösteren materyallerin ve cihazların geliştirilebilmesine olanak sağlar (Joshi ve Bhattacharyya, 2011; Kung ve Kung, 2004).

Tekstil endüstrisi, nanoteknolojiyi başarılı bir şekilde kullanarak, farklı nanoteknoloji uygulamalarını tüketiciye sunan endüstrilerin ilklerinden olmuştur. Nanokompozit lifler, nanolifler, nanokaplamalar ve nanokompozit kaplamalar, nano bitim işlemleri, tekstil endüstrisinin nanoteknolojinin avantajlarını deneyimlediği uygulamalara örneklerdir (Joshi ve Bhattacharyya, 2011; Zhou ve diğ, 2011; Verdier ve diğ, 2014; Yu ve diğ, 2007; Taher, 2012). Tekstil alanında yapılan çalışmalarda, daha çok üretim ya da bitim işlemleri sırasında nanomateriyallerin kullanılması ile tekstil malzemelerinin mevcut özelliklerin iyileştirilmesi ya da tekstil malzemelerine yeni fonksiyonel özellikler kazandırılmasına odaklanıldığı görülmektedir (Joshi ve Bhattacharyya, 2011).

Bu doktora tezinin konusu, nanokompozit nanolif ve liflerin tasarımı ve geliştirilmesidir. İlk bölümde, konuya kısa bir girişin ardından, tezin amacı, hedefler ve ana hatları ile tezin planı verilmiştir. İkinci bölümde, tez kapsamında kullanılan malzeme ve metotlar hakkında bilgi verilip, polianilin, karbon nanotüpler, gümüş nanopartiküller, titanyumdioksit nanopartiküller ve nanokilin kullanılması ile geliştirilen kompozit yapıları nanolif ve lifler hakkında yapılan çalışmalara yönelik literatür çalışmasına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, nanolif ve liflere farklı

özelliklerin birlikte kazandırılması amacı ile nanokompozit yapıları nanolif ve lif üretimi ile ilgili deneysel çalışmalar verilmiştir. Dördüncü bölümde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve gelecekte yapılabilecek çalışmalarla ilgili öneriler sunulmuştur. Referanslar ve yazara ait özgeçmiş tezin sonunda görülebilir.

1.1 Tezin Amacı

Tezin amacı, farklı nanopartiküllerin (karbon nanotüpler, gümüş, titanyumdioksit, nanokil, vb.) ve PANI ve benzeri iletken polimerlerin farklı kombinasyonlarda birlikte kullanılması ile ((PAN/PANI/CNT/Ag), (PAN/TiO₂/Ag), (PAN/nanokil/Ag), vb.) poliakrilonitril liflerine çok fonksiyonluluk (iletkenlik, antibakteriyellik, kendi kendini temizleme, UV koruma, güç tutuşurluk, mekanik özellik geliştirme vb.) kazandırılması, nanokompozit yapıları çok fonksiyonlu nanolif/lif tasarımı ve geliştirilmesidir. Elde edilen nanokompozit yapıları, çok fonksiyonlu poliakrilonitril liflerinin yüksek katma değerli yeni kullanım alanlarına yönelik ürünlerin üretiminde kullanılması mümkün olacaktır. Ayrıca, özde PA 6, kabukta PA 6/TiO₂, kullanılarak koaksiyal nanolif üretilmiş, daha düşük oranda TiO₂ kullanımı ile daha yüksek fotodegradasyon etkinlik sağlanması amaçlanmıştır.

- ✓ Polianilin, karbon nanotüpler ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile iyi düzeyde mekanik özellikler sergileyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Karbon nanotüp katkısı ile mekanik özellikler, termal özellikler ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilebileceği, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilebileceği, polianilin katkısı ile yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösteren karbon nanotüp ve gümüş nanopartiküller arasında iletken yolların oluşturulması ile elektriksel iletkenliğin belirgin şekilde geliştirilebileceği düşünülmüştür. İletken tekstillerin, insanların korunması, elektromanyetik kalkanlama, elektrostatik yük dağıtıcı, ısıtıcı, giyilebilir elektronikler, veri depolama ve iletimi ve sensörlerde uygulama alanları bulunmaktadır.
- ✓ Titanyum dioksit ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyum dioksit katkısı ile kendi kendini temizleme, antibakteriyellik, elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi,

gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Nanokompozit yapıları nanoliflerin yanı sıra sadece kabuk kısmında TiO_2 içeren koaksiyal nanolifler üretilmiş, yüzeye yakın bir şekilde yerleşen TiO_2 'nin daha az katkı malzemesi kullanımı ile daha yüksek fotodegradasyon aktivitesi göstereceği düşünülmüştür. Kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanoliflerin medikal tekstiller, koruyucu tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında avantaj sağlayacağı düşünülürken; çok fonksiyonlu filamentlerin hijyenin çok önem taşıdığı giysi, döşemelik kumaş, halılar, oyuncaklar, koruyucu tekstiller, medikal tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca geliştirilecek antistatik özelliğin, toz toplama sistemlerinde, patlama, yangın ve yaralanmalara sebep olabilecek istenmeyen statik yüklerin birikmesini önleyebilecektir.

- ✓ Nanokil ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile güç tutuşur, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Nanokil katkısı ile güç tutuşurluk, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi planlanmıştır.

1.2 İkincil Hedefler ve Genel Taslak

Bu çalışmanın ikincil hedefleri aşağıda belirtilmiştir:

- ✓ Katkı oranlarının, nanokompozit yapıları nanolif/liflerin özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi,
- ✓ PANI katkılı nanolif/liflerde solvent türünün, dopant türünün, farklı çözelti hazırlama prosedürlerinin (süre, karıştırıcı, homojenizasyon, işlem sırası) nanolif/liflerin özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi,
- ✓ çok fonksiyonlu kompozit nanolif/liflerin üretimine yönelik optimum koşulların belirlenmesi,
- ✓ nanokompozit yapıları nanolif/liflerin morfoloji, kimyasal yapı, kristalinite, mekanik özellikler, termal özellikler ve elektriksel iletkenlik, antibakteriyellik, kendi kendini temizleme gibi fonksiyonel özellikler açısından karakterizasyonu.

Öncelikle daha az malzeme ile daha kolay üretim imkanı sağlayan elektroegirme yöntemi kullanılarak nanokompozit yapıları nanolifler üretilmiş, proses, katkı oranları, vs. açısından optimum şartlar belirlenmiş, nanolif üretimi sırasında elde edilen

sonuçlara bağlı olarak, nanokompozit PAN filament üretimi planlanmıştır. Çalışma aşağıda listelenen aşamalardan oluşmuştur:

- ✓ PANI, CNT, AgNP, TiO₂, nanokil katkıları ile üretilen nanokompozit yapıları nanolif/lif ve TiO₂ katkısı ile üretilen koaksiyal nanolif çalışmaları ile ilgili literatür taraması,
- ✓ malzeme ve makina-teçhizatla ilgili hazırlık yapılması,
- ✓ nanokompozit PAN/PANI, PAN/CNT/AgNP ve PAN/PANI/CNT/AgNP nanoliflerin elektroegirme yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu,
- ✓ nanokompozit PAN/AgNP, PAN/PANI/AgNP, PAN/PANI/CNT, PAN/CNT/AgNP filamentlerin yaş lif çekim yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu,
- ✓ nanokompozit PAN/TiO₂ ve PAN/TiO₂/AgNP nanoliflerin elektroegirme yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu,
- ✓ nanokompozit PAN/TiO₂ ve PAN/TiO₂/AgNP filamentlerin yaş lif çekim yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu,
- ✓ nanokompozit PAN/Nanokil nanoliflerin elektroegirme yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu,
- ✓ PA(Öz)-PA/TiO₂(Kabuk) koaksiyal nanoliflerin üretilmesi ve karakterizasyonu.

Çözeltilerin hazırlanmasında ihtiyaca göre ultrasonik banyo, ultrasonik uç, mekanik karıştırıcı ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Nanokompozit nanolifler, döner toplayıcı yatay elektroegirme sistemi ile üretilmiştir. Nanokompozit liflerin üretiminde, laboratuvar tipi yaş çekim makinesi kullanılmıştır. Koaksiyal nanoliflerin optimizasyon çalışmaları, Gent Üniversitesi Tekstil Departmanı'nda sabit toplayıcı dikey elektroegirme sistemi ile üretilirken, geniş nanowebler hareketli toplayıcı ve hareketli iğne tablası içeren dikey egirme sistemli elektroegirme makinasında koaksiyal iğne kullanılarak üretilmiştir.

Nanolif/lif özelliklerinin belirlenmesinde, ihtiyaca göre taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), X-Işınlari kırınımı spektroskopisi (XRD), mukavemet cihazı, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), enerji dağılım spektroskopisi haritalama (EDS mapping), kullanılmıştır. PANI'in doplanması, AgNP oluşumu ve nispi miktarları UV-görünür ışık spektroskopisi (UV-Vis) ile değerlendirilirken, CNT'lere

fonksiyonel grupların eklendiği FTIR ile doğrulanmıştır. Ayrıca üretilen nanokompozit yapılı nanolif/lifler fonksiyonel özellikler açısından da test edilmiştir. PANI, CNT ve AgNP ilavesi ile üretilen nanolif/lifler elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel zellikler; TiO₂ ve AgNP ilavesi ile üretilen nanolif/lifler elektriksel iletkenlik, antibakteriyel etkinlik ve kendi kendini temizleme (fotodegradasyon); nanokil ile üretilen nanolifler yanma davranışları (güç tutuşurluk) açısından test edilmiş ve değerlendirilmiştir. TiO₂ katkısı ile üretilen koaksiyal nanolifler kendi kendini temizleme (fotodegradasyon) etkinlikleri açısından değerlendirilmiştir.



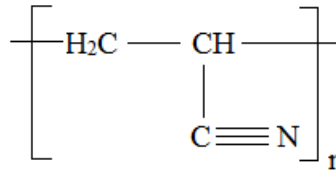
2. LİTERATÜR

Bu bölüm, tez çalışmasına konu olan malzemeler (polimerler ve katkı malzemeleri) ve üretim yöntemleri (elektroeğirme, koaksiyal elektroeğirme, yaş lif çekimi) hakkında genel bilgiler ve PANI, CNT, Ag, TiO₂, nanokil ilavesi ile üretilen nanolif ve/veya lifler ve kabuk kısmında TiO₂ içeren koaksiyal nanolifler konularında mevcut literatür çalışmalarını kapsamaktadır.

2.1 Tez Kapsamında Kullanılan Polimerler (Poliakrilonitril ve Poliamid) ve Katkı Malzemeleri (Polianilin, Karbon Nanotüpler, Gümüş Nanopartiküller, Titanyum dioksit Nanopartiküller, Nanokiller) Üzerine Genel Bilgiler

2.1.1 Poliakrilonitril

Kimyasal yapısı Şekil 2.1’de görülmekte olan poliakrilonitril, lif üretiminde en çok kullanılan polimerlerden birisidir.



Şekil 2.1 : Poliakrilonitrilin kimyasal yapısı (Stevens, 1999).

Akrilonitril monomeri, poliakrilonitril liflerinin temel yapısını oluşturur. Özellikle filtrasyon uygulamalarında kullanılan homopolimer PAN, akrilonitril monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilir (Warner, 1995). Sahip olduğu çok kompakt yapısı, solvent içerisinde çözünmesi ve boyanması sırasında bazı zorluklara sebep olur. Çözünmesinin ve boyanabilmesinin kolaylaştırılmasına yönelik olarak polimerizasyon işlemi sırasında akrilonitril monomeri ile birlikte metil akrilat, vinil asetat gibi bir ya da iki komonomer kullanılabilmektedir. %85 ve üzeri akrilonitril monomeri içeren lifler, akrilik olarak adlandırılmaktadır (Bajaj, 1997). PAN polimerizasyonunda, çözelti polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu en çok kullanılan iki yöntemdir. Çözelti polimerizasyonunda, akrilonitril monomeri dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc), dimetilsülfoksit (DMSO) gibi

uygun bir solvent içerisinde çözünür. Amonyum persülfat, benzoil peroksit gibi katalizörler kullanılabilir. Polimerizasyonun başlaması için karışım ısıtılır. Süspansiyon polimerizasyonunda, genelde su içerisine, monomerde çözünebilen katalizör ve stabilizatörlerin eklenmesi ile süspansiyon oluşturulur ve monomer küçük damlacıklar halinde bu karışıma eklenir. Polimerizasyon sırasında, taneciklerin topaklanmasını önlemek için, süspansiyonun sürekli karıştırılması gerekir. Polimerizasyon, serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşir ve katı halde polimer elde edilir (Bajaj, 1997).

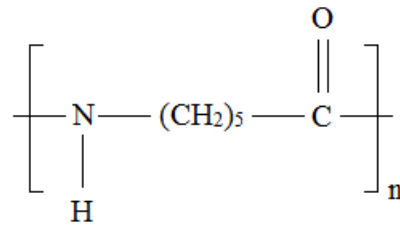
Poliakrilonitrilin özellikleri Çizelge 2.1’de görülmektedir. Poliakrilonitril lifleri, hafif olup, dökümlüdürler. Rezilyans özellikleri iyi olup, güneş ışığı ve dış hava koşullarına dayanıklıdırlar. Yüksek ışık haslığına sahiptirler. Poliamid ve poliester lifleri ile kıyaslandığında daha düşük kopma uzaması gösterirler. Yünle kıyaslandığı zaman, daha yüksek mukavemet değerine sahiptir. Mekanik özellikleri sıcaklık ve rutubetten önemli derecede etkilenir. Yüksek öz dirence sahip olması elektrostatik olarak yüklenmesine sebep olmaktadır (Bajaj, 1997; Price ve diğ, 2010). 80-100 °C ve 140-160 °C aralıklarında iki camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Birinci camsı geçişin van der Waals kuvvetlerinin azalmasıyla birlikte oluşan zincir hareketliliği sonucu meydana geldiği, ikinci camsı geçişin nitril gruplarının dipol-dipol ayrışmasının sonucu olduğu belirtilmektedir. Erime noktasının 320 °C civarında olduğu düşünülmektedir. Polimer erime noktasına ulaşmadan bozunmakta ya da halkalaşmaktadır (siklizasyon) (Bajaj, 1997). Eriyik oluşturmak mümkün olmadığı için, lif üretiminde yaş ya da kuru lif çekimi yöntemleri kullanılmaktadır.

Poliakrilonitril lifleri, çorap, süveter, spor giysiler, oyuncaklar, battaniyeler, döşemelik kumaşlar, halılar, perdeler gibi tekstil ürünlerinin üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Düşük yoğunlukları, yüksek termal stabiliteleri ve yüksek mukavemetleri nedeni ile teknik tekstil uygulamalarında da kullanılabilir (Price ve diğ, 2010). Örneğin; otomotiv, tıp, eczacılık, maden ve rafineri endüstrilerinde kullanılan filtreleme uygulamalarına yönelik filtrelerin üretiminde kullanılmaktadırlar (Url-1; Url-2). Asitlere karşı yüksek dayanıma sahip olmaları nedeni ile asidik koşullarda ıslak filtrasyon işlemlerinde kullanıma uygundur. Ayrıca kuru filtrasyon için de önerilmektedirler (Bajaj, 1997). Yüksek biyouyumlulukları sayesinde biyomalzemeler alanında (örneğin, yapay kaslar, vb.) tercih edilmektedirler. Üstün mekanik (çekme ve

basma) özellikleri ve yüksek karbon verimlilikleri, karbon lifi üretiminde en çok kullanılan öncü madde (prekürsör) olmasına sebep olmuştur (Xia ve Lu, 2010).

2.1.2 Poliamid 6

Kimyasal yapısı Şekil 2.2’de verilen poliamid 6, tekstil uygulamalarında sıkça kullanılan bir diğer polimerdir. ϵ -kaprolaktamın halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenir. Halka açılması polimerizasyonu sırasında, her bir kaprolaktam molekülünün yapısındaki amid bağı kırılır, aktif karboksil ve amid gruplarının diğer monomerler ile bağ oluşturması ile polimerizasyon ilerler. Yan ürün oluşmaması sebebi ile katılma (poliadisyon) reaksiyonu olarak da isimlendirilebilmektedir. ϵ -kaprolaktamın halka açılması polimerizasyonunda, ticari olarak yaygın şekilde kullanılmakta olan iki uygulama görülmektedir. Birincisi, hidrolitik proses olarak da adlandırılan, su ile başlatılan polimerizasyon işlemidir. ϵ -kaprolaktama otoklav ya da reaktör içerisinde % 5-10 oranında su eklenir ve polimerizasyonun gerçekleşip PA 6’nın oluşması için basınç uygulanır. İkinci yöntemde, katyonik veya anyonik katalizörün de bulunduğu ortamda ϵ -kaprolaktam kaynama noktasına kadar kaynatılır (Tirrell ve diğ, 1975; Stevens, 1999). Katyonik polimerizasyonda, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda, sodyum hidrid, sodyum amid gibi güçlü bazlar ya da alkali metaller anyonik katalizörler olarak kullanılırlar. Katalizörden monomere aktarılan yük nedeni ile monomerler reaktif hale gelirler. Her bir reaktif monomer, diğer monomerler ile reaksiyona girerek, lineer polimeri oluştururlar (Stevens, 1999).



Şekil 2.2 : PA6’nın kimyasal yapısı (Stevens, 1999).

Poliamid 6’nın özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Camı geçiş sıcaklığı 50 °C, erime noktası 210 °C civarındadır. Mekanik özellikleri güneş ışığından olumsuz şekilde etkilenmektedir. Küf ve bakterilere karşı yüksek dayanıma sahiptir. Güçlü asitler içinde hızlıca çözünür. PA6 lif üretiminde eriyikten lif üretimi yöntemi kullanılırken, nanolif üretiminde çözeltiden lif üretilmektedir. Yüksek mukavemetleri, sürtünme

dayanımları, rezilyans özellikleri sayesinde giysi ve halı üretimi için büyük önem taşımaktadırlar. Çorap ve ince bayan çorabı üretiminde yoğun bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca, taşıyıcı bantlar, V-kayışları, araçlardaki emniyet kemerleri, hortumlar, daktilo şeritleri, valizler, paraşütler, fırçalar, balık ağları ve filtreler poliamid kullanılarak üretilmekte ve araba lastiği üretiminde takviye olarak da kullanılmaktadır (Bajaj, 1997; Warner, 1995).

Çizelge 2.1 : Poliakrilonitril ve poliamid 6'nın özellikleri (Warner, 1995).

Özellik	Poliakrilonitril	Poliamid
Yoğunluk (g/cm ³)	1,17	1,08
Nem çekme (%)	2	4,5
Dayanıklılık	Orta	İyi
İzolasyon katsayısı (Hava=1)	0,14	0,1
Kimyasal ve bakteri direnci	İyi	Mükemmel
Elektriksel iletkenlik	Yalıtkan	Yalıtkan
Asitlerin etkisi	Zayıf asitlerden etkilenmez. Pamuğa göre daha dayanıksızdır.	Kuvvetli asitler içerisinde kolayca çözünür.
Bazların etkisi	Zayıf bazlardan etkilenmez.	
Güneş ışığına direnci	İyi	
Erime noktası (T _m)	-	210 °C
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g)	80-100/140-160 °C	50 °C
Tutuşma sıcaklığı	520 °C	560 °C
Çözücü solventleri	DMF, DMAc, DMSO	Formik asit, asetik asit
Sulu lekelenme direnci	İyi	Zayıf

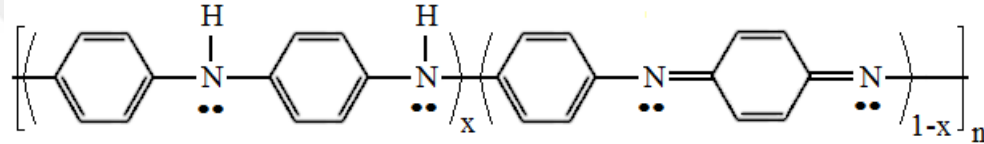
2.1.3 Polianilin

İletken polimerler, yapılarındaki konjüge çift bağlar sayesinde elektriği iletme özelliğine sahip polimerlerdir. Günümüzde poliasetilen, polipirrol, politiyofen, polianilin, poli (N-vinil karbazol), poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli-p-fenilen, poli-p-fenilen vinilen gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; toz, süspansiyon, film veya levha şeklinde üretilmektedirler. Nötr formda iken yalıtkan ya da yarı iletken olan iletken polimerler, yayılmış (delokalize olmuş) yükleri oluşturan yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonları (doplanma) sonucunda elektriksel olarak iletken hale gelirler. (Babu ve diğ, 2013; Patil, 2000). Yoğun ilgi gören ve çalışmalarda sıklıkla incelenen iletken polimerlere ait literatürde karşılaşılan en yüksek iletkenlik değerleri Çizelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2 : Farklı iletken polimerlere ait iletkenlik değerleri.

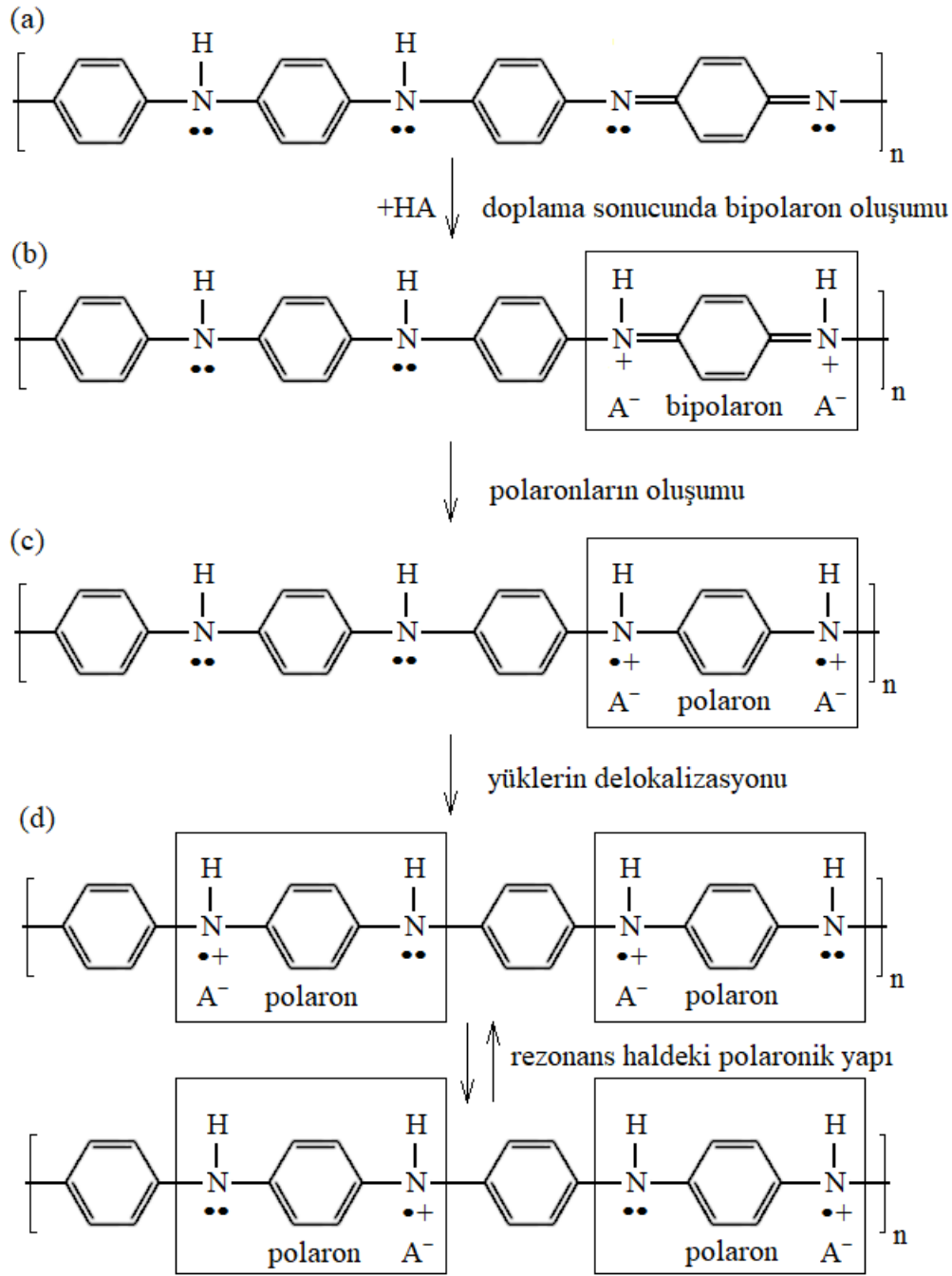
İletken polimer	İletkenlik (S/cm)	Kaynaklar
Poliasetilen	10^5	Tsukamoto ve diğ, 1990
Poli-p-fenilen-vinilen	10^4	Ahlskog ve diğ, 1997
PEDOT	10^3	Alemu ve diğ, 2012
Polipirol	10^3	Kaur ve diğ, 2015
Polianilin	10^2	Tigelaar ve diğ, 2002
Poli-p-fenilen	10^2	Kumar ve Sharma, 1998
Polikarbazol	10	Sangwan ve diğ, 2016

Polianilin en çok araştırılan iletken polimerlerden bir tanesidir. Şekil 2.3'te kimyasal yapısı görülmekte olan polianilin, yükseltgenmiş kuinoid ve indirgenmiş benzonoid birimlerinden oluşur. x'in aldığı değer, oksidasyon durumunu belirler. x=1 ise, leukoemeraldin; x=0 ise, pernigranilin; x=0,5 ise emeraldin olarak adlandırılır.



Şekil 2.3 : PANI emeraldin formunun kimyasal yapısı. Azot atomlarının altındaki noktalar yalnız çiftleri göstermektedir (Baćani ve diğ, 2009).

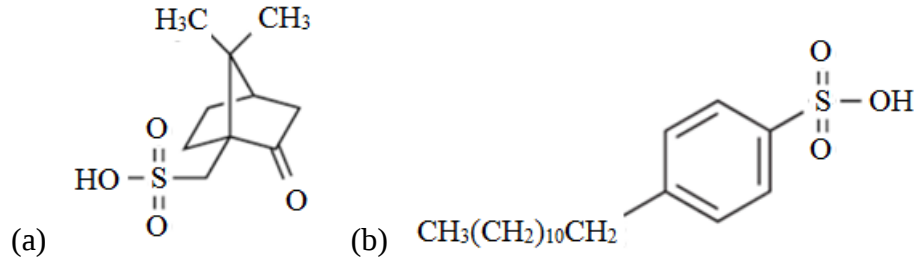
Emeraldin formu iletken değilken, emeraldinin protonik asit ile doplanması neticesinde oluşan emeraldin tuzu (Şekil 2.4) yüksek iletkenlik sergiler. Doplama işlemi, katkı maddeleri (dopant) ile polimerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi sonucunda, yapısında yük taşıyıcılarının oluşturulması işlemidir. Katı hal fiziğinde, polimerin yükseltgenmesi ile gerçekleşen doplama işlemi, p-tipi; indirgenmesi ile gerçekleşen doplama işlemi ise n-tipi doplama olarak adlandırılmaktadır. Yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları neticesinde polimer yapısında polaron ve bipolaron formunda yük taşıyıcıları oluşur ve bu yük taşıyıcıları polimerin iletken özellik kazanmasını sağlar. Emeraldinin doplanması ve doplama sırasında polaron ve bipolaron oluşumu Şekil 2.4'te görülmektedir. Kuinoid diimin grubundan bir elektron koparılması polaron (radikal katyon) oluşumu ile sonuçlanırken, iki elektron koparıldığında bipolaron (dikatyon) oluşur. Bipolaronlardaki yüklerin organize olması da makromolekül yapısında polaron oluşumu ile sonuçlanır (Premvardhan ve diğ, 2001; Wallace ve diğ, 2009; Jin ve diğ, 2010; Molapo ve diğ, 2012). Polaron ve bipolaronlar aralık bandına yerleşerek, elektronların hareketini kolaylaştırırlar ve böylece polimere iletkenlik kazandırılırlar.



Şekil 2.4 : Emeraldinin protonik asit ile doplanması sonucunda iletken emeraldin tuzunun oluşumu: (a) Emeraldin; (b) Doplama sonucu bipolaron oluşumu; (c) Polaron oluşumu; (d) Yüklerin delokalizasyonu ve emeraldin tuzunun oluşumu. Azot atomundaki '+' sembolleri protonlanan azot atomlarındaki delikleri göstermektedir. (Wallace ve diğ, 2009; Molapo ve diğ, 2012).

Polianilin, kolay bir şekilde sentezlenebilir. Çoğu zaman anilinin oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenir. Monomerin oksidasyonu, organik ya da inorganik bir katalizör ya da uygulanan elektriksel potansiyel ile sağlanır. Bu işlem sırasında, monomer yapısında oluşan katyon ya da katyon radikalleri polimer zincir büyümesini

başlatırlar (MacDiarmid ve diğ, 1986; Sapurina ve Shishov, 2012). Ayarlanabilir doplanma karakteristikleri, elektriksel iletkenlik özelliğinin ayarlanabilir olmasını sağlar. Yüksek oksidatif ve kimyasal stabilitesi vardır. Nispeten ucuzdur ve diğer polimerler ile yüksek uyumluluk gösterir (Stejskal ve Sapurina, 2005; Hosseini ve Entezami, 2005; Jin ve diğ, 2010; Zhai ve diğ, 2010; Pan ve diğ, 2005; Raeesi ve diğ, 2009). Özellikle filtrasyon uygulamalarında kullanılan membranlar, akıllı kumaşlar, plastik mikroelettronik parçalar, sensörler, piller, elektrokromik cihazların üretimi için dikkat çekmektedir (Pan ve diğ, 2005; 2010; Stejskal ve Sapurina, 2005; Li ve diğ, 2006; Cardenas ve diğ, 2007; Geng ve diğ, 1997; Ansari ve Keivani, 2006; Basavaraja ve diğ, 2009). Ayrıca, antibakteriyel özellik göstermektedir (Boomi ve diğ, 2014; Nikolaidis ve diğ, 2011; Shi ve diğ, 2006). Tüm bu olumlu ve avantajlar sunan özelliklerinin yanı sıra, çözünmesinin ve ısıl işlenebilirliğinin düşük olması kullanımının artmasına engel teşkil etmektedir. Kolay çözünmesini ve ısıl işlenebilirliğini arttırmaya yönelik pek çok araştırma çalışması yapılmıştır (Cao ve diğ, 1992; Sariciftci ve diğ, 1993; Davies ve diğ, 1995). Cao ve diğ (1992), kamfor sülfonik asit veya dodesilbenzen sülfonik asit (Şekil 2.5) gibi uzun alkil grupları içeren organik asitlerle doplanan polianilinin, m-kresol, kloroform, NMP, ksilen gibi organik solventlerde çözülebilir hale geldiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.5 : (a) kamforsülfonik asit (CSA); (b) dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) dopantlarının kimyasal yapısı (Nicolas-Debarnot ve Poncin-Epaillard, 2003).

DBSA'nın baş kısmı (-C₆H₄SO₃H) emeraldin formunu doplayıp iletken olmasını sağlarken, uzun alkil kuyruk kısmı ise (C₁₂H₂₅-) polimer zincirinden dışarı doğru uzantılar oluşturur ve uygun solventler içerisinde yüzey aktif maddeler gibi davranarak çözülebilir olmasını sağlar (Bácani ve diğ, 2009). Kullanılan solventin çeşidine bağlı olarak, hazırlanan çözeltilerden iletkenliği 400 S/cm olan filmlerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Örneğin, m-kresol solventi içerisinde hazırlanan polianilin çözeltisinden, 100-400 S/cm civarında iletkenliğe sahip film elde edilebilmiştir (Pomfret ve diğ, 2000).

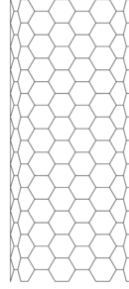
Literatürde, polianilin ilavesiyle elde edilen polimer kompozitlere yönelik pek çok çalışma yapıldığı görülmektedir (Segal ve diğ, 2001; Liangcai ve diğ, 2001; Zhang ve diğ, 2002; Pan ve diğ, 2010). Doplanmış polianilinin yalıtkan polimerler ile karıştırılması, elektriksel iletkenlik gösteren kompozit polimerlerin üretilebilmesini mümkün kılmaktadır (Lee ve Yang, 2010). Film formundaki kompozit malzemelerin iletkenlikleri, solvent tipi ve dopant tipi gibi diğer bazı faktörlerden de etkilenmekle birlikte, temel olarak kompozit film içerisindeki PANI içeriğine bağlıdır (Paul ve Pillai, 2001) ve farklı solvent, dopant ve PANI içeriği ile yapılan çalışmalarda, genel olarak 10^{-11} S/cm ile 300 S/cm aralığında değişim göstermektedir (Lee ve Yang, 2010; Jausseume ve diğ, 2000).

Polianilin ilavesi ile iletken nanoliflerin elde edilmesine yönelik çalışmalar da mevcuttur ve elde edilen iletken nanoliflerin sensörler (Bishop-Haynes ve Gouma, 2007), doku mühendisliği (Z. Li ve diğ, 2006), süperkapasitörler (Chaudhari ve diğ, 2013), esnek güneş pili hücreleri (Peng ve diğ, 2012), hidrojen depolama sistemleri (Phani ve diğ, 2014) gibi uygulamalar verimli bir şekilde kullanılabilecekleri belirtilmektedir.

2.1.4 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT) kompozitlerin takviyelendirilmesinde ve/veya fonksiyonelleştirilmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet, uzunluk/çap oranları, termal ve elektriksel iletkenlikleri ve düşük yoğunluk değerleri gibi özgün özelliklere sahiptirler (Baughman ve diğ, 2002; Chen ve diğ, 2010; Iijima, 1991) ve bu özellikleri sayesinde pek çok uygulamada kullanılmaktadırlar (Coleman ve diğ, 2006a,b). Çapları 1 ila 100 nm aralığında değişirken, uzunlukları birkaç cm olabilmektedir. Yoğunlukları $1,3 \text{ g/cm}^3$ 'dür. E-modülü değerleri 1 TPa olabilirken (Coleman ve diğ, 2006a), görülen en yüksek mukavemet değeri 63 GPa'dır (Coleman ve diğ, 2006a; Yu ve diğ, 2000). Elektriksel iletkenlikleri 10^6 S/m olabilmektedir (Min ve diğ, 2009). Tek duvarlı (SWNT) ve çok duvarlı (MWNT) karbon nanotüpler en çok kullanılan karbon nanotüplerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, tek bir grafen yaprağının rulo formunda sarılması sonucu oluşan silindir yapıya sahiptirler. Çapları yaklaşık 1 nm, uzunlukları birkaç cm'dir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT), iç içe, aralarında 0,35 nm boşluk bulunacak şekilde yerleşmiş grafen yapraklarından oluşan silindirik yapılardır. Çapları 2 ila 100 nm aralığında değişebilmektedir

(Coleman ve diğ, 2006a). Karbon nanotüplerin yapıtaşı olan grafen düzlemi Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 : Karbon nanotüpleri oluşturan grafen yaprağının yapısı (Lawal, 2016).

Karbon nanotüpler aralarında oluşan van der Waals kuvvetleri nedeniyle demetler halinde bulunurlar. Nanolif/lif yapısına eklendikleri zaman, özelliklerinden tam olarak faydalanabilmek, kompozit lif yapısı içerisinde uniform şekilde dispers edilmelerini ve hizalanmaları gerektirir. Literatürde, dispers edilmeleri ve hizalanmalarına yönelik geliştirilen pek çok yaklaşım görülmektedir. Haddelme, ultrasonik homojenizasyon, yüksek kayma hızında karıştırma, kimyasal işlemler ile fonksiyonel grup eklenmesi, karbon nanotüplerin polimer içerisinde iyi bir şekilde dispers edilebilmeleri için uygulanan bazı yöntemlerdir (Hou ve diğ, 2005). Eğer iyi bir şekilde dispers edilmezlerse, stres noktaları olarak davranıp, malzemenin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkileyebilirler. Karbon nanotüp katkısı ile kompozit malzeme geliştirilirken, eklenen karbon nanotüp miktarı da önem taşımaktadır. Çünkü en yüksek mukavemet değerinin optimum miktarda karbon nanotüp ilavesi ile elde edildiği görülmektedir. İlave edilen karbon nanotüp miktarı, optimum değer üzerinde olduğu zaman, işlenebilirlik ve özellikler olumsuz yönde etkilenmektedir.

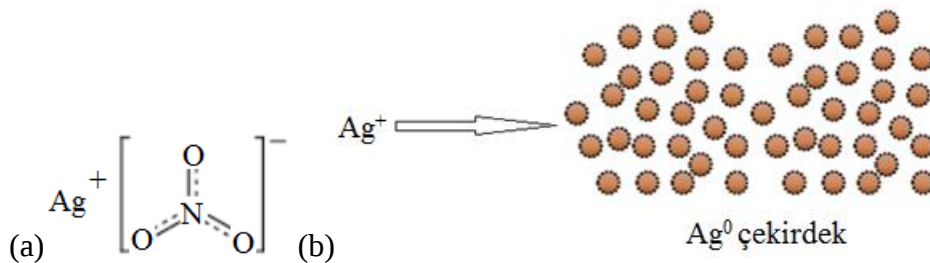
Lif yapısına karbon nanotüplerin eklenmesi, optimum şartların sağlanması koşulu ile mekanik özelliklerin, termal stabilitenin ve elektriksel iletkenliğin gelişmesini sağlamaktadır (Chae ve diğ, 2005; Choi ve diğ, 2009; Ge ve diğ, 2004; Qiao ve diğ, 2011; Saeed ve Park, 2010; Wang ve diğ, 2012).

2.1.5 Gümüş nanopartiküller

Metal nanopartiküller, atomlardan, yüzeylerden ve bütün halindeki (bulk) materyallerden farklı olan etkileyici özelliklere sahiptirler (Blackman, 2009). Gümüş (Ag), bakır (Cu), ve altın (Au) yoğun şekilde araştırılmakta olan nanopartiküllerdir. Gümüş, çok eski zamanlardan beri antibakteriyel uygulamalarda bakteri, virüs ve

mikroorganizmalara karşı kullanılmaktadır (Rai ve diğ, 2009). Gümüş nanopartiküller (AgNPs) ya da nanogümüş çapları 1 ila 100 nm arasında değişen gümüş atomu kümeleridir (Chaloupka ve diğ, 2010). Gümüş nanopartiküllerin, artan yüzey alanlarına bağlı olarak daha yüksek antibakteriyel özellik göstermesi beklenmektedir ve bu nedenle yoğun bir şekilde araştırmalara konu olmaktadır (Sondi ve Salopek, 2004; Baker ve diğ, 2005; Morones ve diğ, 2005; Panáček ve diğ, 2006). Gümüş nanopartiküller, hücre zarına tutunup zarar vererek, hücre içerisine nüfuz ederler ve hücre DNA'sına zarar verirler ya da hücre solunum zincirini bloke ederek hücrenin ölümüne sebep olurlar. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyellik mekanizmaları, serbest radikal oluşumu ve serbest radikallerin başlattığı hücre zarı hasarı ile açıklanabilir (Klasen, 2000; Song ve diğ, 2006; J. S. Kim ve diğ, 2007). Gümüş, metaller arasında en yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen, kompozit malzeme üretiminde iletkenlikten ziyade antibakteriyel özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Yakın zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda, gümüş nanopartiküllerin eklenmesi ile üretilen kompozit malzemelerde iletkenliğin de değerlendirildiği görülmektedir (Ucar ve diğ, 2015a; Demirsoy ve diğ, 2016). Diğer tüm nanopartiküller gibi, gümüş nanopartiküller de topaklaşma eğilimindedir. Polimer içerisinde homojen bir şekilde dispers edilmelerini sağlayacak optimum koşullar sağlanmalıdır.

Gümüş nanopartikül ilavesi ile nanokompozit yapılı nanolif/lif üretiminde, kimyasal yapısı Şekil 2.7 (a)'da gösterilmekte olan gümüş tuzu öncü madde olarak kullanılır ve gümüş iyonlarından gümüş nanopartiküllerin elde edilebilmesi için indirgeme işlemi uygulanır (Şekil 2.7 (b)). Gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi ile liflerin rengi kahverengi olur ki bu durum dezavantaj olabilmektedir (Kizildag ve Ucar, 2016a, 2016b).



Şekil 2.7 : (a) AgNO_3 kimyasal yapısı; (b) İndirgeme ile gümüş nanopartikül sentezi (Agnihotri ve diğ, 2014).

Gümüş nanopartiküllerin ilave edilmesiyle nanolif mukavemet özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Ayrıca, antistatik ve antibakteriyel özellikler de sergileyen

nanokompozit yapıları nanolifler (Ucar ve diğ, 2015b), filtrasyon, koruyucu tekstiller, medikal tekstiller gibi uygulamalar için önem arz taşırlar (Shi ve diğ, 2011).

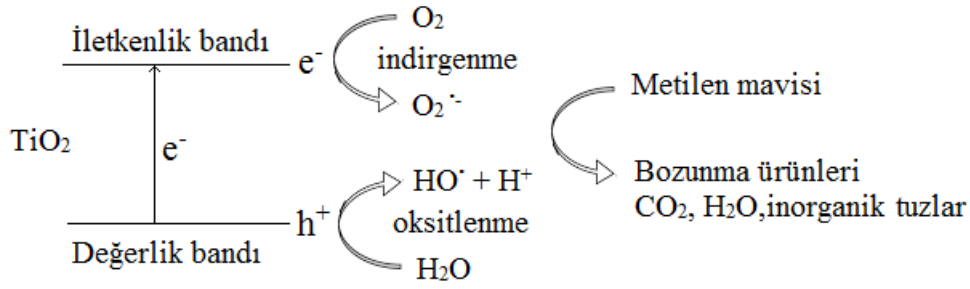
2.1.6 Titanyum dioksit

Titanyum dioksit (TiO₂), silikon dioksit (SiO₂), çinko oksit (ZnO), magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit (CaO) nanopartikülleri fotokatalitik etkinliğe, elektriksel iletkenliğe, kimyasal ve biyolojik bazı maddeleri UV altında okside etme yeteneğine sahiptirler. Titanyum dioksit geniş band aralığına (anataz yapılı 3,2 eV, rutil yapılı 3,0 eV) ve UV bölgesinde (<400 nm) optik absorplama yeteneğine sahip bir yarıiletkenidir (Barakat ve Kumar, 2015). Kimyasal yapısı Şekil 2.8’de verilen TiO₂’nin molekül ağırlığı 79,87 g/mol’dür. Anataz, rutil ve brokit olarak üç farklı kristal formda bulunabilir. Anataz ve brokit toz formunda bulunan sentetiklerde çok bulunurken, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen işlemlerde, daha stabil olan rutil formuna dönüşürler. Anataz form, düşük birleşme hızına sahip olması ve yüksek yüzey absorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeni ile fotokimyasal açıdan daha aktif olarak bilinir.



Şekil 2.8 : TiO₂ molekülü (Url-3).

TiO₂ nanopartikülleri fotokatalitik etkinlikleri nedeni ile yoğun olarak kullanılmaktadırlar (Othman ve diğ, 2012; Bozzi ve diğ, 2005; Meilert ve diğ, 2005). Fotokatalitik etkinlik, fotokatalizör tarafından UV ışınlarının (10 - 400 nm) absorbe edilmesine dayanmaktadır. TiO₂ nanopartikülleri UV ışığı absorbe ettiklerinde, yeterli enerjiye ulaşan elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler ve bu hareket ile değerlik bandında delikler, iletkenlik bandında elektron fazlası oluşur. Değerlik bandındaki delikler, su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluştururlar. İletkenlik bandına geçen elektronlar, oksijen molekülü ile reaksiyona girerek superoksit anyonlarını oluştururlar. Oluşan hidroksil ve superoksit radikalleri organik kirleticiler ile reaksiyona girerek bozunmalarına sebep olurlar. Optimum şartlar altında, bu iki reaktif ürünün, organik kirleticiler ile reaksiyona girmesi sonucunda, organik kirleticilerin mineralize olarak CO₂, H₂O ve inorganik tuzlara dönüşmeleri beklenir (Daels ve diğ, 2014; Bedford ve Steckl, 2010; Deveau ve diğ, 2007; Yang ve diğ, 2005). TiO₂’in fotokatalitik etkinlik mekanizması Şekil 2.9’da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.9 : TiO₂'in organik kirleticileri parçalama mekanizması (Daels ve diğ, 2014; Bedford ve Steckl, 2010; Deveau ve diğ, 2007; Yang ve diğ, 2005).

Metilen mavisi TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir boyarmaddedir. Yapısındaki benzen halkaları ve heteropolimerik bağ nedeni ile UV-görünür ışık spektrumunda sırası ile 292 ve 663 nm'de banda sahiptir (Houas ve diğ, 2001). TiO₂'nin UV ışığından etkilenmesi neticesinde oluşan radikaller, metilen mavisinin yapısındaki heteropolimerik bağın kırılmasına neden olurlar ve bunun sonucu olarak da UV-görünür ışık spektrumunda 663 nm'deki bandın şiddeti azalır. 663 nm'deki absorbans değerinde azalma, TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesinde kullanılır.

TiO₂ nanopartiküllerin fotokatalitik etkinlikleri, kendi kendini temizleme, antibakteriyel materyaller, UV-koruyucu malzemeler, çevre temizliği, su ve hava temizliği, gaz sensörleri ve yüksek verimliliğe sahip güneş enerjisi paneli uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır (Dastjerdi ve Montazer, 2010). Titanyum dioksitin altın ve gümüş gibi metaller ile birlikte kullanılması TiO₂'nin ışığı absorplayabildiği bölgeyi genişleterek (UV bölgeden görünür ışık bölgesine doğru), daha yüksek etkinlik göstermesini sağlamaktadır (Fu ve diğ, 2005). Fotokatalitik etkinliklerinin yanı sıra, antibakteriyel özellik (Fu ve diğ, 2005), UV-koruyucu (El-Dessouky ve Lawrence, 2011), antistatik (Gao ve diğ, 2016), hidrofil (Sawada ve diğ, 2003), ultra-hidrofobik (Rios ve diğ, 2008) özellik gösterdikleri bilinmektedir. Tüm özelliklerinden maksimum faydalanabilmek için, optimum miktarda kullanılarak, çok iyi bir şekilde dispers edilmeleri gerekmektedir.

2.1.7 Nanokiller

Nanokil nanopartiküller katmanlı mineral silikatlarıdır. Kimyasal yapı ve morfolojik açıdan farklılık gösteren Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit gibi değişik tipleri mevcuttur. Nanokiller, toprak ve yeraltı sularından bakır, çinko, kadmiyum gibi bazı metaller ile triflorin, atrazin, malatyon, paratyon gibi organik yapıya sahip

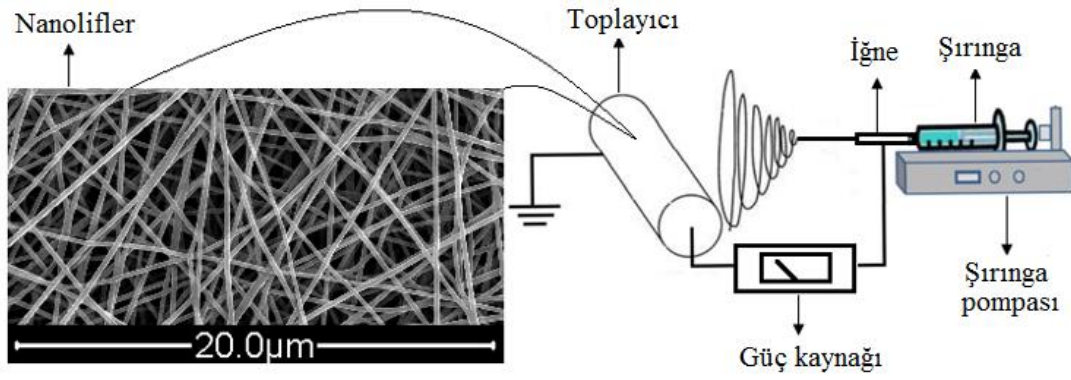
kirleticileri absorplama yeteneğine sahiptir (Ghosh, 2011). Ayrıca nanokil ilavesi ile polimer kompozitlerde mekanik ve termal özelliklerin iyileşirken, güç tutuşurluk sağlanmıştır (Jeong ve diğ, 2006). Bu tez kapsamında, güç tutuşur poliakrilonitril nanoliflerinin geliştirilmesine yönelik olarak, lif yapısına Bentonit ilave edilmiştir. Bentonit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimyasal yapısında olup, 360,31 g/mol molekül ağırlığına sahiptir.

Nanokiller, katmanlar arasındaki yüksek van der Waals çekim kuvvetleri, hidrofilik yapıları ve hidrofobik polimerler ile uyumsuzlukları nedeni ile topaklanma eğilimi gösterirler. Topaklar, polimer makromoleküllerinin düzgün bir şekilde oryante olabilmelerine engel teşkil ederler ve mekanik testler sırasında zayıf nokta oluştururlar. Dolayısı ile homojen bir şekilde dispers edilemeyen nanokiller hem polimer yapısını, hem de özelliklerini olumsuz şekilde etkiler. (Litchfield ve Baird, 2008; Sarasanantham ve diğ, 2010).

2.2 Nanokompozit Nanolif ve Nanokompozit Lif Üretim Yöntemleri Hakkında Genel Bilgiler

2.2.1 Elektroëirme

Elektroëirme (Şekil 2.10), lif çekiminde elektrostatik kuvvetlerin kullanıldığı bir nanolif üretme tekniğidir. Nanometre ile mikronaltı büyüklüğünde çapa sahip liflerin üretiminde kullanılabilen kolay ve düşük bir maliyetli bir yöntemdir (Qiao ve diğ, 2011). Elektroëirme düzeneği, güç kaynağı, şırınga pompası ve topraklanmış bir toplayıcıdan oluşur. Şırıngaya doldurulan polimer çözeltisi, bir şırınga pompası ile ayarlanan miktarda, iğneye beslenir. Güç kaynağı tarafından elektriksel yüklerle yüklenen iğne ile topraklanmış toplayıcı arasında elektrik alan oluşur. Voltaj değeri yükseldikçe, iğne ucundaki polimer çözeltisinin damlası üzerindeki elektriksel kuvvet artar ve çözelti toplayıcıya doğru çekilmeye başlar. Damlanın aldığı konik şekle Taylor konisi denir. Voltaj değeri daha da yükseltildiğinde, elektrostatik kuvvetlerin, çözeltinin yüzey geriliminden daha büyük hale gelmesi ile birlikte toplayıcıya doğru sürekli bir polimer jeti oluşur. Polimer jeti, iğneden toplayıcıya doğru giderken kararsız hale gelerek (eğilme ve dönme hareketleri) inceler. Bu kararsızlık sürecinde, polimer çözeltisinin içindeki solvent buharlaşır ve jet çapı hızlı bir şekilde azalır. Solventin buharlaşması ile birlikte katı hale gelen lifler, toplayıcı üzerinde nanoweb formunda toplanır (Picciani ve diğ, 2009; Fang ve diğ, 2011).



Şekil 2.10 : Elektroeğirme düzeneğinin şematik gösterimi.

Elektroeğirme sırasında, elektriksel alan içerisinde hareket eden jete, yerçekimi kuvveti, elektrostatik kuvvetler, Kolombik itme kuvvetleri, viskoelastik kuvvetler, yüzey gerilimi kuvvetleri ve sürtünme kuvvetleri etki eder. Yerçekimi kuvveti, elektroeğirme çözeltisini yoğunluğuna bağlıdır. Elektrostatik kuvvetler, materyal karakteristiklerine ve uygulanan voltaja bağlı olarak değişim gösterirler ve jetin uzamasını ve toplayıcıya doğru hareket etmesini sağlarlar. Polimer çözeltisini oluşturan polimer ve solventin türüne bağlı olarak değişim gösteren Kolombik kuvvetler, elektriksel alanda polimer jetinin kararsız hale gelmesinde temel etkindir. Oluşan viskoelastik kuvvetler, polimer ve solventin türüne ve polimerin moleküler ağırlığına bağlıdır ve jetin uzamasına karşıt şekilde etki ederler. Jetin uzamasına karşıt yönde etki eden bir diğer kuvvet, solvent türü, polimer ve katkı malzemelerine bağlı olarak değişim gösteren yüzey gerilimi kuvvetleridir. Sürtünme kuvvetleri, jet yüzeyi ile jeti çevreleyen hava arasında oluşur. Tüm kuvvetlerin etkisi altında kalan polimer jeti, iğneden toplayıcıya giderken kararsız hale gelerek inceler ve toplayıcı üzerinde nanoweb olarak toplanır (Wannatong ve diğ, 2004; Andradı, 2008; Lauricella ve diğ, 2015).

Polimer çözeltisi, elektroeğirme prosesi ve çevre ile ilgili pek çok parametre jetin elektrik alan içerisindeki kararsızlıklarını ve oluşan nanoliflerin özelliklerini etkiler (Ge ve diğ, 2004; Heikkilä ve Harlin, 2009; Yousefzadeh ve diğ, 2010; Picciani ve diğ, 2009). Çözelti ile ilgili parametreler çözelti konsantrasyonu, yüzey gerilimi ve iletkenliği, polimerin moleküler ağırlığı, solvent tipi, vb. parametreleri içerirken, elektroeğirme prosesi ile ilgili parametreler, polimer çözeltisinin besleme hızı, voltaj değeri, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ve iğne çapı gibi kullanılan düzenek ve elektroeğirme sırasında yapılan ayarlarla ilgili parametrelerdir. Ortam sıcaklığı ve nispi nem ise çevre ile ilgili parametrelerdir. Elektroeğirilebilirlik ve elde edilen

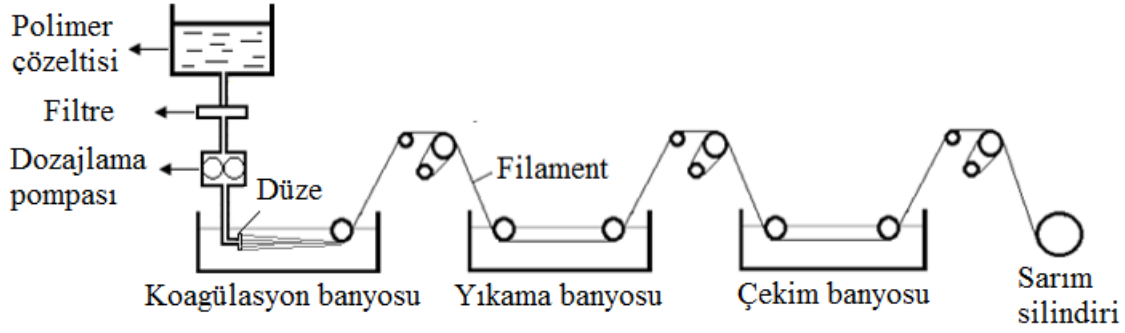
nanoliflerin özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahip olan tüm bu parametrelerin ve etkileşimlerinin, istenen özelliklere sahip nanolif elde edilebilmesi için doğru bir şekilde anlaşılmaları çok büyük önem taşımaktadır. Örneğin, ortalama nanolif çapı, genel olarak çözelti konsantrasyonunun artması, uygulanan voltajın artması ve polimer çözeltisinin besleme hızının artması ile artış göstermektedir (Andrady, 2008; Haider ve diğ, 2015; Elahi ve diğ, 2013).

Nanolifler büyük yüzey alanları, yüksek uzunluk/çap oranları, gözenekliliklerinin yüksek oluşu gibi eşsiz özellikleri, kolay üretilebilmeleri, kolay bir şekilde fonksiyonelleştirilebilir olmaları nedeni ile yoğun ilgi görmektedirler (Fang ve diğ, 2011; Shi ve diğ, 2015; Shi ve diğ, 2011; Reneker ve Yarin, 2008). Nanolifler, onları eşsiz kılan özellikleri sayesinde, doku mühendisliği (Ito ve diğ, 2005), yara örtücü yüzeyler (Khil ve diğ, 2003), ilaç salım sistemleri (Yang ve diğ, 2007), filtrasyon (Barhate ve Ramakrishna, 2007), sensörler (Wang ve diğ, 2002), yakıt hücreleri (Qiao ve diğ, 2011), süperkapasitörler (Qiao ve diğ, 2011), enerji üretimi ve depolanması (Wang ve diğ, 2008), kompozitlerde arayüz güçlendirilmesi gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar (Daelemans ve diğ, 2016).

Elektroegirme yöntemi nanokompozit yapıları nanoliflerin üretimini de mümkün kılmaktadır. Elektroegirme ile nanolif üretimi öncesinde hazırlanan eriyik ya da çözelti içerisinde bazı nanopartiküllerin eklenmesi ile üretilen nanokompozit nanolifler, fonksiyonel bazı özellikler göstermekte ve bu nedenle yoğun ilgi görmektedirler. Nanopartikül ilavesi ile mekanik ve termal özellikler gibi bazı yapısal özelliklerin iyileştiği, güç tutuşurluk, antibakteriyellik, su iticilik, kir iticilik, elektromanyetik kalkanlama, elektriksel iletkenlik bazı fonksiyonel özelliklerin geliştirilebildiği gösterilmiştir. Varolan nanopartiküllerdeki çeşitlilik, pek çok farklı uygulama için ümit vadeden çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip nanokompozit nanoliflerin üretimini mümkün kılmaktadır.

2.2.2 Yaş lif çekimi

Yaş lif çekim yöntemi (Şekil 2.11) çözeltiden lif çekim yöntemlerinden birisidir ve hazırlanan lif çekim çözeltisinin koagülasyon banyosu içerisinde bulunan düzelerden banyolara beslenmesi ve bu işlemi takip eden çekme, yıkama, kurutma işlemleri ile gerçekleşir.



Şekil 2.11 : Yaş lif çekim makinasının şematik görünümü.

İlk olarak, polimer uygun bir solvent içerisinde çözülerek akışkan lif çekim çözeltisi hazırlanır. Lif çekim çözeltisine renklendirme amacı ile boyarmaddeler ya da matlaştırmak amacı ile bazı katkı maddeleri eklenebilmektedir. Hazırlanan lif çekim çözeltisinin konsantrasyonu, polimerin çözünürlüğü ve yaş lif çekim makinasında çözeltiye uygulanabilen maksimum basınca göre belirlenir ve genellikle ağırlıkça % 10 ila % 30 aralığında değişim gösterdiği görülmektedir. Problemsiz lif çekiminin gerçekleştirilebilmesi için, lif çekim çözeltisi birçok kez filtrelendir ve havası alınır. Filtreleme sonrasında, lif çekim çözeltisi dozajlama pompası yardımıyla belli bir hızda düzeye beslenir. Yapay liflerin üretiminde kullanılan düzeler üzerinde 0,05 ila 0,38 mm aralığında çapa sahip birkaç yüze kadar delikler bulunur. Düze deliklerinden geçen polimer çözeltisi, lif formunda koagülasyon banyosuna ulaşır. Koagülasyon banyosu, çözücü bir madde (solvent) ile çözücü olmayan bir maddeden (nonsolvent) oluşan çözeltidir. Çözücü olarak genellikle polimer çekim çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan çözücünün aynısı ve nonsolvent olarak da su kullanılmaktadır. Koagülasyon banyosunda çözücü madde ile çözücü olmayan maddenin karşılıklı yer değiştirmesiyle polimer maddenin jel halinde lif formuna gelmesi gerçekleşir. Koagülasyondan sonra gerdirme yapılır. Filament sıcaklığı, sıcak su kullanılarak camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılır ve farklı hızlarda dönen silindirler arasında genellikle 3 ile 12 kat çekim uygulanır. Uygulanan çekim ile artan lif oryantasyonuna bağlı olarak lif mukavemeti de artar. Çekim işlemlerinin ardından yapılan yıkama işlemleri ile lif üzerindeki çözücü artıkları giderilirken, izleyen kurutma işlemi ile lif üzerindeki su uzaklaştırılır. Literatür incelendiğinde, koagülasyon banyolarının genellikle lif çekim çözeltisinde kullanılan solventin suyla karışımından hazırlandığı ve birbirini takip eden iki koagülasyon banyosundaki solvent: su (örneğin DMF: su) karışım oranlarının 60: 40 / 10: 90 veya 70: 30 / 20: 80 olduğu görülmektedir (Arbab ve diğ, 2011; Bajaj, 1997).

Çözelti reolojisi, kararsızlıkları, çözelti üzerine etki eden kuvvetlerin dengesi ve koagülasyon, yaş lif çekimi sırasında eğrilebilirliği, lif yapısını ve özelliklerini etkileyen temel etkenlerdir. Polimerin moleküler ağırlığına, solvent tipine, çözelti konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren çözelti viskozitesi, lif çekim çözeltisinin akış özelliklerini belirler. Sorunsuz bir lif çekiminin gerçekleşmesi için kalıp şişmesi (extrudate swell) gibi problemlerin önlenmesi önemlidir. Makromoleküller arası etkileşimler polimer çözeltisinin elastik yapısını etkiler. Polimer çözeltisi deforme oldukça, enerji depolar ve düzeden çıktığı anda depolanan enerji kalıp şişmesi ile salınır. Kalıp şişmesi sırasında, düzeden ince şerit halinde çıkan polimer çözeltisinin çapı artarken, hızı azalır. Kalıp şişmesi çok fazla olduğunda, lif yapısı ve özellikleri olumsuz etkilenirken, koagülasyon banyosu içerisinde kopuşlar yaşanabilir. Kalıp şişmesinin asgari düzeyde tutulabilmesi için, çözelti viskozitesi, besleme hızı, düze kalınlığı, koagülasyon hızı ve sarım hızının uygun şekilde ayarlanması gerekir.

Polimer çözeltisi, lif çekimi sırasında reolojik ve sürüklenme kuvveti (drag force) pek çok kuvvetin etkisi altındadır ve stabil bir lif çekimi, tüm kuvvetlerin dengede olduğu şartlarda gerçekleşir. Sürüklenme kuvveti, polimer çözeltisinin özelliklerine, koagülasyon banyosunun uzunluğuna, uygulanan lif çekim miktarına göre değişir ve eğirme hızını belirler. Filamentlerin sürüklenme kuvveti ve başlangıç reolojik kuvvetine karşı çekilmeleri gerekir. Makromoleküller arasındaki kohezyon kuvveti, uygulanması gereken kuvvetin büyüklüğünü belirler. Etkin olan kuvvetler, yaş çekim işleminin stabilitesini belirlerken, üretilen liflerin özellikleri üzerinde kısıtlı düzeyde etkiye sahiptir. Liflerin morfolojik özellikleri, koagülasyon kinetiği ve termodinamiğine göre oluşur. Koagülasyon sırasında, lif yapısındaki solvent, lif içerisinden banyoya geçerken, banyo içerisinde bulunan, çözücü olmayan (nonsolvent) lif yapısı içerisine girer. Böylece polimer katılarak lif formunu alır. Çözücü ve çözücü olmayanın birbirlerine göre hızları koagülasyon kinetiğini (koagülasyon hızını) belirler ve lif yapısı, koagülasyon hızına bağlı olarak oluşur. Koagülasyon hızının arttırılması ya da azaltılması yuvarlak kesitte liflerin üretimini mümkün kılmaktadır. Koagülasyon hızı arttığı zaman, difüzyon süresince etkilenmeden kalan kalın bir lif duvarı oluşurken, koagülasyon hızı azaldığı zaman, uniform bir koagülasyonun gerçekleşmesine izin veren ince bir lif duvarı oluşur ve koagülasyon süresince yuvarlak lif kesiti korunur. Koagülasyon hızının yüksek oluşu ayrıca lif yapısında büyük gözeneklerin oluşumu

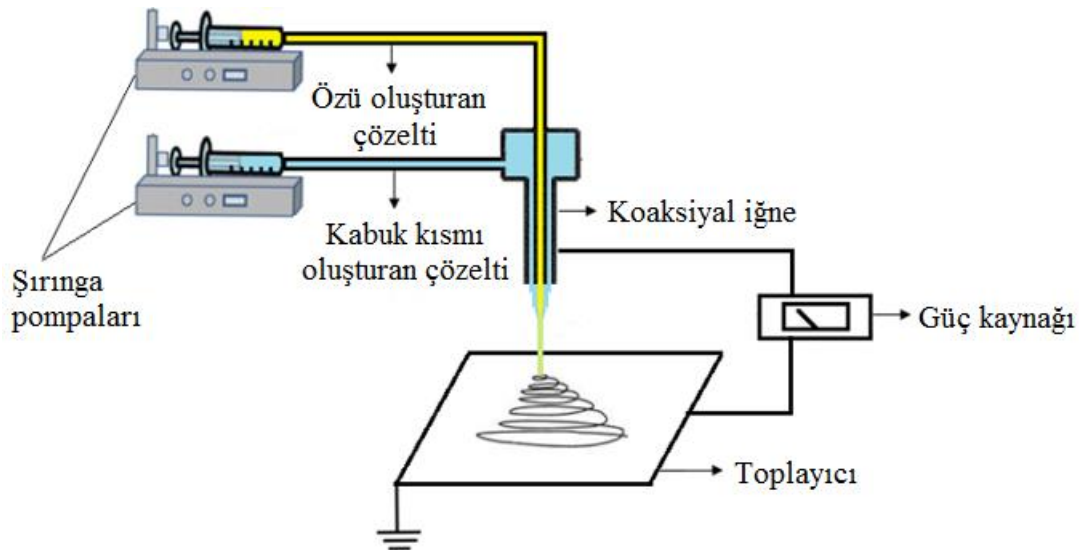
ile sonuçlanmaktadır. Sıcaklık artışı da lif yapısında gözeneklerin oluşması ile sonuçlanır ki, bu durum morfoloji oluşumunun termodinamik karakterini gösterir. (Bajaj, 1997; Url-4; Zerze ve McHugh, 2015; Oh ve diğ, 1996)

Koagülasyon sonrasında lifler, çekim, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçerler. Liflerin son kullanım alanlarına bağlı olarak özel işlemler uygulanabilir.

Poliakrilonitril (PAN), polivinilklorid (PVC), polivinilalkol (PVA), vb. yaş lif çekim yöntemi kullanılarak üretilen liflerdir (Zhang, 2014).

2.2.3 Koaksiyal elektroëirme

Son yıllarda, üretilen nanoliflerin özelliklerini iyileştirmek ve nanoliflere bazı fonksiyonel özellikler kazandırmak için konvansiyonel elektroëirme düzeneğinde pek çok değişiklikler yapılmıştır. Öz ve kabuk olmak üzere iki bileşenli nanoliflerin üretimine imkan veren koaksiyal elektroëirme (Şekil 2.12), modifikasyonlardan bir tanesidir (Sun ve diğ, 2003). Koaksiyal elektroëirmede, özel yapıli koaksiyal iğne kullanılır ve iki farklı çözelti öz ve kabuk olarak bu iğne vasıtası ile birbirine karışmadan iğne ucuna beslenir. Temel olarak, konvansiyonel elektroëirme düzeneğine benzemekle birlikte, koaksiyal elektroëirme düzeneğinde iki farklı çözeltiyi beslemek için iki ayrı şırınga pompası kullanılır. Uygulanan voltaj değeri belli bir kritik değeri aştığı zaman, iğne ucunda bulunan öz ve kabuk çözeltilerinden oluşan damla uzayarak bir jet oluşur. İdeal şartlar altında öz ve kabuk katmanlarından oluşan koaksiyal nanolifler oluşur (Garg ve Bowlin, 2011).



Şekil 2.12 : Koaksiyal elektroëirme düzeneğinin şematik görünümü.

Konvansiyonel elektroegirmede, egrilebilirlik, lif yapısı ve özellikleri üzerine etkili olan tüm değişkenler, koaksiyal elektroegirmede de etkilidir. Birbirine temas halinde olan iki çözeltinin bulunması nedeni ile her birinin özellikleri ve ayarlarının birbirine göre değişimi de lif oluşumunu ve özelliklerini etkilemektedir. Öz ve kabuk kısmı oluşturan çözeltilerin besleme hızları, koaksiyal nanolif üretiminde en önemli faktördür (Cui ve diğ, 2010; Zhang ve diğ, 2011). Besleme hızları, öz-kabuk yapısına sahip lif oluşumunu ve ayrıca öz ve kabuk kısımlarının kalınlıklarını belirler. Birbirleri ile uyumlu olmaları gerekir. Öz kısmı oluşturan çözeltinin hızı, kabuk kısmı oluşturan çözeltinin hızından çok yüksek olursa, öz kısmın kabuk tarafından tamamen kaplanması mümkün olmaz. Öz kısmı oluşturan çözeltinin hızı çok düşük olduğunda, süreklilik gösteren öz-kabuk yapısının elde edilmesi mümkün olmaz. Genelde, öz kısım daha düşük hızda beslenir (Moghe ve Gupta, 2008). Çözeltilerin konsantrasyonları, viskoziteleri, uyumlulukları, iletkenlikleri ve uygulanan voltaj da koaksiyal elektroegirmede önemli etkilere sahip diğer faktörlerdir. Koaksiyal elektroegirme, öz ve kabuk olarak kullanılan çözeltilerin özellikleri ve proses parametrelerine bağlı olarak tüp şeklinde lifler, katmanlı tanecikler gibi çeşitli kompleks yapıların üretimine de imkan vermektedir (Rim ve diğ, 2013).

Koaksiyal nanoliflerin pek çok farklı uygulamada ümit vaat ettikleri belirtilmektedir. Eğrilebilir olmayan ilaçlar, enzimler, vb. materyallerin, koaksiyal elektroegirmede öz olarak beslenmesi mümkündür (Jiang ve diğ, 2005; Huang ve diğ, 2006; Li ve Wang, 2013; Saraf ve diğ, 2010). Ayrıca kendi kendine iyileşme uygulamalarına yönelik, öz kısmında epoksi ve amin sertleştirici taşıyan koaksiyal liflerin üretimi mümkün olmuştur (Mitchell ve Keller, 2013; Neisiany ve diğ, 2016). Hu ve Yu (2012), öz olarak faz değiştiren materyaller (phase changing materials) kullanarak, ısı ayarlama (thermoregulating) fonksiyonuna sahip koaksiyal nanolifler üretmişlerdir. Kendi başlarına eğrilemeyen bazı polimerlerin özde kullanılarak koaksiyal nanolif üretilmesi ve kabuk kısmın sonradan uzaklaştırılması ile eğrilemeyen polimerlerden nanolif elde edilmiştir (Díaz ve diğ, 2008; Ojha ve diğ, 2008). Benzer bir yaklaşımla öz kısmın uzaklaştırılması ile içi boş nanolifler üretilmiştir (Li ve Xia, 2004; Zussman ve diğ, 2006). Koaksiyal elektroegirmenin lif özelliklerini iyileştirmek amacı ile kullanılabilir. Düşük mekanik özellik gösteren biyouyumlu nanolifler öz olarak daha iyi mekanik özelliklere sahip polimerlerin kullanılması ile

kuvvetlendirilmişlerdir (Merkle ve diğ, 2014; Pakravan ve diğ, 2012; Nguyen ve diğ, 2011).

2.3 Literatür Araştırması

Bu tez kapsamında, farklı katkı malzemelerinin (polianilin, karbon nanotüpler, gümüş nanopartiküller, titanyum dioksit, nanokil) farklı kombinasyonlarda nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile birden fazla fonksiyonel özellik gösteren nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Karbon nanotüp katkısı ile mekanik özellikler, termal özellikler ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilebileceği, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilebileceği, polianilin katkısı ile yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösteren karbon nanotüp ve gümüş nanopartiküller arasında iletken yolların oluşturulması ile elektriksel iletkenliğin belirgin şekilde geliştirilebileceği düşünülmüştür.

Titanyum dioksit ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyum dioksit katkısı ile kendi kendini temizleme, antibakteriyellik, elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilebileceği, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilebileceği düşünülmüştür. Nanokompozit yapıları nanoliflerin yanı sıra, sadece kabuk kısmında TiO_2 içeren koaksiyal nanolifler üretilmiş, yüzeye yakın bir şekilde yerleşen TiO_2 'nin daha az katkı malzemesi kullanımı ile daha yüksek fotodegradasyon aktivitesi göstereceği düşünülmüştür. Kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanoliflerin medikal tekstiller, koruyucu tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında avantaj sağlayacağı düşünülürken; çok fonksiyonlu filamentlerin hijyenin çok önem taşıdığı giysi, döşemelik kumaş, halılar, oyuncaklar, koruyucu tekstiller, medikal tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca geliştirilecek antistatik özelliğin, toz toplama sistemlerinde, patlama, yangın ve yaralanmalara sebep olabilecek istenmeyen statik yüklerin birikmesini önleyebilecektir.

Nanokil ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile güç tutuşur, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi

hedeflenmiştir. Nanokil katkısı ile güç tutuşurluk, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi planlanmıştır.

Elektriksel iletkenlik: İletken tekstiller konusu son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur. Genel olarak, organik polimerlerden üretilen tekstil materyalleri, yalıtkan malzemelerdir. Düşük elektriksel iletkenlikleri nedeni ile elektriksel yükler tekstil materyallerinin üzerinde toplanırlar ve çeşitli problemlere neden olurlar. Yüklerin tekstil materyalleri üzerinde toplanmalarını önlemek, yüklerin transfer olasılığını arttırmak, elektromanyetik kalkanlama etkisi elde etmek amacı ile tekstil materyalleri farklı yöntemler kullanılarak iletken hale getirilmektedir (Url-5). Tekstil malzemelerinin elektriksel olarak iletkenlik değerinin artırılması için çeşitli uygulamalar görülmektedir: İletken katkı malzemelerinin kullanılması ile kompozit yapılı lif ve iplik üretimi, iletken polimerlerden lif üretimi, iletken materyaller (iletken polimerler ya da metal tozları) ile tekstil malzemelerini kaplama, iletken ipliklerin kumaş yapısında kullanılmaları ile iletken kumaş üretimi, elektro-eğirme ile iletken nanoliflerin üretilmesi (Url-5; Mattila, 2006), vb.

İletken katkı malzemelerinin kullanılması ile kompozit yapılı lif ve iplik üretimi: Nanotel, lif ya da partikül gibi çeşitli formlarda metallerin ya da karbonun, tekstil lif yada iplik yapısına ilavesi ile iletkenlik özelliği geliştirilmiş lifler ve iplikler üretilmektedir. Karbon ya da gümüş, çelik, nikel gibi metallerin yapıya eklenmesi ile iletkenlik özelliği elde etmek mümkündür. Metal liflerin, konvansiyonel lifler ile karışım halinde kullanılması ile yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılabilir ancak, ağırlıklarının yüksek oluşu, maliyetlerinin yüksek oluşu ve tekstil makinelerine zarar verme ihtimallerinin oluşu dezavantajlarını oluşturur. Ağırlıklarının konvansiyonel tekstil malzemelerine göre çok daha yüksek olmasından dolayı homojen karışımlarının hazırlanmasında sıkıntılar yaşanabilmektedir. Özellikle çelik lifler tekstil uygulamalarında geniş yer bulmuştur. Ancak elde edilen malzemenin rijitliği, pek çok tekstil uygulamasında kullanımına engel teşkil etmektedir. Karbon lifi metaller gibi iletkenlik özelliği sergiler ancak lif karışımında kullanılması siyah rengi nedeni ile estetik bazı problemleri oluşturabilmektedir. Üstün mekanik, iletkenlik, termal özellikleri nedeni ile karbon nanotüpler üzerinde yoğun şekilde çalışmalar yapılmaktadır. Diğer karbon materyallere nazaran daha düşük perkolasyon eşiğine sahiptir. Plastiklerin içerisine %3 oranında ilavesi ile 10^{-6} S/cm düzeyinde iletkenlik elde edilebilmektedir (Mattila, 2006). Tekstil endüstrisinde yoğun şekilde kullanılan

polipropilen, poliester, poliamid ve poliakrilonitrile iletkenlik kazandırılmasına yönelik CNT eklenmesi ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar görülmektedir. Elde edilen iletkenlik seviyeleri incelendiğinde, ulaşılan iletkenlik değerleri metalik iletkenlik seviyelerinde olmasa da yüksek değerlerdir ve bu değerler için potansiyel uygulamalar mevcuttur. Bu tür çalışmalarda, en kritik nokta olarak, matris malzeme içerisinde homojen bir CNT dağılımının elde edilebilmesi gerekliliğidir (Soroudi ve Skrifvars, 2010; Li ve diğ, 2004; Mun ve diğ, 2008).

İletken polimerlerden lif üretimi: İletken polimerler poliasetilen, polipirol, politiyofen, polianilin ve poliparafenilenvinilen gibi polimerleri içermektedirler ve elektronik, manyetik, optik uygulamalar için çekici bir polimer sınıfını oluşturmaktadırlar. İletken polimerler, elektriği iletme özelliğine sahip organik polimerlerdir. Esneklik, düşük ağırlık ve iletkenlik istenen uygulamalar için uygun malzemelerdir. İletken polimerler içerisinde polianilin ortam şartlarına dayanıklı oluşu, termal ve kimyasal stabilitesinin yüksek oluşu nedeni en çok ilgi gören polimerdir (Url-5).

İletken materyaller (iletken polimerler ya da metal tozları) ile tekstil malzemelerini kaplama: Diğer bir uygulama tekstil materyallerinin iletken malzemeler ile kaplanmasıdır. İletken polyester iplikler ve filamentler pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Kaplama malzemesi olarak iletken polimerler kullanılabileceği gibi, metal tozları ve metal tuzları ile kaplama yapılması da diğer yöntemlerdir. İletken polimerlerin tekstil materyallerinin yüzeyine kaplanmasında çözelti ile kaplama, kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve elektroegirme gibi farklı yöntemler kullanılabilir. Çözelti ile kaplamada, hazırlanan çözelti tekstil materyali üzerine uygulanarak kurutulmakta istenen kalınlığa göre bu işlem tekrar edilmektedir. Homojen bir kalınlığın elde edilmesi güçlüğüne yanı sıra, iletken polimerlerin düşük çözünürlüğe sahip olmaları da diğer bir dezavantajdır. Son yıllarda iletken polimerlerin yapılarının modifikasyonu ile çözünürlüklerinin artması sağlanmıştır ancak bu modifikasyonlar ile iletkenlik değerlerinde belirgin düşüşler görülmektedir. In-situ polimerizasyonda, solvent içerisinde polimerizasyon ve polimerin tekstil materyali üzerinde birikmesi sağlanabileceği gibi, tekstil materyalinin monomer ile emdirilip polimerin üzerinde sentezlenmesi de sağlanabilmektedir. Diğer bir yöntem olan elektropolimerizasyonda, iletken elektrotlar üzerine iletken polimerin oksidatif polimerizasyonu sağlanmaktadır. Elektrotların iletken olması gerekliliği, büyük yüzeylerin kaplanmasına olanak vermemesi bu yöntemin dezavantajlarıdır. Ayrıca pek

çok çalışmada elde edilen kaplamaların çok kaliteli olmadıkları ve gözenekli bir yapı elde edildiği belirtilmiştir. Elektroegirme yöntemi bir nanolif üretim tekniği olmasına rağmen aynı zamanda bir kaplama tekniği olarak da kullanılmaktadır. Proses ve materyal parametrelerinin iyi ayarlanması durumunda, $0,001-0,05 \text{ g/m}^2$ yoğunluğa ve $0,1-0,8 \text{ } \mu\text{m}$ lif çapına sahip dokusuz yüzey benzeri yüzeylerin üretimi mümkün olabilmektedir. Bu da pahalı olan iletken polimerlerin çok düşük miktarlarda kullanımları ile kaplama yapılabilmesine imkan sağlamaktadır (Mattila, 2006). Gerek sentetik filamentlerin, gerekse doğal liflerden üretilen ipliklerin iletken polimerler ile kaplanması ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Kim ve diğ, 2006; Najjar ve diğ, 2007; Kaynak ve diğ, 2008; Alessio ve diğ, 2007; Jie ve diğ, 2000). Yüksek iletkenlikte iplikler, metalik kaplama ile üretilebilirler. Bakır, gümüş ve altın vakum sprej tekniği ile tekstil materyali üzerine kaplanabilmektedir ve bu şekilde 10^4 S/cm düzeylerinde iletkenlik elde edilebilmektedir. Ancak elde edilen liflerin düşük aşınma ve korozyon direncine sahip olmaları, işlemin zor olması, alt malzemenin uygun seçilmesi gerekliliği bu yöntemlerin önemli dezavantajlarıdır. Galvanik kaplama, vakum sprej tekniğine alternatif olarak düşünülebilir ancak alt malzemenin iletken olması zorunluluğu, tekstil uygulamaları için kısıtlayıcı bir faktördür. Son dönemde plazma ile kaplama, kaplama kalitesini iyileştirmiştir ancak metal ile tekstil materyalinin tutunması zayıf olmaktadır. Bakır sülfür ya da bakır iyodür gibi belli başlı metal tuzları da liflerin iletken hale getirilmesi amacıyla kaplanmasında kullanılmaktadır. Halı üretiminde kullanılan naylon, polyester, yün ve akrilik liflerin iletkenlik kazanmasına yönelik olarak kullanılmaktadırlar. $10^{-6}-10^{-1} \text{ S/cm}$ düzeylerinde iletkenlik değerleri elde edilebilmektedir (Mattila, 2006).

İletken ipliklerin kumaş yapısında kullanılmaları ile iletken kumaş üretimi: Çeşitli tekstil liflerinin metal lifler ile bir arada eğrilerek karışım iplik edildiği ve bu ipliklerden dokuma, örme veya dokusuz yüzey yüzeyler oluşturularak bu yüzeylerin elektromanyetik kalkanlama etkinliğinin ölçüldüğü çok sayıda çalışma da yapılmıştır (Roh ve diğ, 2008; Su ve Chern, 2004; Cheng ve diğ, 2006; Aniołczyk ve diğ, 2004, Koprowska ve diğ, 2004).

Elektro-egirme ile iletken nanoliflerin üretilmesi: Son yıllarda ilgi gören bir çalışma alanı da; elektroegirme tekniğinin kullanılarak iletken nanoyüzeylerin üretilmesidir. Filtrasyon, ilaç salınımı, doku iskelesi, yara örtücü yüzeyler, koruyucu tekstiller nanoliflerin kullanım alanları arasındadır, iletkenliklerinin geliştirilmesi ile pek çok

avantaj sağlayarak farklı elektrik elektronik uygulamalarda kullanılmaları mümkün olacaktır. Hunley ve diğ. (2009), MWNT katkılı poliüretan nanolifler üreterek, karbon nanotüplerin oryantasyonunu, elektriksel ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. %10 MWNT katkısı ile 10^{-1} S/cm seviyelerinde iletkenlik değeri elde edilmiştir. İletken polimerlerden nanolif çekilmesi ile ilgili literatür incelendiğinde daha çok polianilin ile ilgili çalışmalar görülmektedir. Politiyofen (PT), poli 3,4 etilendioksitiyofen (PEDOT), polipirol (PPy) ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Norris ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, kamfor sülfonik asit ile doplanmış polianilinin (PANI), poletilenoksit (PEO) ile kloroform içerisinde hazırlanan karışımından elektroegirme ile lifler çekilmiştir. PANI ve dopantın, çözeltideki konsantrasyonu %50'ye ulaştığı zaman, 0,1 S/cm iletkenlik değeri elde edilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonların hızının, elektrotların yüzey alanı ile orantılı olduğu düşünüldüğünde, iletken polimerlerden elde edilen nanoliflerin elektrot olarak kullanımda çok büyük avantaj sağlayacağı vurgulanmıştır. Cardenas ve diğ. (2007) %100 polianilinden nanolifler çekmişler ve elektriksel iletkenliklerini 10^{-3} ile 10^2 S/cm aralığında ölçmüşlerdir. Son birkaç yıl içerisinde PANI/CNT kompozit nanolif elde edilmesine yönelik çalışmalar başlamıştır. Sundaray ve diğ. (2010) elektroegirme yöntemi ile PANI/PEO/SWNT kompozit nanolifler üretmişlerdir. Maksimum %11,9 oranında SWNT katılabilmiş ve bu katkı oranı ile 1,2 S/cm iletkenlik elde edilmiştir. SWNT eklenmeden üretilen PANI/PEO kompozit nanoliflerin iletkenlik değerlerinin 10^{-3} S/cm olduğu düşünüldüğünde bu önemli bir artıştır. Bu değer, efektif bir şekilde pil elektrotlarında ve elektromanyetik kalkanlamada kullanılabileceklerini göstermektedir.

Elektromanyetik kalkanlama: Gelişen teknoloji, refah düzeyindeki artış ve modern hayat şartlarının sonucu olarak günlük hayatımızda elektrikli ve elektronik cihazların kullanımı artmıştır. Hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanmakta olduğumuz elektronik cihazlar, radyo, televizyon, telefon, telsiz, radar ve uydu istasyonları, yüksek ve orta gerilim hatları, trafo istasyonları, evlerde kullanılan alet ve cihazlar, tıbbi tanı ve tedavide kullanılan alet ve cihazlar etrafa farklı frekanslarda enerji yayılmasına neden olmaktadır. Çeşitli frekans aralıklarındaki ışınlamalar elektronik cihazların çalışma verimlilikleri üzerinde bozucu etki yaratabildikleri gibi bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerinde de olumsuz etkiler yaratabilmektedir (Url-6).

Everest Textile Co., Ltd. alüminyum, gümüş, bakır, titanyum, altın, nikel gibi metallerin nanotozları ile kumaşları kaplayarak elektromanyetik kalkanlama özelliğine sahip kumaşlar üreten bir firmadır (Url-7). Liba Group, Inc, dokuma ya da dokusuz yüzey kumaşların bakır ya da nikel/bakır ile kaplanması ile elektromanyetik kalkanlama amaçlı kullanım için kumaş üreten bir firmadır (Url-8). Shieldex, iplik ve kumaşların metalize edilmesi konusunda uzmanlaşmış bir firmadır. Saf gümüş, gümüş/bakır, gümüş/bakır/nikel kaplamalı ürünleri mevcuttur (Url-9).

Metal esaslı koruyucu malzemelerden farklı olarak, iletken polimerler 30MHz-30GHz mikrodalga frekans bölgesinde elektromanyetik ışımayı yansıtırma ile uzaklaştırmanın yanında soğurarak da ekranlama yapmaktadırlar (Url-10).

Elektrostatik yük deşarjı (Eletrostatic dissipation): Elektrostatik yüklenme (statik elektriklenme) sürtme, basınç, sıcaklık, manyetik alan, kimyasal vb. dış etkiler nedeni ile birbirleriyle temas halindeki iki materyalde temas yüzeyi boyunca gerçekleşen elektron alışverişi ile oluşur. Temasın ortadan kalkması ile materyallerden bir tanesinde elektron fazlalığı oluşurken, diğerinde elektron azlığı oluşur. İki ayrı yükün birbirlerini çekmesi sonucu, aradaki yalıtkan tabaka boyunca (hava) meydana gelen ark ile yük farklılığı dengelenir (Url-11).

Elektrostatik yük boşalmaları pek çok ortamda çok ciddi problemlere sebep olabilmektedir. Patlamalar, elektronik cihazlarda hasarlar, üretim makinalarının düzgün çalışmaması, çalışma alanında kalite, sağlık ve güvenlik problemleri elektrostatik yüklerin ani boşalmaları neticesinde ortaya çıkabilmektedirler. Statik elektriklenmenin getireceği bu problemlerden korunma yollarından bir tanesi de antistatik tekstillerin kullanılmasıdır.

Çalışma ortamında patlayıcı ve yanıcı materyaller bulunan rafineriler, poliklinikler, ilaç üreticileri, boya spreyleme, toz kaplama operasyonları, elektronik üreticileri, temiz odalar ve askeri operasyonlar antistatik tekstil ürünlerine talep gösteren alanlardır. Ayrıca antistatik tekstiller filtreler, taşıyıcı bantlar gibi ürünlerde kullanım alanı bulmaktadırlar. Antistatik tekstil ürünleri, belirli düzeyde iletkenlik karakteristiğine sahip ürünlerdir ve antistatik apre uygulamaları haricinde, ‘Elektriksel İletkenlik’ başlığı altında anlatıldığı üzere, değişik yöntemlerle üretilebilmeleri mümkündür.

Antibakteriyellik: Tekstil lifleri, normal şartlar altında, bakterileri yok etme özelliğine sahip değildirler; bilakis geniş yüzey alanları, nem tutma özellikleri, uzun kullanım süreleri ve kullanım esnasında dış etkilere maruz kalmaları nedeniyle bakteri oluşumu ve çoğalması için uygun yüzey sağlarlar. Tekstil yüzeylerinde bakterilerin gelişmesi, tekstil materyallerinin renk değiştirmelerine, kötü kokuların oluşmasına, liflerin bozunmasına, ve hijyen problemlerine neden olur (Dastjerdi ve diğ, 2009a,b, Shahidi ve diğ, 2007; Brunon ve diğ, 2011).

Antibakteriyel ajanlar tekstillerin yüzeylerine çoğunlukla stent uygulamaları, yapay kalp damarları, kalça ya da diz için yük taşıyıcı implant uygulamalar, yara örtüleri, diyaliz üniteleri, ameliyat önlükleri gibi tıbbi uygulamalarda enfeksiyon riskini azaltarak antibakteriyellik sağlamak amacıyla katılmaktadır. Bu amaçla polimerik malzemelere gümüş, titanyum, altın, plantinyum, çinko gibi değerli metallerin katılması önem kazanmıştır. Gümüş iyi bir antibakteriyel ajan olması, toksik olmaması ve doğal bir inorganik metal olması ve diğer değerli metallere karşı daha ekonomik olması dolayısıyla farklı tipteki tekstiller için tercih edilen bir malzemedir. Çok çeşitli yöntemlerle tekstil materyallerine uygulanan nano yapıları gümüş, antibakteriyel malzemelerden iletken kalkanlara ve elektronik sensörlere kadar çok geniş bir kullanım alanı olan akıllı fonksiyonel tekstillerin yapılması için kullanılmaktadır.

Kendi kendini temizleme: Kendi kendini temizleme özelliği, nanoteknoloji kullanımı ile iki şekilde elde edilmektedir. Birincisi, kirin tutunmamasını sağlayacak pürüzlü yüzey elde edilmesi yolu ile, diğeri ise Ag, TiO₂ ve ZnO gibi nanopartiküller ile yüzey kaplama yapılması ya da bu nanopartiküllerin lif yapısı içerisine dahil edilmesi yolu ile kendi kendini temizleme etkisi elde edilmesidir. TiO₂ kendi kendini temizleme özelliğinin elde edilmesine yönelik çalışmalarda en çok kullanılan nanopartiküllerden bir tanesidir. Işık etkisi altında TiO₂ yağ, kir ve organik kirliliklerin parçalanmasına sebep olur ve su ile kolayca uzaklaştırılabilirler (Childs ve Ollis, 1980; Jo ve Kang, 2013).

Güç tutuşurluk: Güç tutuşurluk, perde, döşemelik kumaşlar, askeri giysiler, koruyucu giysiler, otomotive tekstilleri, elektronik ve optik cihazlarda kullanılan tekstiller, jeoteknik tekstil uygulamaları, bebek giysileri gibi tekstil uygulamaları için önem taşımaktadır. Son yıllarda güvenlik gereklilikleri nedeni ile daha önemli hale gelmiştir. Güç tutuşurluk, kimyasal bitim işlemleri ya da tutuşmayı geciktirici bazı materyaller ile tekstil malzemelerinin modifikasyonu ile elde edilebilmektedir. Çok yüksek termal

stabilitesi sayesinde, güç tutuşur tekstillerin eldesinde en çok nanokillerin kullanıldığı görülmektedir (Erdem ve diğ, 2009).

2.3.1 PAN/PANI kompozit nanolifler ile ilgili çalışmalar

Literatürde, iletken polimer ilavesiyle elde edilen polimer kompozitlere yönelik pek çok çalışma yapıldığı görülmektedir (Segal ve diğ, 2001; Liangcai ve diğ, 2001; Zhang ve diğ, 2002; Pan ve diğ, 2010). PAN polimerinin iletkenliğinin artırılmasına yönelik çalışmaların bir kısmında PANI iletken polimerinin kullanıldığı görülmektedir. Literatürde %5 PANI içeriği ile PAN/PANI kompozit film ve liflerde 10^{-3} S/cm iletkenlik raporlanmıştır. Çalışmalarda PANI için solvent olarak kloroform kullanılmıştır (Jianming ve diğ, 2005; Pan ve diğ, 2005). Kloroform içinde PANI-CSA çözeltisinden 0,1 S/cm iletkenlik elde edilirken, m-kresol gibi ikinci bir dopant olarak görev yapan farklı çözeltiler kullanılması ile 200-400 S/cm gibi daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılabilceğini belirten çalışmalar mevcuttur (Li ve diğ, 2007). PAN içerisinde PANI ilavesi ile iletken PAN polimeri elde edilmesine yönelik çalışmalarda, PANI'in PAN ile uyumlu oldukları ve PANI'in PAN içerisinde ağsı yapılar oluşturduğu gösterilmiştir. Bu durum özellikle yüksek iletken değerlerinin elde edilebilmesi açısından önem taşımaktadır. Pan ve diğ. (2005) %10 metilakrilat içeren PAN kopolimeri ve dodesil benzen sülfonik asitle doplanmış PANI kullanarak çözelti halinde karıştırma yöntemi ile iletken kompozitler üretmişlerdir. PANI-DBSA kloroform içerisinde çözülmüş, PAN dimetilsülfoksit içerisinde çözülerek karıştırılmıştır. Çözeltideki PAN-PANI oranı %18'de sabit tutulmuştur. PANI içeriği, %2,5, 5, 10, 15 olarak filmler hazırlanmıştır. Kompozitlerin PANI içeriğinin artması ile artan tek bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip olduğu görülmüş ve bu durum PAN ile PANI'in uyumlu olduğu şeklinde yorumlanmıştır. PAN kopolimerinin karbonil grupları ile PANI'in imin grupları arasında hidrojen bağı oluşumu FTIR ile doğrulanmıştır. PANI solventi kloroformun DMSO'ten daha hızlı buharlaşması nedeni ile PANI'in film yüzeylerinde yoğunlaştığı ve ağsı yapılar oluşturduğu görülmüştür. İç kısımlardaki PANI nano boyutlarına sahip kürecikler halinde dağılım gösterirken, PANI oranının artması ile birlikte iç kısımlarda da ağsı yapılar oluşmuştur. %5 PANI içeriği ile iletkenlik 10^{-3} S/cm seviyelerine yükselmiştir.

Doplanmış polianilinın yalıtkan polimerler ile karıştırılması, elektriksel iletkenlik gösteren kompozit polimerlerin üretilmesini mümkün kılmaktadır (Lee ve Yang,

2010). Bu yaklaşımın, PANI katkısı ile iletken nanoliflerin üretiminde de kullanıldığı görülmektedir (Bishop-Haynes ve Gouma, 2007; Z. Li ve diğ, 2006; Chaudhari ve diğ, 2013; Peng ve diğ, 2012; Phani ve diğ, 2014). Elde edilen iletken nanoliflerin, sensörler (Bishop-Haynes ve Gouma, 2007), doku mühendisliği (Z. Li ve diğ, 2006), süperkapasitörler (Chaudhari ve diğ, 2013), esnek güneş pili hücreleri (Peng ve diğ, 2012), hidrojen depolama sistemleri (Phani ve diğ, 2014) gibi uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilecekleri belirtilmektedir.

Raeesi ve diğ. (2009), solvent olarak NMP kullanmışlar ve PANI oranlarını değiştirerek (ağırlıkça % 10, % 20, % 30 ve % 40), sabit toplayıcılı, yatay elektroegirme düzeneğinde, farklı sıcaklıklarda PAN/PANI kompozit nanolifler üretmişlerdir. %30 PANI katkılı PAN/PANI kompozit nanoliflerin üretilmesi mümkün olabilmektedir. %100 PANI'nden nanolif çekilmesi mümkün olmamıştır. %30 PANI eklendiği zaman boncuklu nanolif oluşumu (bead-on-string) gözlenirken, PANI katkısı % 30'dan fazla olduğu zaman nanolif oluşumu olumsuz etkilenmiş ve toplayıcı üzerinde damlacıklar görülmüştür. Ortalama nanolif çapları, 60-600 nm aralığında değişim göstermiştir. PANI oranı arttıkça, ortalama nanolif çapı azalmıştır. 50 ve 75°C'de çekilen liflerin daha düzgün yüzeye ve daha düşük çapa sahip oldukları görülmüştür. İletkenlik için PANI içerik eşliğinin %0,5 olduğu belirtilmiştir. %30 PANI içeren nanoweb'in hidroklorik asit (HCl) buharı ile doplama sonrasında elektriksel iletkenlik değeri 10^{-1} S/cm olarak ölçülmüştür.

Qavamnia ve Nasouri (2015), dopant olarak CSA, solvent olarak NMP kullanarak PAN/PANI nanowebler üretmişler ve PANI katkı oranlarındaki değişimlerin, nanoweblerin morfoloji, elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. PANI katkısını % 10, % 20, % 30 ve % 40 olarak değiştirmişlerdir. Ortalama lif çapı 59 nm ile 234 nm arasında değişmiş, artan PANI oranı ile ortalama nanolif çapı azalmıştır. PANI katkısı % 40 olduğu zaman, lif yapısında boncuklanma gözlenmiştir. %30 PANI ilavesinde, nanoweblerin E-modülü değeri 10 kat, mukavemet değeri 3 kat artış göstermiştir. Eklenen PANI miktarı ile orantılı bir şekilde değişen elektriksel iletkenlik değeri 10^{-10} S/cm ile 10^{-1} S/cm aralığında değişmiştir.

PANI katkısı ile kompozit PAN nanolif üretimine yönelik çalışmalarda, farklı katkı oranlarının nanolif morfolojisi ve elektriksel iletkenlik değerleri üzerine etkilerinin incelendiği görülmektedir (Raeesi ve diğ, 2009; Qavamnia ve Nasouri, 2015).

2.3.2 PAN/PANI kompozit filament üretimi ile ilgili çalışmalar

Lee ve diğ. (2003) SPAN sentezleyerek, DMSO/baz (NaOH, KOH, NH₃) içerisinde %18'lik PAN/SPAN lif çekim çözeltileri hazırlamışlar ve yaş çekim yöntemi ile lif üretmişlerdir. Morfolojik, mekanik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. %50/50 PAN/SPAN için 5 çekim uygulandığında elde edilen iletkenlik değeri $1,92 \times 10^{-3}$ S/cm'dir. SPAN oranının artması ile mukavemet ve kopma uzaması değerlerinde azalma gözlenmiştir. Mukavemet ve kopma uzaması değerleri, %90/10 PAN/SPAN için sırasıyla 282,93 MPa ve %14,2 iken, %50/50 PAN/SPAN için 147,39 ve %8,3 olarak ölçülmüştür.

Jianming ve diğ. (2005) dodesilbenzen sülfonik asit ile doplanmış PANI ve metilakrilat içeren PAN kopolimeri kullanarak yaş lif çekim yöntemi ile lif üretmişlerdir. PANI-DBSA kloroform içerisinde çözülmüş, PAN dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözülmüş ve çözeltilerin karıştırılması ile lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır. PAN/PANI-DBSA oranı %17'de tutulmuştur. PANI-DBSA'nın PAN matrisi içerisinde çok iyi dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Ağırlıkça %5 PANI-DBSA içeren lifler 10^{-3} S/cm seviyelerinde iletkenlik göstermişlerdir. Liflerin mukavemeti 2,5–3,5 cN/dtex aralığındadır. %5 PANI-DBSA oranına kadar liflerin mukavemetinde artış gözlenmiş ve mukavemet değeri %5 PANI-DBSA içeriğinde 3,3 cN/tex civarında ölçülmüştür. %5'in üzerinde PANI-DBSA ilave edilmesi mukavemet ve kopma uzaması değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. %7'nin üzerinde saf PAN lifinden daha düşük mukavemet değerleri görülmeye başlanmıştır. Kopma uzamasındaki azalma %5'ten daha yüksek katkı oranlarında hızlanmıştır. Üretilen liflerin termal stabilitesi PAN kopolimerinden çekilen liflerden ve PANI-DBSA liflerinden daha iyidir. PANI ve PAN polimerlerinin uyumlu oldukları sonucuna varılmıştır.

2.3.3 PAN/CNT nanokompozit nanolifler ile ilgili çalışmalar

Karbon nanotüpler, kuvvetlendirme ya da fonksiyonel bazı özelliklerin kazandırılmasına yönelik olarak nanolif yapısına eklenmektedirler. Çalışmalar, çok düşük oranda karbon nanotüp ilavesi ile yapısal özelliklerin (mekanik, termal özellikler ve boyutsal stabilite) iyileştirilebildiğini ve bazı fonksiyonel özelliklerin (elektriksel iletkenlik) geliştirilebildiğini göstermişlerdir (Iijima, 1991; Baughman ve diğ, 2002; Ayutsede ve diğ, 2006; Coleman ve diğ, 2006a; Min ve diğ, 2009; Chen ve diğ, 2010). Karbon nanotüplerin takviye edici özelliklerinden tam anlamıyla fayda

sağlamak için, matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmaları ve oryante olmaları önem taşımaktadır (Almuhammed ve diğ, 2012), zira homojen bir dağılım elde edilemediği ve oryante olmadıkları zaman, üretilen kompozitlerin mukavemet ve kopma uzaması değerleri olumsuz etkilenebilmektedir. Karbon nanotüp topakları, kuvvet etkisi altında yapısal hatalar gibi davranmakta ve hem mukavemetin hem de kopma uzamasının düşmesine neden olabilmektedir (Ayutsede ve diğ, 2006). Karbon nanotüplerin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılımlarının elde edilmesine yönelik literatürde çeşitli yaklaşımlar görülmektedir. Bu yaklaşımları kabaca mekanik ve kimyasal yöntemler olarak sınıflandırmak mümkündür. Mekanik yöntemler, öğütme (ball milling), ultrasonik homojenizasyon, yüksek kesme karıştırma (high shear mixing) gibi yüzey enerjisini değiştirmek sureti ile homojen dispersiyonlarını sağlayan yöntemler iken, yüzey fonksiyonelleştirme gibi kimyasal yöntemler karbon nanotüpler ile solventler ve polimerler arasında uyumluluğu arttıran, ıslanma özelliğini arttıran, topaklanma eğilimini azaltan yöntemlerdir (Almuhammed ve diğ, 2012). Ultrasonik homojenizasyon, karbon nanotüpleri eriyik ya da solvent içerisinde dispers etmek için yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir (Almuhammed ve diğ, 2012; Heikkilä ve Harlin, 2009). Pek çok çalışmada, ultrasonik homojenizasyon öncesinde, dispersiyon kalitesini arttırmak için, karbon nanotüplerin kimyasal işlemlerden geçirildiği görülmektedir (Hou ve diğ, 2005; Chen ve diğ, 2010; Saeed ve Park, 2010). Karbon nanotüplerin daha iyi dispers edilmelerine yönelik tüm çabaların yanında; elektroegirme, hem karbon nanotüplerin dispersiyon kalitesini arttıran, hem de yönlendirmelerini sağlayan bir üretim yöntemidir (Yousefzadeh ve diğ, 2010; Ahn ve diğ, 2008; Dror ve diğ, 2003). Dror ve diğ (2003), polimer/CNT kompozit nanoliflerin nasıl oluştuğu ile ilgili bir model oluşturmuşlardır. Bu modele göre, elektroegirme çözeltisi içerisinde dağınık şekilde bulunan karbon nanotüpler, polimer jetinin çekim altında uzaması sırasında oryante olmaktadır. Ayrıca, PAN makromolekülleri ile karbon nanotüpler arasında, karbon nanotüplerin dispersiyonunu olumlu yönde etkileyen önemli etkileşimler vardır. PAN için sıklıkla çözücü olarak kullanılan DMF de diğer bir avantaj sunmaktadır. Oksitlenen karbon nanotüplerin DMF içerisinde uzun süre stabil kalan dispersiyonlarını hazırlamak mümkündür (Kizildag ve Ucar, 2016b). Ge ve diğ. (2004) MWNT-COOH/PAN/DMF çözeltisinden elektro-egirme yöntemi ile nanolif üretmişlerdir. %3-5-10 ve 20 oranlarında MWNT ilavesi ile kompozitler hazırlanmıştır. UV-görünür ışık spektroskopisi PAN makromolekülleri ile karbon

nanotüpler arasında kuvvetli etkileşim olduğunu göstermiştir. Karbon nanotüplerin PAN nanolifler içerisinde çok iyi şekilde yönlendikleri görülmüştür. CNT ilavesi ile elektriksel iletkenlik, mukavemet, termal deformasyon sıcaklığı ve bozunma sıcaklığında artış gözlenmiştir. Maksimum mukavemet değerine %10 MWNT katkısı ile ulaşılmıştır. %100 PAN için 265 GPa olan mukavemet değeri, %10 MWNT'li liflerde 370 GPa elde edilmiştir. MWNT ile boyut stabilitesinde, termal bozunma sıcaklığında artış, termal genleşme katsayısında azalma görülmüştür. %80/20 PAN/MWNT karışımında 1,0 S/cm düzeyinde elektrik iletkenliği gözlenmiştir. Ayrıca karbonize işlemi uygulanmış MWNT ilavesi ile termal çekme oranlarının önemli miktarda azaldığı görülmüştür.

Hou ve diğ. (2005) MWNT-COOH/PAN/DMF çözeltisinden elektroegirme yöntemi ile nanolif üretmişlerdir. Döner toplayıcı kullanılmış ve yönlendirilmiş nanolifler elde edilmiştir. Çözeltideki PAN konsantrasyonu %7 olarak sabit tutulmuş, MWNT oranı artırılmıştır. %2, 3, 4, 5, 10, 20 ve 35 oranlarında MWNT eklenmiştir. Düşük CNT katkı oranlarında nanolif yüzeylerinin düzgün oldukları görülürken, katkı oranının artması ile nanolif yüzeyleri pürüzlü hale gelmiştir. CNT ilavesi ile mukavemet, E-modülü değerlerinde artış görülürken, kopma uzaması azalmıştır. Termal çekme oranları azalmıştır. Karbonizasyon işlemi sırasında %65/35 PAN/MWNT sadece %3 oranında çekmiştir. % 5 MWNT katkısı ile maksimum mukavemet (%75 artışla 80,0 MPa) elde edilmiş, %5'ten büyük katkı oranlarında mukavemet düşmeye başlamıştır. %10 CNT ilavesi ile E-modülü değeri % 144 artış ile 4,4 GPa olmuştur.

Saeed ve diğ. (2010) polimere göre ağırlıkça %1 ve 2 fonksiyonel grup eklenmiş MWNT ve saf MWNT içeren PAN/DMF çözeltisinden nanolifler üretmişlerdir. Friedel-Crafts açılme ile nanotüp duvarlarına aromatik amin ($\text{COC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$) grupları eklenmiştir. Morfolojik, mekanik ve termal özellikler incelenmiştir. MWNT oranının artışı ile birlikte topak oluşumu gözlenmeye başlanmıştır. Fonksiyonel gruplar eklenen nanotüplerde daha az topak oluşumu gözlenmiştir. Termal ve mekanik özellikler iyileşmiştir.

Chen ve diğ. (2010) farklı oranlarda, plazma ile modifiye edilmiş CNT içeren CNT/PAN/DMF çözeltilerinden, elektro-egirme yöntemi ile nanolif üretmişlerdir ve karbonize etmişlerdir. Plazma ile modifiye işlemi sırasında nanotüplerin yüzeyine akrilonitril grupları eklenmiştir. Modifiye edilen karbon nanotüplerin dispersiyonlarının daha kaliteli ve stabil oldukları görülmüştür. DMF içerisinde %10

PAN ve polimere göre %0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 5,0 CNT içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elektroeğirme ile oluşturulan yüzeylerin yapısal, morfolojik özellikleri incelenirken, karbonize edilen yüzeylerin yapısal, morfolojik, iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama performans özellikleri değerlendirilmiştir. TEM görüntüleri, CNT'lerin nanolif yapısı içerisinde lif eksenine paralel şekilde yönelmiş olduklarını göstermiştir. Elde edilen nanolif çapı ortalama olarak 110nm'dir. CNT oranı artışı ile lif yüzeyi pürüzlü hale gelmiştir. Raman analizi, CNT'lerin varlığında PAN yapısındaki kristal boyutunun arttığını göstermiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen CNT/karbon yüzeylerde en düşük direnç değeri %5 CNT içerikli yüzey için 900 °C'de 8 Ω/cm^2 , kalkanlama verimi %2 CNT içerikli 150 μm gibi ince bir CNT/karbon yüzey için 300 MHz - 3 GHz aralığında 15 dB'den daha fazla olarak ölçülmüştür.

Yousefzadeh ve diğ. (2010) farklı oranlarda MWNT-COOH içeren PAN/MWNT-COOH kompozit nanoliflerin morfolojik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. MWNT'ler asitle muamele edilmiş ve yüzeylerinde karboksil grupları oluşturulmuştur. %15 PAN/DMF içerisinde %0,01, 0,05, 0,1, 0,5 ve 1 oranlarında MWNT içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Lif çapları 200-500 nm aralığındadır. MWNT artışı ile nanolif yüzeyi pürüzlü hale gelmiştir ve ortalama lif çapı artmıştır. MWNT'ler lif eksenine paralel yerleşim göstermişlerdir. %100 PAN için mukavemet ve kopma uzaması değerleri sırasıyla 1,9 MPa ve %33 iken, %1 MWNT içeren nanoyüzeylerde bu değerler 3,1 MPa ve %68 olarak ölçülmüştür.

Qiao ve diğ. (2011) döner toplayıcı elektroeğirme ile CNT/PAN nanolifler üretmişler, liflerin hizalanmasını arttırmak için sıcak germe uygulamışlardır. %0,25, 0,5, 0,75 ve 1 oranlarında SWNT ilave edilmiştir. CNT ilavesi ile nanolif yüzeyi pürüzlü hale gelirken, ortalama lif çapı artmıştır. Homojen bir CNT karışımı elde edilebilmiştir. Ortalama 200 nm olan lif çapları sıcak germe ile 120 nm'ye düşmüştür. Maksimum mukavemet ve E-modülü değerleri %0,75 SWNT ilavesinde gözlenmiştir. %58,9 artış ile 128,76 MPa mukavemet değeri elde edilmiştir. Modül değeri %66,8 artış göstermiş ve 4,62 GPa olarak ölçülmüştür. Hem SWNT ilavesinin, hem de sıcak germe işleminin mekanik özellikleri iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. %1 SWNT ilavesinde mekanik özelliklerin kötüleşmesi çok iyi CNT dağılımının elde edilememesine bağlanmıştır. %0,75 CNT içeren nanokompozit PAN/CNT nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri 2,5 S/cm olarak ölçülmüştür. Nanokompozit nanoliflerin camsı geçiş sıcaklığında 3°C artış görülmüştür.

Heikkilä ve Harlin (2009) tuz ve CNT ekleyerek PAN nanolif üretmişlerdir. PAN ve katkı oranı sırasıyla %13 ve 0,25 olarak seçilmiştir. CNT içeren kompozit nanoliflerin daha pürüzlü bir yüzeye ve daha kalın ortalama lif çapına sahip oldukları görülmüştür. CNT ilavesi ile elektroerilebilirliğin iyileştiği belirtilmiştir. Çözelti kompozisyonunun lif çapı üzerinde proses parametrelerine nazaran daha çok etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Wang ve diğ. (2012), Açılme yöntemi ile CNT'lere fonksiyonel gruplar ekledikten sonra, in-situ ve ex-situ polimerizasyon yöntemlerini kullanarak polimer yapısına ağırlıkça %0,5, 1, 3, ve 5 oranlarında CNT eklemişler ve sabit toplayıcı elektroerime düzeneği kullanarak kompozit nanolifler üretmişlerdir. CNT ilavesi ile nanoliflerin E-modülü, kopma mukavemeti, termal stabilite ve kristalinite özelliklerinde, uygulanan polimerizasyon yöntemine bağılı olmaksızın iyileşme olurken, in-situ polimerizasyon yönteminin daha iyi dispersiyon, daha ince lif oluşumu, daha fazla oryantasyon ve daha yüksek kristalinite, daha büyük kristal oluşumu, daha yüksek E-modülü, kopma mukavemeti ve termal stabilite sağladığı görülmüştür.

Almuhammed ve diğ. (2012), PAN nanolif yapısına %0,2, 0,4, 0,5, 0,7, 1,0 ve 1,5 oranlarında MWNT eklediklerinde, %100 PAN nanolif çapı 568 nm iken, kompozit nanoliflerin çaplarının, CNT katkı oranına bağılı olarak 325 ile 795 nm arasında değiştiğini görmüşlerdir. Elektriksel iletkenlik için perkolasyon eşisinin (percolation threshold) % 0,5 gibi çok düşük bir değer olduğu belirtilmiştir. Yüzey iletkenliği CNT ilavesinden belirgin şekilde etkilenmezken, volümetrik elektriksel iletkenlik değeri % 0,4 CNT katkısı ile $4,15 \times 10^{-6}$ S/m düzeyine ulaşmıştır. Uygulanan mekanik basınç ile hacimsel elektrik iletkenliği arasında üssel bir ilişki gözlenmesine dayanılarak, üretilen kompozit nanoliflerin basınç sensörü üretiminde kullanım için önerilmişlerdir.

Eren ve diğ. (2016a) farklı fonksiyonel gruplar (karboksil, amin ve hidroksil) bağıladıkları CNT'leri %1 oranında PAN nanolif yapısına ekleyerek, nanoliflerin özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. %1 CNT ilavesi ile nanolif çaplarında çok yüksek olmayan artışlar gözlenirken, amin grubu içeren CNT'ler en yüksek kopma mukavemeti, E-modülü ve kristaliniteye sahip nanolif üretimini sağlamıştır. CNT'lere eklenen fonksiyonel gruplardan bağımsız olarak, %1 CNT içeren tüm kompozit nanoliflerde iletkenlik değeri 10^{-7} S/cm olarak ölçülmüştür.

Mevcut literatüre göre, PAN/CNT nanoliflerin özellikleri, kullanılan CNT tipinden, CNT'lere bağlanan fonksiyonel gruplardan, çözelti hazırlama sırasında uygulanan yöntemlerden, katkı oranlarından ve elektroğirme koşullarından belirgin şekilde etkilenmektedir. Optimum koşullar sağlandığı zaman, CNT ilavesi ile elektroğrilebilirlik, kristalinite, mekanik özellikler, termal özellikler, termal stabilite ve elektriksel iletkenlikte iyileşme elde etmek mümkündür. Elektroğirme yöntemi uygulamalarında, maksimum mekanik özelliklere genellikle %1 CNT katkısı ile ulaşıldığı görülmektedir. Kopma uzaması değerlerinde ise genellikle prosese engel olmayacak seviyede düşme görülmektedir (Ge ve diğ, 2004; Hou ve diğ, 2005; Saeed ve diğ, 2010). Nanolif üretimi ile ilgili çalışmalarda iletkenlik özelliğine pek değinilmemiştir. Bu durumun, yüksek karışım oranlarının elde edilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Lisunova ve diğ. (2010) öz-kabuk elektroğirme ile kaplama kısmına %35 CNT eklemeyi başarmışlardır ancak çalışmada mekanik ve iletkenlik özelliklerine yer verilmemiştir.

Pek çok çalışmada karbon nanotüp ilavesi ile mekanik özelliklerde iyileşme sağlandığı vurgulanırken, kopma uzamasının düşmesi ve elektriksel iletkenlik konularına çok fazla değinilmemiştir. Belirli oranlarda CNT takviyesi ile kopma uzamasındaki azalmanın lif çekimini engelleyecek veya büyük negatif tesir oluşturacak oranlarda olmadığı görülmektedir. Kopma uzaması değerlerinin en azından muhafaza edilmesi potansiyel kullanım alanlarının genişlemesine neden olabilecektir. Hafiflik, yüksek mekanik özellikler, düşük maliyet ve yüksek elektromanyetik kalkanlama verimi PAN/CNT yüzeylerin elektromanyetik kalkanlama, antistatik, vb. uygulamalarda sağlayacağı önemli avantajlar olacaktır (Chen ve diğ, 2010).

2.3.4 PAN/CNT nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar

PVA, PMMA ve epoksi tabanlı kompozitler en çok çalışılan kompozitler olmakla birlikte PAN/CNT kompozitler gittikçe önem kazanmaktadır (Chae ve diğ, 2005). PAN ile CNT arasındaki kuvvetli etkileşim sonucunda kompozit yapılarda mukavemet artışını gösteren pek çok çalışma mevcuttur. Karbon nanotüplerin poliakrilonitril yapısına katılması ile ilgili yapılan çalışmalarda; farklı nanotüplerin, farklı konsantrasyonlarda nanotüp içeriğinin, farklı şekilde yapıya katma yöntemlerinin morfolojik yapı ve mekanik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir (Guo ve diğ, 2010). Karbon nanotüplerin polimerleri güçlendirici özellik gösterebilmelerinde en

önemli faktörler olmaları nedeni ile CNT dispersiyonu, yönlenmeleri ve polimere adhezyonları çalışmaların pek çoğunda incelemiştir. Zıt yönlü akış prensibi ile kompozit lif üretiminde %60 oranında CNT eklenmesi mümkün olabilmış ve üretilen kompozit liflerin iletkenlikleri 6 S/cm olarak ölçülmüştür (Jee ve diğ, 2012). Eriyikten lif üretiminde, en fazla %10 CNT ilave edilebilirken (Sandler ve diğ, 2004; Z. Li ve diğ, 2006; McIntosh ve diğ, 2006; McIntosh ve diğ, 2007), yaş lif çekimi en fazla %20 CNT eklenebilmiştir (Lai ve diğ, 2015).

CNT katkılı kompozit PAN lifi üretimi ile ilgili çalışmalarda, CNT ilavesi ile, CNT katkı oranları, CNT tipi ve özellikleri, CNT'lere uygulanan ön işlemler, çözelti hazırlama yöntemleri ve uygulanan proses parametrelerine bağlı olarak liflerin kristalinite, mekanik özellikler, termal özellikler, termal stabilite, ve iletkenlik özelliklerinde gelişmeler olmuştur (Sreekumar ve diğ, 2004; Chae ve diğ, 2005, 2006; Mikolajczyk ve diğ, 2010; Zhou ve diğ, 2011).

Sreekumar ve diğ. (2004) çözültiden çekim yöntemini kullanarak %1, 5 ve 10 SWNT katkılı PAN/SWNT lifler üretmişlerdir. %10 SWNT katkısı ile modül %100 artmış, mukavemet %50 artmıştır. Termal stabilite ve solvent direncinin arttığı görülmüştür. %10 SWNT katkısı çekme miktarının yarıya düşmesine sebep olmuştur. Camsı geçiş sıcaklığının 40 °C arttığı görülmüştür.

Chae ve diğ. (2005) ağırlıkça %5 oranında SWNT, DWNT, MWNT, buhar fazında büyütülen karbon lifler (VGCNF) kullanarak, çözültiden çekim yöntemi ile dimetilasetamidden (DMAc) PAN/CNT kompozit lifler üretmişlerdir. Öncelikle DMAc içerisinde CNT dispersiyonu hazırlamışlar, bunu DMAc içerisinde hazırladıkları PAN çözeltisi ile karıştırarak lif çekim çözeltisini hazırlamışlar ve dry-jet-wet spinning ünitesi ile lif haline getirmişlerdir. Kompozit liflerin, yapısal, morfolojik, termal, dinamik mekanik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Ağırlıkça %5 oranında katkı ile hazırlanan kompozitlerde, modüldeki en yüksek artış (%75) ve çekmedeki en büyük azalma (%50) SWNT ile hazırlanan kompozitlerde, mukavemetteki en yüksek artış (%70), uzamadaki en büyük artış (%110) ve yapılan işte en büyük artış (%230) MWNT ile hazırlanan kompozitlerde görülmüştür. Modül ve çekmedeki gelişme PAN ve CNT etkileşimine bağlanırken, mukavemet, kopma uzaması ve kopmaya kadar yapılan işteki iyileşme, CNT uzunluğu ile açıklanmıştır. Kopma uzamasında artış gözlenmiş olması önemli bir noktadır. %100 PAN lifinin kopma uzaması %5,5 iken, PAN/SWNT lifinin %9,4, PAN/DWNT lifinin %9,1,

PAN/MWNT lifinin 11,4, PAN/karbon lifi lifinin %6,7 olarak ölçülmüştür. PAN makromoleküllerinin oryantasyonu ve kristal boyutları CNT ilavesi ile azalırken, kristalinitenin hafifçe azaldığı görülmüştür. Çalışmada iletkenlik özelliklerine yer verilmemiştir.

Chae ve diğ. (2006) %0, 0,5 ve 1 SWNT içeriği ile PAN/SWNT kompozit lifleri jel yöntemi ile üretmiştir. SWNT'lerin DMF içinde dispersiyonu hazırlanıp, PAN'ın DMF içerisindeki çözeltisi ile karıştırılarak lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Solventin fazlası buharlaştırılarak uzaklaştırılmış, istenen konsantrasyonda çözeltiler elde edilmiştir. %1 SWNT ilavesi ile modül 22,1 GPa'dan 28,7 GPa'a; mukavemet 0,90 GPa'dan 1,07 GPa'a yükselmiş, kopma uzaması %7,4'ten 6,8'e düşmüştür. Kopma uzamasındaki bu azalma lif çekimine engel teşkil etmemiştir. Çalışmada iletkenlik özelliklerine değinilmemiştir.

Mikolajczyk ve diğ. (2010) DMF'ten çekim ile PAN/CNT kompozit lifler üretmişlerdir. Farklı uzunluk, çap ve yüzey alanına sahip CNT tiplerinin reolojik özelliklere, çekim esnasındaki deforme edilebilirliğe, liflerin mukavemetine etkileri incelenmiştir. Yüksek mukavemete sahip liflerin elde edilebilmesi için, yüksek miktarda toplam çekim uygulanması gerekmiştir. CNT varlığı, daha yüksek çekilebilirlik sağlamıştır. Bu da daha yüksek mukavemet ile sonuçlanmıştır. Polimer ağırlığına göre %1 CNT içeren DMF dispersiyonu hazırlanmış, içerisine %23,5 PAN ilave edilerek lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır. 3 basamaklı çekim uygulaması da ayrıca liflerin mukavemetini arttırırken, kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. En iyi değerler %1 oranında kısa MWNT ilavesi ile elde edilmiştir. Katkısız, 2 kademeli çekim uygulanan PAN liflerinde kopma uzaması %12,84 iken, çalışmadaki en düşük kopma uzaması değeri 2 kademeli çekim uygulanan uzun MWNT katkılı PAN liflerinde %11,37 olarak ölçülmüştür. Kopma uzamasındaki bu azalma lif üretimine engel teşkil etmemiştir. İletkenlik özelliği incelenmemiştir.

Zhou ve diğ. (2011), in-situ polimerizasyon ile %3 ve %5 oranında MWNT içeren ve mekanik karıştırma ile %3 oranında MWNT içeren PAN/MWNT kompozit lifler üretmişlerdir. İki farklı yöntemin lif mukavemeti üzerine etkisi incelenmiştir. Polimer-CNT arasındaki etkileşimler, mekanik özellikler, lif büzülme oranları incelenmiştir. In-situ polimerizasyon ile hazırlanan numunelerde güçlü polimer-CNT etkileşimi gözlenirken, mekanik karıştırma ile hazırlanan numunelerde polimer-CNT etkileşimi görülmemiştir. CNT katkısı ile büzülme oranları azalmıştır. En büyük azalma in-situ

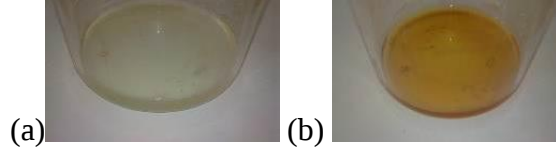
polimerizasyon ile hazırlanan liflerde görülmüştür (PAN: %44 iken, in-situ üretilen: %19). Yine etkileşimin fazla oluşuna bağlı olarak mukavemet değerleri yükselmiştir. Kopma uzaması değerlerinde çok belirgin bir düşme olmamıştır. İletkenlik özelliği incelenmemiştir.

2.3.5 PAN/AgNP nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar

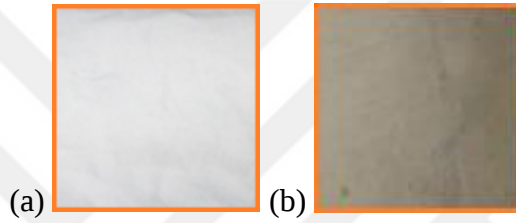
Gümüş, insan hücrelerine zararsız olup, bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş spektrum biyosid olarak geniş kullanıma sahip bir elementtir. Ag katkılı polimer kompozitler yara örtücü yüzey, doku iskelesi, kimyasal ve biyolojik koruyucu materyaller, medikal cihazlar ve biyotekstil olarak kullanılmaktadırlar (Shi ve diğ, 2011). İletkenliği 10^5 S/cm seviyelerinde olmasına rağmen, iletkenlikten ziyade antibakteriyel özellik kazandırma çalışmalarında kullanılmaktadır. Çünkü iletkenlik için partiküller arası mesafenin çok çok az olması (5 nm'den daha az) gerekmektedir ki, bu da ancak çok yüksek katkı oranlarında mümkün olabilmektedir.

Nanolif yapısına AgNP eklenmesi, optimum koşullar altında, mekanik özellikleri iyileştirmekte, talep gören antistatik ve antibakteriyellik gibi fonksiyonların geliştirilebilmesine imkan vermektedir (Ucar ve diğ, 2015b). Sağlanan bu özelliklerden dolayı, AgNP içeren kompozit nanolifler, filtrasyon, koruyucu tekstiller, medikal tekstiller, biyomedikal tekstiller vb. uygulamalar için dikkat çekicidirler (Shi ve diğ, 2011). Mevcut literatüre göre, AgNP içeren nanowebler, *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis*, *B. cereus*, ve *P. aeruginosa* karşı antibakteriyel etkinlik göstermektedirler (Kumar ve Münstedt, 2005a; Sichani ve diğ, 2010; Shi ve diğ, 2011; Mahapatra ve diğ, 2012). AgNP içeren nanoweblerin üretiminde ex-situ ve in-situ olarak iki farklı yöntemin uygulandığı görülmektedir. Ex-situ yöntemlerde, AgNP'ler polimer yapısına eklenmeden önce sentezlenirken yani polimer sadece dispersiyon ortamı olarak kullanılırken, in-situ yöntemlerde, AgNP'ler polimer içerisinde sentezlenirler, yani polimer reaksiyon ortamı olarak da görev alır. AgNP'lerin daha iyi dispers edilmelerine imkan veren in-situ yöntemler daha yoğun ilgi görmektedirler (Zhao ve diğ, 2004; Jeong ve Park, 2014). Solvent kullanarak ya da sodyum borohidrit (NaBH_4) (Mahapatra ve diğ, 2012), ve hidrazinyum hidroksitin ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Demirsoy ve diğ, 2016) sulu çözeltilerini kullanarak yapılan kimyasal indirgeme işlemleri, ışıkla indirgeme (photo reduction) (Sichani ve diğ, 2010; Demirsoy ve diğ, 2016), ısı ile işlemler (Mahapatra ve diğ, 2012) AgNP'lerin in-situ sentezinde kullanılan bazı

yöntemlerdir (Sichani ve diğ, 2010; Mahapatra ve diğ, 2012). AgNP'lerin oluşumu ile birlikte, elektroğirme çözeltileri ve/veya nanoweblerin rengi sarıdan kahverengiye döner (Rujitanaroj ve diğ, 2010; Kizildag ve Ucar, 2016b). AgNP sentezi ile elektroğirme çözeltilerinde ve nanoweblerde meydana renk değişimleri sırası ile Şekil 2.13 ve 2.14'te görülmektedir.



Şekil 2.13 : PAN/%10 AgNO₃ çözeltisinin (a) indirgeme işleminden önce, (b) indirgeme işleminden (işlem ksenon-ark ışığına 30 dk maruz bırakma şeklinde uygulanmıştır) sonra resimleri.



Şekil 2.14 : (a) PAN/%10AgNO₃ nanoweb, (b) hidrazinyum hidroksitin sulu çözeltisi ile indirgeme işlemi uygulanan PAN/%10AgNO₃ nanoweb (Kizildag ve Ucar, 2016b).

PAN (Ucar ve diğ, 2015b), selüloz asetat (Lala ve diğ, 2007), çitosan (Lee ve diğ, 2014), jelatin (Jeong ve diğ, 2014), polivinil alkol (Hong, 2007), vb. in-situ AgNP sentezinde matris polimer olarak kullanılmışlardır. PAN, yapısında mevcut olan nitril grupları sayesinde AgNP'ler ile koordinasyon bağları oluşturabilmesi ve dolayısı ile AgNP'lerin topaklanması nispeten engellediği için mükemmel matris polimer olarak görülmektedir (Wang ve diğ, 2005).

Lee ve diğ (2005), % 0,05, 0,2 ve 0,5 AgNO₃ içeren elektroğirme çözeltileri hazırlayarak, çözeltileri elektroğirme öncesi 10 gün bekletmişlerdir (yaşlandırmışlardır). DMF indirgen ortam olarak kullanılmıştır. Elde edilen AgNP'lerin ortalama 5,8 nm büyüklüğünde küre şeklide oldukları görülmüştür. UV-Görünür ışık spektroskopisi, AgNP'lerde zaman içerisinde boyutsal bir değişim olmazken, miktar olarak arttıklarını göstermiştir. Elektroğirme çözeltisindeki PAN konsantrasyonu artınca, AgNP oluşumu yavaşlamıştır. DMF'in AgNP oluşumu için iyi bir indirgen olduğu, ayrıca stabilizatör olarak rol alarak, AgNP'lerin

topaklaşmalarını önlediği belirtilmiştir. AgNP miktarındaki artış ile birlikte, aratan çözelti iletkenliği nedeni ile nanolif çapı azalmıştır.

Wang ve diğ. (2005) AgNO₃ içeren PAN nanolifler üretmişler ve N₂H₅OH'in sulu çözeltisi ile kimyasal indirgeme işlemi uygulamışlardır. Ortalama 10 nm büyüklüğünde AgNP'lerin PAN nanolifler içerisinde homojen bir şekilde dağılmışlardır. Raman spektrumundaki D ve G bandları, PAN yapısının AgNP ilavesi ile PAN-esaslı karbon lifleri ile benzer yapı kazandığını göstermiştir. Bu durum, AgNP'lerin katalizör gibi görev yaparak, oda sıcaklığında, hidrokarbon bileşiklerinden su kaybetme reaksiyonunu başlatması ile açıklanmaktadır.

Shi ve diğ (2011), atmosferik plazma işlemi ve elektroegirme yöntemlerini kullanarak antibakteriyel özellik gösteren nanoyüzey üretmişlerdir. PAN/DMF çözeltisine AgNO₃ eklenmiş, plazma uygulanarak gümüş indirgenmiş ve bu çözeltiden elektroegirme ile lif çekmişlerdir. 3-6 nm büyüklüğündeki Ag partiküllerin PAN matris içerisinde uniform dağıldıkları gözlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile alınan ölçümlerde, hazırlanan PAN/Ag kompozit yapı nanoliflerin yavaş ve uzun süreli gümüş salımı gösterdikleri, antibakteriyel etkinlik analizi ile hem Gram-pozitif, hem de Gram-negatif bakterilere karşı etkili oldukları görülmüştür.

Sichani ve diğ (2009), % 0,05, 0,2, 0,5 AgNO₃ içeren PAN/DMF/AgNO₃ çözeltilerine 4 saat ışık (xenon arc) uygulayarak gümüşün indirgenmesini sağlamışlar ve Ag nanopartiküllü PAN/DMF çözeltisinden elektroegirme ile lif çekmişlerdir. AgNP'lerin ortalama partikül boyutunun 10 nm civarında olduğu görülmüştür. PAN'in ağırlığına oranla %0,5'e kadar AgNO₃ ilavesi elektroegirme prosesini iyileştirmektedir. AgNO₃ ilavesi ile kristalinite değerlerinde artış meydana gelmiştir. Sürekli bir gümüş salım etkisi ve antibakteriyel etki görülmüştür.

Rujitanaroj ve diğ (2010), elektroegirme ile antibakteriyel etkinliğe sahip %0,5, 1,5, ve 2,5 AgNO₃ katkılı PAN/Ag nanolif üretmişlerdir. PAN/DMF çözeltilerini hazırlayarak, bu çözeltiler içerisinde gerekli miktarda AgNO₃ ekleyip, elektroegirme öncesinde çözeltileri 5 gün bekletmişler ve bu şekilde DMF'in indirgen etkisinden faydalanarak, AgNP sentezlemişlerdir. UV uygulaması ile sentez işlemi hızlandırılmıştır. Ag nanopartiküllerin boyutlarına etki eden faktörler incelenmiştir. AgNO₃ katkısı ile ortalama lif çapı belirgin şekilde azalmış, UV uygulaması ile daha da azalmıştır. Kompozit nanoweberde, kopma mukavemeti bir miktar artarken,

kopma uzaması azalmıştır. Kümülatif gümüş salım miktarı, daldırma süresi, başlangıçtaki AgNO_3 konsantrasyonu ve UV uygulamasının süresinin artması ile artmıştır. *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyel etkinlik, artan AgNO_3 konsantrasyonu ve UV uygulama süresinin artması ile artmıştır.

Mahapatra ve diğ (2012), %8 AgNO_3 içeren kompozit PAN nanolifler üretmişlerdir. İndirgeme işlemi olarak, elektroegirme öncesi çözeltinin 80 °C'de reflaks edilmesi, nanoweblere sodyumborohidritin sulu çözeltisi ile kimyasal indirgeme uygulanması, nanoweblerin 160°C'de ısıtılma işlemi tabi tutulması şeklinde 3 farklı yöntem uygulanmıştır. UV-Görünür ışık spektrumunda, 410 nm'de band oluşumu, AgNP oluşumunu doğrularken, TEM görüntüleri, 5-15 nm büyüklüğündeki AgNP'in nanolif yapısı içerisinde homojen şekilde dağıldıklarını göstermiştir. Reflaks yöntemi kullanıldığında, daha ince lifler elde edilmiştir ve bu durum reflaks ile çözeltinin iletkenliğinin artmış olmasına bağlanmıştır. Elde edilen kompozit nanoweblerin *S. aureus*, *E. coli* ve *Bacillus Subtilis* (*B. Subtilis*)'e karşı etkinlik gösterdikleri yapılan testler ile belirlenmiştir. En düşük nanopartikül boyutu ve en yüksek antibakteriyel etkinlik, reflaks yöntemi ile indirgeme yapıldığı zaman elde edilmiştir.

Ucar ve diğ (2015b), farklı indirgeme yöntemlerinin PAN/Ag nanolif özellikleri üzerine etkilerini incelemişler. 80 °C'de reflaks ve ksenon ark ışığına maruz bırakma, AgNO_3 içeren PAN çözeltisine uygulanarak, Gümüş iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Ayrıca nanoweb formunda, hidrazinyum hidroksitin sulu çözeltisi ile ve ksenon ark ışığına maruz bırakarak indirgeme gerçekleştirilmiştir. %10'luk PAN/DMF çözeltisine, PAN ağırlığına göre %10 AgNO_3 eklenerek elektroegirme çözeltisi hazırlanmış, yatay elektroegirme düzeneğinde kompozit nanolifler üretilmiştir. Nanoweblerin çözülmesi ile belli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve UV-Görünür ışık spektroskopisi ile gümüş nanopartiküllerin boyutu ve konsantrasyonu belirlenmiştir. Kimyasal indirgeme uygulanan nanoweblerin, UV-Görünür ışık spektrumunda, daha yüksek absorpsiyon bandı vermeleri, kimyasal indirgeme yönteminin gümüş iyonlarının indirgenmesinde en etkili yöntem olduğunu göstermiştir. Kompozit elektroegirme çözeltisi ksenon ark ışık kaynağına maruz bırakılarak indirgeme yapıldığında, elektroegirme neticesinde daha kalın lifler elde edilirken, kimyasal indirgeme işlemi daha ince lif oluşumunu sağlamıştır. Çözeltiye ksenon ark uygulanıp, elektroegirme yapıldığında, elde edilen lifler en düşük kopma mukavemeti sergilerken, kimyasal indirgeme uygulanan nanowebler, en yüksek

kopma mukavemeti göstermişlerdir. Kimyasal indirgeme ve ksenon ark ışık uygulaması ile indirgenen nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri en yüksek olup, 10^{-7} S/cm düzeyindedir. Stabilizatör eklendiği zaman, lif çapı artarken, elektriksel iletkenlik azalmıştır.

Demirsoy ve diğ (2016), dispersiyon yöntemi, indirgeme yöntemi ve AgNP katkı oranlarının kompozit PAN/AgNP nanoliflerin özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. %7'lik PAN/DMF çözeltisine ağırlıkça %1, 3 ve 10 oranlarında AgNO₃ eklenmiş ve 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. İndirgeme yöntemi olarak, hidrazinyum hidroksit ile kimyasal indirgeme ve ksenon ark ışık kaynağına maruz bırakarak indirgeme yöntemleri uygulanmıştır. Kimyasal indirgeme, lif çapında incelemeye sebep olurken, çözeltiye uygulanan ksenon ark ile indirgeme işlemi lif çapında artışa sebep olmuştur. %10 AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit nanoweblerin kristalinite değerlerinin, %1 AgNO₃ içeren kompozit nanoweblerden daha düşük olduğu görülmüştür. En yüksek mukavemet, kimyasal indirgeme uygulanan PAN/%1AgNO₃ nanoliflerinde görülmüş olup, katkı oranının artması ile birlikte azalmıştır. Manyetik karıştırmaya ilaveten uygulanan ultrasonik uç ve ultrasonik banyo uygulamalarının mukavemet özelliklerini iyileştirmiştir ve bu durum, AgNP'lerin daha homojen bir şekilde dağılmalarına bağlanmıştır. %3 AgNO₃ ilavesi ve izleyen indirgeme işlemi sonucunda nanoweb iletkenliği 10^{-7} S/cm olarak ölçülmüş, artan katkı oranı ile olumsuz etkilenmiştir. %3 AgNO₃ katkısı ile *S. Aureus*'a karşı kusursuz bir antibakteriyel etkinlik elde edilmiştir.

Mevcut literatür ışığında, AgNP katkı oranları, çözelti hazırlama esnasında uygulanan farklı dispersiyon yöntemleri, uygulanan indirgeme yöntemleri, AgNP'lerin homojen bir şekilde dağılmalarını sağlamak amacıyla yönelik olarak stabilizatör kullanımı, AgNP katkısı ile üretilen nanoliflerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir.

2.3.6 AgNP katkılı nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar

Mevcut literatür incelendiğinde, AgNP katkısı ile fonksiyonel lif üretme çalışmalarının, özellikle eriyikten lif üretme yöntemi ile yapıldığı görülmektedir. Literatürde karşılaşılan, yapısında AgNP içeren lif üretimi ile ilgili çalışmalar, Çizelge 2.3'te liste şeklinde verilmiştir.

Çizelge 2.3 : AgNP katkılı lif üretimi ile ilgili çalışmalar (Kizildag ve Ucar, 2016b).

Matris polimer/Üretim yöntemi	Katkı türü & Miktarı	Araştırılan özellikler	Kaynaklar
PP /eriyikten lif çekimi	AgNP (%0,3 ila 5 aralığında)	nanopartikül dispersiyonu termal özellikler kristalinite	Yeo ve Jeong, 2003
PP/eriyikten lif çekimi	Ag esaslı antibakteriyel madde (0,1 ila 0,6 aralığında)	antibakteriyel etkinlik nanopartikül dispersiyonu reolojik özellikler morfoloji kristalinite çekme özellikleri mekanik özellikler termal özellikler antibakteriyel etkinlik	Dastjerdi ve diğ, 2009a
PAN/yaş lif çekimi	AgNP (%1 ila 3 aralığında)	moleküler yapı gözeneklilik termal özellikler mekanik özellikler	Mikołajczyk ve diğ, 2010b
PP/eriyikten lif çekimi	Ag/TiO ₂ (%0,2 ve 0,5)	reolojik özellikler morfoloji kristalinite çekme mekanik özellikler termal özellikler antibakteriyel etkinlik	Dastjerdi ve diğ, 2010
PA 6/eriyikten lif çekimi	AgNP	mekanik özellikler antibakteriyel etkinlik	Damerchely ve diğ, 2011
PP/eriyikten lif çekimi	AgNP (0,05 ila 1 aralığında)	nanopartikül dispersiyonu morfoloji kristalinite termal özellikler mekanik özellikler antibakteriyel etkinlik antistatik özellikler	Gawish ve diğ, 2012
PA 6/eriyikten lif çekimi	AgNP (%0,5 ila 4 aralığında)	nanopartikül dispersiyonu morfoloji termal özellikler mekanik özellikler antibakteriyel etkinlik	Yazdanshenas ve diğ, 2012
PET/eriyikten lif çekimi	Enkapsüle edilmiş AgNP (%0,1 ila 20 aralığında)	nanopartikül dispersiyonu mekanik özellikler antibakteriyel etkinlik	Sun ve diğ, 2014

Yapılan çalışmalar düşük oranda AgNP ilavesinin (%1'den daha az), liflerin antibakteriyel etkinlik göstermesi için yeterli olduğunu göstermiştir (Dastjerdi ve diğ, 2010a; Yazdanshenas ve diğ, 2012). Filament yapısına AgNP ilave edildiğinde, filamentlerin kristalinite, termal özellikler, mekanik özelliklerinin etkilendikleri belirtilmektedir. Düşük AgNP ilavesinde, bazı lif özelliklerinde iyileşmeler görülürken, AgNP katkı oranının arttırılması, filamentlerin özelliklerinde ve eğrilebilirlikte problemlere neden olabilmektedir.

2.3.7 PAN/TiO₂ nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar

TiO₂ nanopartikülleri tekstil uygulamalarında, fotodegradasyona dayalı kendi kendini temizleme özelliği (Sundaresan ve diğ, 2011; Moafi ve diğ, 2011; Montazer ve diğ, 2011a; Qi ve diğ, 2007), antibakteriyel etkinlik (Guifen ve diğ, 2005; Montazer ve diğ, 2011b; Daoud ve diğ, 2005), ve UV ışınlarına karşı koruyucu özellik (Yang ve diğ, 2003; Han ve Yu, 2006; Montazer ve diğ, 2010) kazandırmak amacı ile sıkça kullanılmaktadırlar. UV ışık altında organik kirleticilerin bozunmalarını sağladıkları için özellikle kendi kendini temizleme uygulamaları için dikkat çekmektedirler.

TiO₂'in toz halde, atık su arıtma uygulamalarında kullanılması mümkündür. Toz halde kullanıldıklarında, TiO₂ partikülleri ile kirleticiler arasındaki temas fazla olacağı için, fotokatalitik etkinin büyük olması beklenir. Fakat uygulama sonrası, TiO₂'in sudan ayrılması gerekir ki, bu zaman ve malzeme kullanmayı gerektirdiği için büyük bir dezavantajdır. Bu bağlamda, TiO₂'in bir yüzey yapısı içerisine eklenerek kullanılması, TiO₂'in sudan ayrılması işlemini bir hayli kolaylaştırır (Liang ve diğ, 2014; Su ve diğ, 2013).

Literatürde, TiO₂ ekleyerek nanokompozit yapıları nanolif üretimi ile ilgili ve üretilen nanokompozit yapıları nanoliflerin atık su arıtmasında fotokatalitik etkinliklerini inceleyen pek çok çalışma mevcuttur.

Im ve diğ. (2008) elektroegirme yöntemini kullanarak %100 TiO₂ katkılı PAN nanolifleri üretmişler ve SEM, XRD ve EDX ile nanolifleri analiz etmişlerdir. Nanopartiküllerin boyutu 80 ila 100 nm aralığında değişim göstermiştir. PAN/TiO₂ nanoliflerin pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları ve ortalama nanolif çapının 800 nm civarında olduğu görülmüştür. Elemental analiz ile C, O ve Ti oranlarının sırası ile %61,9, %27,9 ve %10,1 olduğu belirlenmiştir. Lif duvarlarında, fotokatalitik etkinlik gösteren anataz TiO₂ olduğu gözlenmiştir. UV ışığı altında Rhodamine B boyarmaddesinin fotodegradasyonu değerlendirilmiştir. Su yüzeyinde asılı olan nanolifler 48 saat sonunda %60 civarında boyarmadde uzaklaştırma etkisine sahipken, boyarmadde çözeltisinin dibine batırılan nanoliflerin 48 saat sonunda %20 civarında boyarmadde uzaklaştırdığı görülmüştür.

Jeun ve diğ (2011), elektroegirme yöntemi ile ağırlıkça % 100 TiO₂ nanopartikül katkılı PAN nanolifler üretmişler ve argon atmosferinde elektron demetine maruz bırakmışlardır. SEM ve XRD ölçümleri TiO₂'nin anataz yapıları olduğunu göstermiştir.

EDS ve TGA sonuçları, nanoliflerin ağırlıkça %30'dan fazla TiO_2 partikülü içerdiğini göstermiştir. TiO_2 nanopartiküllerin çaplarının 80 ile 300 nm arasında değiştiği görülmüştür. 3 saatlik elektron demeti etkisi neticesinde metilen mavisine karşı fotokatalitik etkinlik yaklaşık %24 artış göstererek %58,6'dan %72,5'e yükselmiştir.

Wan- Kuen ve diğ. (2013), farklı oranlarda TiO_2 içeren PAN- TiO_2 nanolifleri üretmişler ve hava temizleme uygulamalarında kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir. Tüm hedef aromatik bileşiklerin bozunma verimleri DMF içerisindeki PAN- TiO_2 oranları arttıkça artmıştır. 1:1:9 PAN/ TiO_2 /DMF için 3 saat sonundaki bozunma oranlarının %100'e yaklaştığı görülmüştür. 1:0,05:9 PAN/ TiO_2 /DMF'ten üretilen nanoliflerde 3 saatlik süre sonunda gözlenen bozunma verimi %30'un altında kalmıştır. Çalışma üretilen nanoweblerin iç hava temizleme uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Jo ve Kang (2013) farklı miktarlarda (%5, 10, 50 ve 100) TiO_2 içeren PAN/ TiO_2 nanolifler üretmişler ve benzene, toluen, etil benzen ve ksilen gibi 4 farklı hedef bileşiğe karşı fotokatalitik etkinliklerini belirlemişlerdir. Fotokatalitik etkinliğin, nanokompozit nanolif yapısı içerisinde bulunan TiO_2 oranı ile orantılı olarak değiştiği görülmüştür. %100 TiO_2 içeren nanokompozit nanoliflerin 3 saat içerisinde %100'e yakın fotokatalitik degradasyon etkinliği sergilediği görülmüştür. Üretilen nanolifler, hava filtrasyonu uygulamaları için önerilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar, TiO_2 katkısı ile nanoliflerde, fotokatalitik etkinlik, UV-ışınlarına karşı koruma, kir iticilik özelliklerinin geliştirilebildiğini, ayrıca belli katkı oranlarında ideal şartlar sağlandığında mekanik özelliklerin iyileştiğini göstermiştir.

Koaksiyal elektroğirme pek çok farklı uygulama alanına yönelik sağladığı avantajlar nedeni ilgi çeken bir elektroğirme modifikasyon yöntemidir. Öz (core)-kabuk (shell) yapısı, kabuk kısma katalizörler eklendiği zaman, difüzyon mesafesini kısaltma, daha kolay ulaşılabilirlik gibi fotokatalitik etkinliği arttırabilecek önemli faydalar sağlamaktadır. Ayrıca bu yapı mekanik özellikler açısından da avantaj sağlamaktadır. Nanolif yapısına belli orandan fazla katkı malzemesi eklendiği zaman, mekanik özellikler olumsuz etkilenirken, katkı malzemeleri sadece kabuk kısma eklendiği zaman ve öz kısım katkı malzemesiz beslendiği zaman, daha iyi mekanik özellikler sergileyen nanoweblerin üretimi mümkün olmaktadır. Diğer taraftan, katkı malzemelerinin sadece kabuk kısma eklenmesi, daha düşük oranda katkı malzemesi

kullanımına imkan vermekte, bu şekilde maliyetler de düşmektedir. Katkı malzemesinin öz kısma yüklendiği nanolifler, daha düşük miktarlarda, daha uzun salım sağlamaktadır ki bu özellikle ilaç salım sistemlerinde tercih edilebilmektedir. Krupa ve diğ (2012), polivinilidenflorür (PVDF), polivinilklorür (PVC), ve polisülfon (PSU) polimerlerini öz olarak kullanıp, tetrahidrofuran içerisinde %5'lik TiO_2 süspansiyonunu kabuk olarak kullanmışlardır. Ortalama nanolif çaplarının 400-800 nm aralığında değiştiği ve TiO_2 nanopartiküllerin nanoliflerin yüzeyine yerleştikleri görülmüştür.

Woo ve diğ (2012), konvansiyonel elektroğirme ve koaksiyal elektroğirme ile TiO_2 içeren nanolifler üretmişler, katalizörlerin nanolif yapısı içerisinde bulundukları konumun fotokatalitik etkinlik özelliğine etkilerini incelemişlerdir. Öz ve kabuk olarak, sırası ile PAN ve PAN/ TiO_2 çözeltileri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin sadece yüzeylerinde TiO_2 nanopartikülleri görülmüştür. TiO_2 oranı %30 ve 50 olarak değiştirilmiştir. Kompozit nanoliflerin, UV ışığı altında aldıcırba karşı fotokatalitik etkinlikleri değerlendirildiğinde, kabuk kısmında TiO_2 içeren koaksiyal nanoliflerin, daha hızlı fotokatalitik etkinlik gösterdikleri ve toplam fotokatalitik etkinlik süresinde belirgin azalma sağladıkları görülmüştür.

2.3.8 PAN/ TiO_2 nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar

Literatürde TiO_2 katkılı nanolif üretimine yönelik pek çok çalışma görülmekle birlikte, TiO_2 katkılı filament üretimi ile ilgili çalışmalarla, araştırdığımız ve bildiğimiz kadarı ile karşılaşılmamıştır.

2.3.9 PAN/Nanokil nanokompozit nanolif üretimi ile ilgili çalışmalar

Literatür incelendiğinde nanokillerin, polimerlerin mekanik özelliklerini, termal stabilitesini, boyutsal stabilitesini geliştirmek ve polimerlere güç tutuşurluk, UV-koruma ve antibakteriyellik özellikleri kazandırmak amacıyla kullanıldığı görülmektedir. Polimer/nanokil yapıları film, nanolif ve lif üretimi çalışmaları mevcuttur. Daha çok eriyikten lif çekimi çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir (Fong ve diğ, 2002; Hong ve diğ, 2005; Yacoob ve diğ, 2010). Araştırdığımız ve bildiğimiz kadarı ile PAN/nanokil nanolif ile ilgili çalışmalarla karşılaşılmamıştır, bununla birlikte aşağıda görüldüğü üzere PAN dışında daha farklı polimerlerle nanokil ilavesi ile gerçekleştirilen kompozit çalışmaları mevcuttur.

Ji ve diğ. (2006) elektroegirme ile nanokil katkılı polistiren nanoweb üretmişler, %4 nanokil ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığının 20 °C arttığını belirtmişlerdir. %4'ün üzerindeki nanokil ilavesinde, nanopartiküllerin topaklandığı gözlenmiştir. Karim ve diğ. (2009) elektroegirme ile pullulan/montmorillonit kompozit nanolifleri üretmişler ve mekanik özellikler ile termal özelliklerin nanokil ilavesi ile iyileştiğini belirtmişlerdir.

Yacoob ve diğ. (2010) elektroegirme yöntemi ile nanokil (Laponit) takviyeli polivinilalkol nanoweb üretmişler ve kompozit nanoliflerin mekanik özelliklerini (mukavemet, kopma uzaması, patlama mukavemeti) ve yanıcılıklarını incelemişlerdir. PVA'ya göre ağırlıkça % 5,6 oranında nanokil ilave edilmiştir. Laponit ilavesi ile literatür verilerinden farklı olarak, mukavemet ve kopma uzaması değerleri azalmış ve bu durumun Laponit'in düşük uzunluk/çap oranına bağlı olarak az oryante olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Elde edilen yüzeylerin yanıcılığı, yanma süreleri ile karakterize edilmiş; Laponit ilavesi ile yanma hızlarının azaldığı belirtilmiştir.

Saeed ve diğ. (2012) elektroegirme yöntemi ile % 2 ve 5 oranında nanokil ilave ederek poliamid 6 nanolif üretmişlerdir. % 100 PA6 nanoliflerin ortalama lif çapı 350 nm civarında ölçülmüş nanokil ilavesi belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır. %100 PA6 ve nanokil içeren kompozit nanoliflerin yüzeylerinin düzgün oldukları görülmüştür. %100 PA6 ve kompozit nanoliflerin DSC spektrumlarında 214 ve 220 °C'de γ ve α kristallerini gösteren iki endotermik band gözlenirken, XRD ölçümleri γ kristal yapısının daha yoğun olduğunu göstermiştir. Nanokil ilavesi ile belli katı oranlarında termal ve mekanik özelliklerde iyileşme olduğu, ancak katkı oranlarının artması ile özellikle nanopartiküllerin topaklanmaya başlaması ile özelliklerin olumsuz etkilendiği belirtilmiştir.

Wu (2012), elektroegirme yöntemini kullanarak, yanmayı geciktirici katkı maddeleri ve montmorillonit organokil ilavesi ile güç tutuşur özellikte PA6 nanoweb üretmiştir. İki farklı yöntemle elektroegirme çözeltisi hazırlamıştır: İlk olarak güç tutuşurluk katkı maddesi, nanokil ve polimeri çift vidalı ekstrüderde karıştırıp, karışımı formik asit içerisinde çözmüştür. İkinci yöntemde katkı malzemeleri ve polimeri direk solventin içerisine ekleyip karıştırmıştır. Mukavemet ve kopma uzaması değerlerinde azalma gözlenirken, E-modülü değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. TGA sonuçlarına göre nanokompozit yapılı polimerin bozunma sıcaklığında bir miktar azalma gözlenmiş olmasına rağmen, yanma testlerinde en iyi performansı göstermiştir. Polimer ve

nanoweb yanma deneyleri mikro-yanma kalorimetresinde yapılmış olup benzer eğilimler gözlenmiştir. Ayrıca temas açıları ile nanokompozitlerin hidrofobluğu değerlendirilmiş, %5 nanokil ilavesinde belirgin şekilde artış gözlemlendiği belirtilmiştir.

2.3.10 PAN/Nanokil nanokompozit lif üretimi ile ilgili çalışmalar

Nanokillerin, tekstil uygulamalarında güç tutuşurluk, termal stabilite, şekil (form) stabilitesi, UV-koruma, antibakteriyel etkinlik sağlama ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yönelik sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Url-12). Nanokil ilavesi ile fonksiyonel liflerin üretimine yönelik yapılan çalışmaların nanolifler (Ji ve diğ., 2006; Yacoob ve diğ., 2010; Saeed ve Park, 2012; Wu, 2012) ve eriyikten lif çekimi ile üretilen filamentlere (Bourbigot ve diğ., 2002; Hong ve diğ., 2005; Yacoob ve diğ., 2010; Litchfield ve Baird, 2008; Solarski ve diğ., 2007; Teli ve Kale, 2012; Fong ve diğ., 2002) yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. Nanokil ilavesi ile nanolif ve liflerin üretimine yönelik çalışmalar, liflere güç tutuşurluk kazandırılabilirdiğini, çekme davranışlarının, termal stabilitelerinin ve mukavemet özelliklerinin iyileştirilebildiğini göstermektedir. Bourbigot ve diğ. (2002), % 5 nanokil ilavesi ile PA6 filamentleri üretmişler, termal özelliklerini ve yanma davranışlarını incelemişlerdir. Nanokil ilavesi ile filamentlerin yanma sırasında ısı yayma hızlarında, CO ve CO₂ oluşumunda ve duman oluşumunda belirgin bir azalma görülmüştür. Solarski ve diğ. (2007), Cloisite® 30B ilavesi ile polilaktid (PLA) filamentleri üretmişler ve Cloisite® 30B ilavesi ile filamentlerin termal özelliklerinin ve çekme davranışlarının iyileştiğini belirtmişlerdir. Kompozit filamentlerin yanma sırasında ısı yayma hızlarının, %100 PLA filamentlere göre % 38 daha az olduğu görülmüştür. Litchfield ve Baird (2008) % 0,5, 1, 1,5 ve 3 oranlarında nanokil katkısı ile polyester filamentin moleküler oryantasyonu ve çekilebilirliğindeki değişimi incelemişlerdir. %1 nanokil ilavesi ile moleküler oryantasyonda artış ve paralelinde E-modülü ve mukavemet değerlerinde de artış gözlenmiştir. 83 °C'deki sıcak hava içerisinde lif çekilebilirliği artarken, uygulanabilen maksimum çekim miktarının nanokil konsantrasyonuna bağlı olmadığı görülmüştür. Nanokil oranının artışı ile nanopartiküllerin topaklandıkları gözlenmiş ve mekanik özellikler kötüleşmiştir. Teli ve Kale (2012), % 0,5, 1 ve 1,5 oranlarında montmorillonit ilavesi ile PET filamentleri üretmişlerdir. Nanokompozit filamentlerin mukavemeti ve kopma uzaması bir miktar azalırken, termal stabilitelerinin, artan nanokil oranlarına paralel şekilde arttığı görülmüştür. Nanokil ilavesi ile kristalizasyon sıcaklıkları artmış, liflerin boyanabilirlikleri etkilenmemiştir. Kompozit nanoliflerin

yanma davranışları limit oksijen indeksi (LOI) testi ile belirlenmiştir. % 100 PA filamentleri için % 18 olan değeri, % 2 nanokil ilavesi ile % 27'ye ulaşmıştır.

Horrocks ve diğ. (2008) 4 farklı tipte nanokil (Cloisite Na⁺, 20A, 30B, 93A) ilavesi ile güç tutuşurluk özelliği geliştirilmiş poliakrilonitril lifi üretmeyi hedeflemişlerdir. Ağırlıkça %1 nanokil ilavesinin lif çekilebilirliği olumsuz etkilemediğini belirtmişleridir. SEM ve TEM alınmadığı için yapısal değişiklikler belirlenememiştir. Modül değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Polimerizasyon sırasında nanokil ilavesi yapılan polimerlerden lif çekiminde pek çok problemle karşılaşmıştır. Fosfor tabanlı güç tutuşurluk sağlayan katkı malzemeleri ile birlikte kullanıldıklarında, sinerjik etki gözlenmiş ve güç tutuşurluk özelliği gelişmiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 PANI, CNT ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi

3.1.1 Farklı dopant ve solventler (NMP ve DMF) kullanarak PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi

3.1.1.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000 g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), dodesilbenzen sülfonik asit (isopropanol içerisinde) (DBSA(iso)), dodesilbenzen sülfonik asit sodyum tuzu (DBSNa⁺), dimetilformamid (DMF) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) kullanarak hazırlandı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) kullanılarak süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.1.1.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Referans nanoliflerin üretimi için farklı solventler (DMF ve NMP) içerisinde ağırlıkça %7'lik PAN çözeltisi hazırlanarak, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda, 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

PAN/PANI nanolif üretimi için gerekli elektroegirme çözeltileri hazırlanırken, solvent içerisine PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI olacak şekilde PANI konulduktan sonra, bu çözeltiye PANI: dopant molar oranı=1:2 olacak şekilde dopant eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılan çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 PAN olacak şekilde PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

DMSO ve NMP ile üretilen nanoliflerin, elektroegirme sonrası ıslak oldukları görüldüğü için laboratuvar şartlarında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldular.

Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

PANI çözeltilerinin süzme öncesi ve sonrası iletkenlikleri Hanna HI 8633 iletkenlik ölçer ile ölçüldü.

Nanoweblerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütme oranlarında nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile %100 PAN ve farklı dopant ve solventlerle üretilen PAN/PANI nanoweblerin 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekildi. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturulmuştur.

PANI çözeltilerindeki PANI'nin doplanma durumunun belirlenmesinde, Shimadzu UVmini-1240 UV-görünür ışık spektrofotometresi kullanıldı. Çözeltideki solvent kullanılarak 1:40 oranında seyreltilen çözeltilerin UV-görünür ışık spektrumları 300-1100 nm aralığında çekildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 $\text{m}\Omega$ -100 $\text{M}\Omega$) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her

bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.1'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.1)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

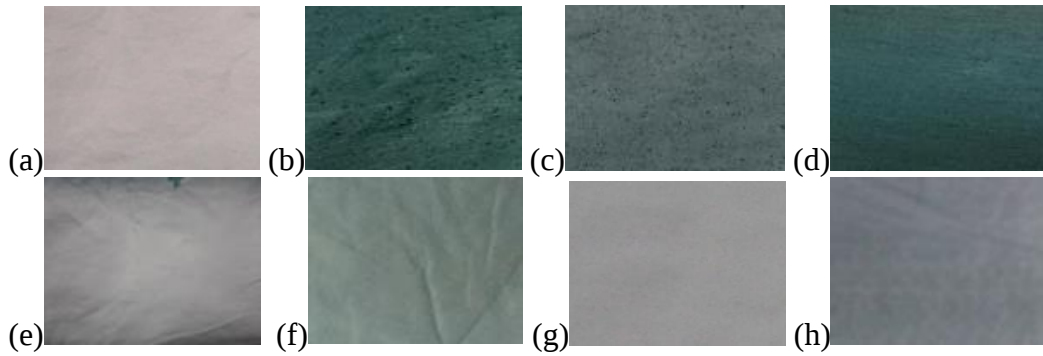
İstatistiksel analiz

Elde edilen nanolif çapı, kopma mukavemeti, kopma uzaması, E-modülü ve iletkenlik ölçüm sonuçları SPSS 21.0 programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirildi. Gruplar arasındaki farklılıklar ANOVA ile analiz edildi. LSD (En küçük kareler yöntemi) kullanılarak ikili karşılaştırmalar yapılarak % 95 güven aralığında farkların önemli olup olmadığı değerlendirildi.

3.1.1.3 Sonuçlar

Morfoloji

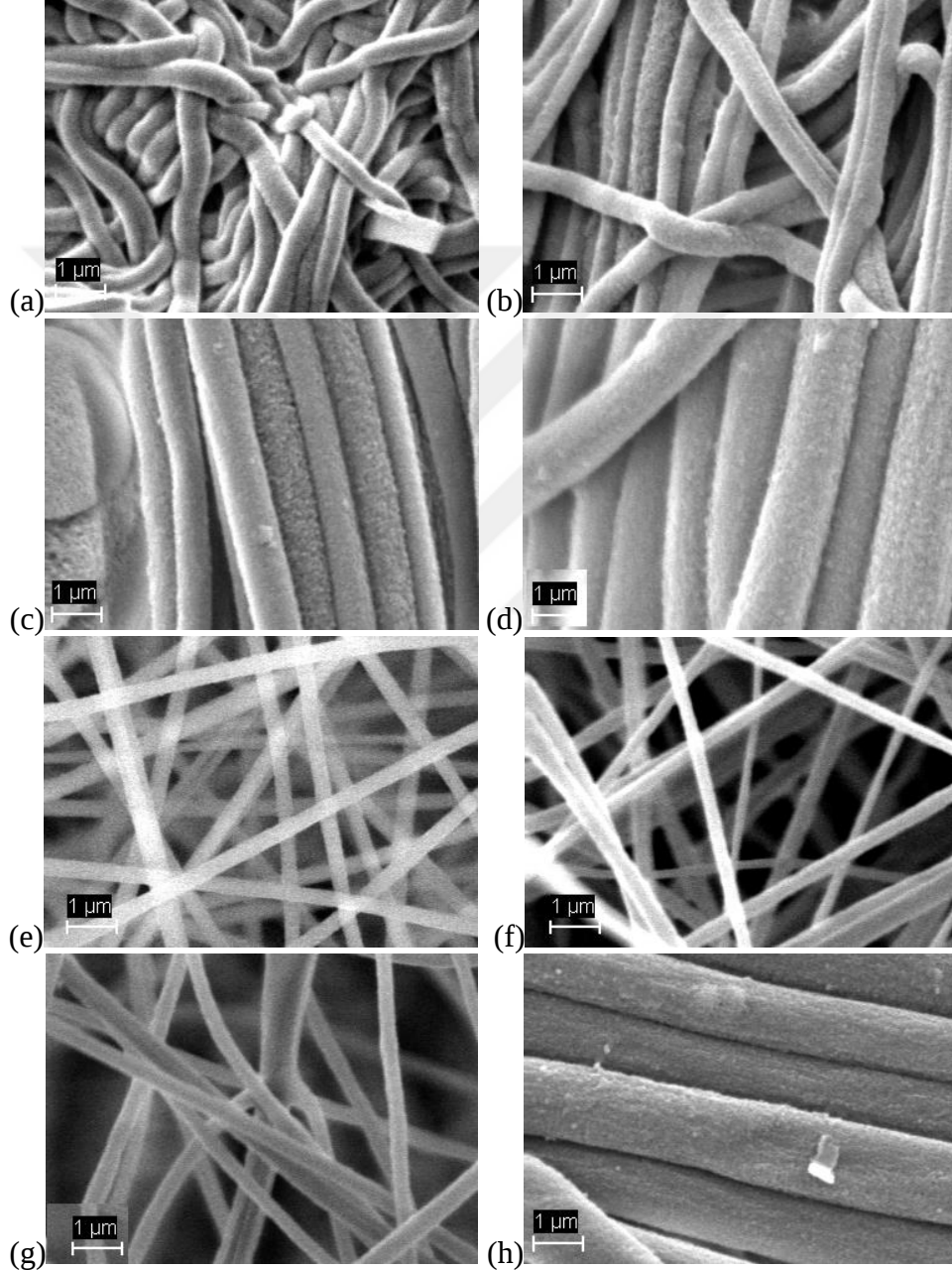
Üretilen referans nanoliflerin ve PAN/PANI kompozit nanoliflerin fotoğrafları Şekil 3.1'de, 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1 : (a)ref-NMP; (b) CSA-NMP; (c) DBSA(iso)-NMP; (d) DBSANA⁺-NMP; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapı nanoliflerin genel görünümünü gösteren fotoğrafları (Kizildag ve diğ, 2016a).

Polianilin'in emeraldine formu siyah renkli olup, doplama sonrasında doplamanın etkinliğine bağlı olarak yeşil/mavi bir renk alır. Yeşil renge dönüşmesi doplamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

%100 PAN beyaz renklidir. DBSA(iso)-DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI nanoweberlerin gri oldukları gözlenirken, diğer numuneler PANI ilavesi ile birlikte elde edilen doplama etkinliğine de bağlı olarak farklı tonlarda yeşil renk almışlardır. NMP solventi ile üretilen nanoweberlerin renklerinin daha koyu oldukları görülmüştür ki, bu durum NMP ile daha iyi bir doplama etkinliği elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 3.2 : (a)ref-NMP; (b) CSA-NMP; (c) DBSA(iso)-NMP; (d) DBSANA⁺-NMP; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PANI/%10PANI yapılı nanoliflerin 10000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Kizildag ve diğ, 2016a).

Referans ve kompozit nanoliflere ait ortalama lif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.1’de verilmiştir.

NMP solventi ile üretilen nanoliflerin ortalama çap değerlerinin 502 nm ila 1293 nm aralığında, DMF solventi ile üretilen nanoliflerin ortalama çap değerlerinin 276 nm ila 1229 nm aralığında değiştiği görülmüştür. NMP ile üretilen nanoliflerin DMF ile üretilenlere nazaran genel olarak daha kalındırlar. DMF ile üretilen %100 PAN ve PAN/PANI kompozit nanoliflerin ölçülen lif çapları için hesaplanan standart sapma değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Hem standart sapma değerlerinin daha düşük olması, hem de çekilen SEM görüntüleri DMF ile üretilen nanoliflerin daha uniform yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

Çizelge 3.1 : Farklı dopant ve solventler (NMP, DMF) ile üretilen PAN/%10PANI nanoliflerin ortalama çap değerleri (Kizildag ve diğ, 2016a).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
Ref-NMP	502,78±109,80
CSA-NMP	521,10±100,47
DBSA(iso)-NMP	821,11±220,93
DBSANA ⁺ -NMP	1293,22±249,35
ref-DMF	312,67±35,47
CSA-DMF	276,01±42,93
DBSA(iso)-DMF	296,94±62,46
DBSANA ⁺ -DMF	1229,41±162,64

Literatürde, elektroegirme ile üretilen nanoliflerin morfolojilerinin ve ortalama lif çaplarının kullanılan solvente bağlı olarak çok büyük değişim gösterdiği belirtilmektedir (Shawon ve Sung, 2004; Jarusuwannapoom ve diğ, 2005; Son ve diğ, 2004; Shenoy ve diğ, 2005; Wannatong ve diğ, 2004). Solventin dielektriksel özellikleri, yüzey gerilimi, yoğunluğu, iletkenliği, uçuculuğu, elektroegirme sırasında çözeltinin elektriksel yüklerle yüklenmesini, çözeltinin kendi içerisindeki kohezyonunu ve egirme bölgesinde solventin uzaklaşmasını etkilemekte, dolayısı ile nanolif morfolojisini ve çapını etkilemektedir. NMP ve DMF solventlerinin, elektroegirme prosesini etkileyebilecek bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

NMP ile üretilen nanoliflerin daha kalın olmasının, NMP’nin daha yüksek yoğunluğa, viskoziteye, kaynama noktasına, yüzey gerilimine sahip olması ve uçuculuğunun daha düşük olmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir (Andrady, 2008). Ayrıca çözelti iletkenliklerinin de lif çapı üzerinde etkili olmuş olabileceği düşünülmektedir. Çizelge 3.4’te görüldüğü üzere, DMF ile hazırlanan çözeltiler daha yüksek iletkenlik

değerlerine sahiptirler. Daha yüksek iletkenliğe sahip çözeltiler, elektroğirme sırasında uygulanan voltaj ile daha çok yüklenmekte ve daha çok çekime uğramaktadırlar ki, bu daha ince lif oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Heikkilä ve Harlin, 2009; Qin ve diğ, 2007; Lin ve diğ, 2004).

Çizelge 3.2 : NMP ve DMF solventlerinin elektroğirme prosesini etkileyebilecek bazı özellikleri (Url-13; Url-14; Url-15; Kizildag ve diğ, 2016a).

	Dimetilformamid (DMF)	N-metil-2-pirolidon (NMP)
Yoğunluk (g/cm ³)	0,95	1,03
Viskozite (mPa.s)	0,8	1,7
Kaynama sıcaklığı (°C)	153	202
Yüzey gerilimi (mN/m)	36,4	40,7
Buharlaşma süresi (sn) (solventin %90'nın buharlaşması için)	2280	15400

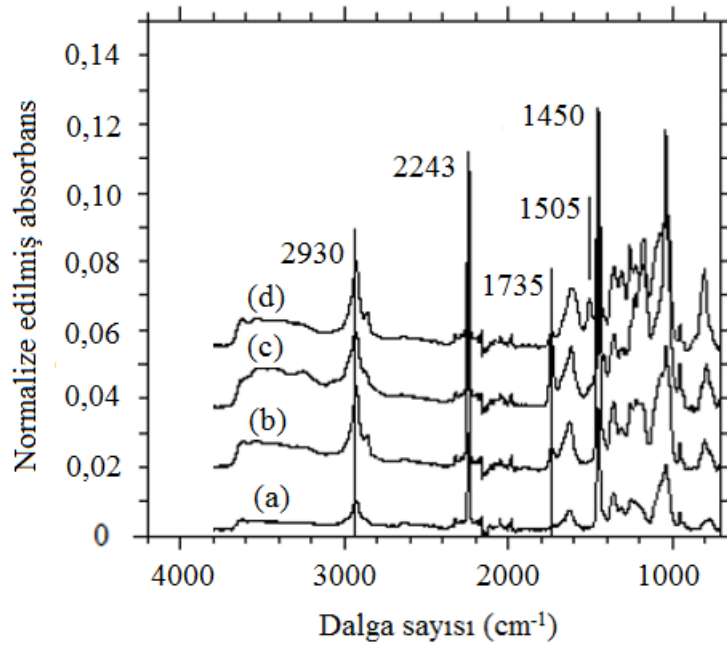
%10 PANI eklenmesi ile kullanılan dopant ve solventin çeşidine de bağlı olarak lif çapında varyasyonlar görülmüştür. NMP solventi ile üretilen nanoliflerin her bir dopant için DMF ile üretilen nanoliflere nazaran daha kalın oldukları (Çizelge 3.1 ve Şekil 3.4) ve daha geniş çap dağılımı (Şekil 3.4) gösterdikleri görülmüştür. DBSANA⁺'nın dopant olarak kullanıldığı durumda, diğer nanoliflere nazaran çok daha kalın nanolifler elde edilmiştir. Bu durumun DBSANA⁺ dopantı ile hazırlanan elektroğirme çözeltilerinin çok daha yüksek viskoziteye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DMF solventi içerisinde CSA, DBSA(iso), DBSANA⁺ dopantları ile hazırlanan çözeltilerin viskozite değerleri sırasıyla 270, 260, ve 854 mPa.s olarak ölçülmüştür. Yine DBSANA⁺ ile kalın lif oluşumunun bir diğer nedeni, polimer makromoleküllerin sıkı bir yerleşmesine engel teşkil eden DBSANA⁺'nın nispeten daha büyük molekül boyutu olabilir (Li ve diğ, 2004).

ANOVA değerlendirmesi, dopant ve solventlerin ortalama nanolif çapı üzerinde etkilerinin önemli olduğunu göstermiştir. DBSA(iso)-NMP, DBSANA⁺-NMP, DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin çaplarının referans olarak üretilen nanoliflerden %95 güven aralığında önemli şekilde farklı oldukları görülmüştür. NMP solventi ile üretilen nanoliflerin ortalama çapları, DMF ile üretilen nanoliflerin ortalama çaplarından %95 güven aralığında önemli şekilde kalındır.

FTIR analizi

Üretilen kompozit yapılı nanoliflerdeki PANI varlığı FTIR analizi ile doğrulanmış, farklı dopant ve solventlerle üretilen kompozit nanoliflerdeki yapısal farklılıklar FTIR analizi ile incelenmiştir.

DMF solventi kullanarak üretilen referans PAN nanolif ve kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 3.3’de verilmiştir.

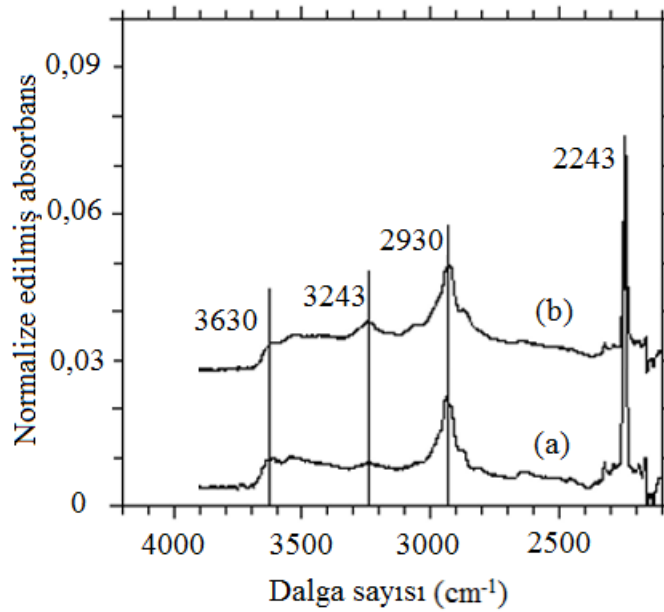


Şekil 3.3 : (a) PAN-ref ve (b) DBSA(iso)-DMF; (c) CSA-DMF; (d) DBSANA⁺ - DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin 3900-700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016a).

%100 PAN nanolifler, 2242 cm⁻¹’de nitril grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bandının yanı sıra, 2930-2870 cm⁻¹, 1460-1450 cm⁻¹, 1380-1360 cm⁻¹, ve 1290-1260 cm⁻¹ aralıklarında metilen gruplarının farklı titreşim modlarına ait absorpsiyon bandları gösterirler (H. Li ve diğ, 2010; De ve diğ, 2001, 2002; Zhang ve diğ, 2009; Mathur ve diğ, 1992; Minagawa ve diğ, 1988; Liang ve Krimm, 1958). PAN/PANI kompozit nanoliflerin spektrumlarında (Şekil 3.3 (b), (c), (d)), 3390 cm⁻¹’de polianilinin imin (-NH) gruplarının titreşimlerine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca polianilinin aromatik C-H gerilme titreşimleri 3243 cm⁻¹’de omuz şeklinde bir absorpsiyon bandı vermiştir (Subrahmanyam ve diğ, 2012). Dopant olarak CSA kullanılan kompozit nanoliflerin spektrumunda (Şekil 3.3 (c)), 1735 cm⁻¹’de görülen absorpsiyon bandı CSA’nın yapısında bulunan (C=O) gruplarının titreşimlerine aittir (Pan, 2007). Dopant olarak DBSA(iso) ve DBSANA⁺ içeren nanoliflerin

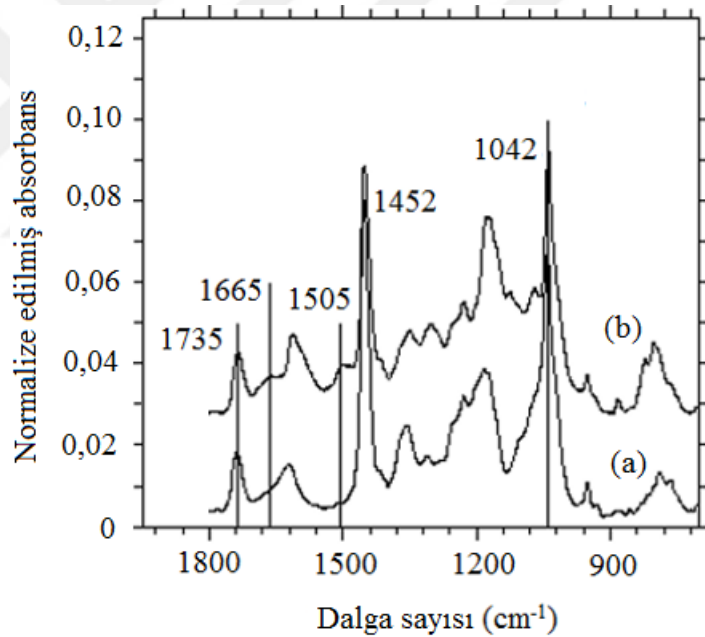
spektrumlarında (Şekil 3.3 (b), (d)), CH₂ gruplarına ait olan absorpsiyon bandının şiddetinde bir miktar artış görülmüştür ki, bu artış, dopantların yapısında da CH₂ gruplarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sadece DBSANA⁺ dopantı içeren nanoliflere özel olarak, 1505 cm⁻¹'de absorpsiyon bandı gözlenmiştir ki, bu band DBSANA⁺ yapısındaki aromatik benzen gerilme titreşimine aittir (Hasoon, 2014). Ayrıca 1500 cm⁻¹ civarında görülen absorpsiyon bandının dedop olan (proton kaybeden) benzene halkasından kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Trchová ve diğ, 2014). Kompozit nanoliflerin spektrumlarında dikkat çeken bir diğer nokta, dopantların yapısında bulunan sülfonik asit grupları nedeni ile S=O titreşimlerine ait absorpsiyon bandının (1042 cm⁻¹) şiddetinde artış olmasıdır (Trchová ve diğ, 2014).

Şekil 3.4 ve 3.5'te dopant olarak CSA kullanılarak, farklı solventlerden üretilen (NMP ve DMF) üretilen nanoliflerin sırasıyla 3800-2100 cm⁻¹ ve 1800-700 cm⁻¹ aralıklarındaki FTIR spektrumları görülmektedir. 3800-2100 cm⁻¹ aralığında (Şekil 3.4), önemli bir farklılık gözlenmezken, 1800-700 cm⁻¹ (Şekil 3.5) aralığında bazı spektral farklılıklar görülmüştür. NMP kullanılarak üretilen numunenin spektrumunda gözlenen 1165 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandının NMP yapısındaki karbonil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir ki, bu absorpsiyon bandının kompozit nanoliften çekilen spektrumda gözlenmiş olası, nanolif yapısındaki NMP solventinin elektroegirme sırasında tam olarak uzaklaşmadığını göstermektedir.



Şekil 3.4 : (a) CSA-DMF; (b) CSA-NMP dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin 4000-2100 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016a).

Şekil 3.5 (b)'de görülen FTIR spektrumu akrilonitril ile anilin arasında reaksiyona işaret eden konjüge olmayan C=C bandının varlığını göstermektedir. DMF kullanıldığında 1624 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandı, NMP kullanıldığında 1613 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu sonuçlar, konjüge olmayan C=C absorpsiyon bandının kullanılan solventten etkilenmekte olduğunu göstermektedir. Ayrıca NMP ile üretilen nanoliflerin spektrumuna has olarak 1505 cm^{-1} 'de bandı mevcuttur. 1505 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının polianilinin proton kaybeden (deprotone olan) benzen halkasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Trchová ve diğ., 2014). Polianilin makromolekülleri NMP içerisinde çok düzgün halde bulunurlar ancak, NMP ve CSA arasındaki etkileşim o kadar yüksektir ki, doplanan PANI, NMP içerisinde deprotone olma eğiliminde olur (Chunming ve diğ., 1999). NMP yapısındaki karbonil grupları ile dopant arasında hidrojen bağları oluşarak, dopantın polianilini doplaması engellenmiş olur (Neoh ve diğ., 1995).

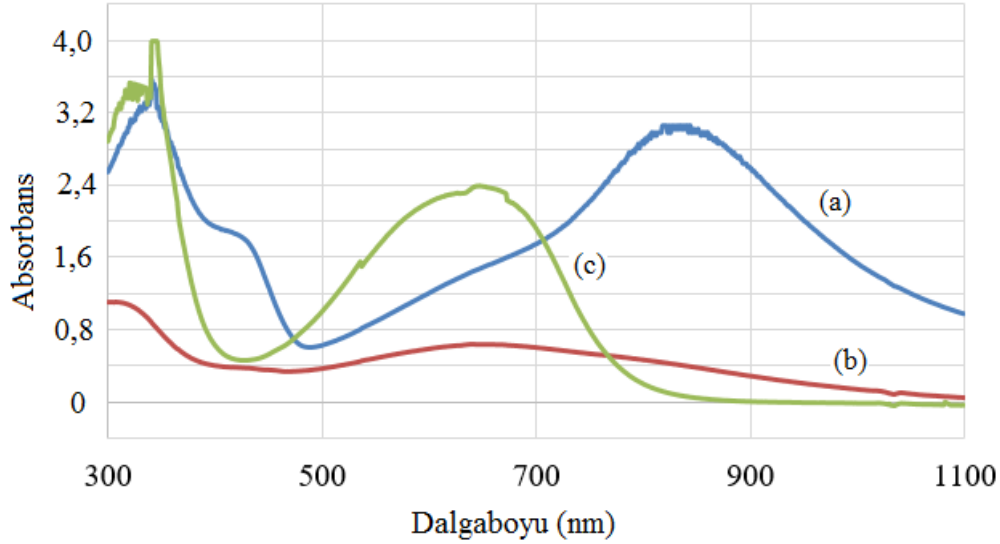


Şekil 3.5 : (a) CSA-DMF; (b) CSA-NMP dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FTIR spektrumları (Kizildag ve diğ., 2016a).

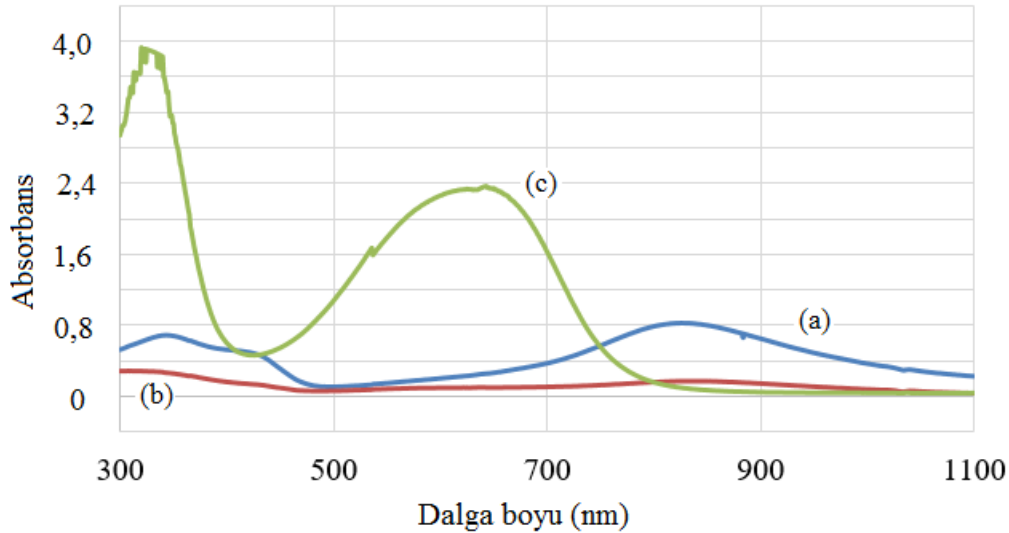
UV-Görünür ışık spektroskopisi

Farklı solventler içerisinde, farklı dopantlar kullanıldığı zaman polianilinin doplanma durumunda oluşan değişim UV-görünür ışık spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Emeraldin formunun UV-görünür ışık spektrumunda 330 nm ile 630 nm civarında iki karakteristik band görülür. 330 nm 'deki absorpsiyon bandı benzen halkasının $\pi - \pi^*$ geçişinden, 630 nm 'deki absorpsiyon bandı kuinoid halkası ile komşu imin-fenil-amin

birimleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Etkin bir doplama neticesinde, 630 nm'deki absorpsiyon bandı kaybolurken, polaron – π^* ve π – polaron geçişlerine bağlı olarak sırası ile 450 nm ve 800 nm'de absorpsiyon bandları oluşur (Tsotra ve Friedrich, 2004; Molapo ve diğ, 2012). Şekil 3.6 ve 3.7'de, sırası ile NMP ve DMF içerisinde farklı dopantların kullanıldığı çözeltilerden çekilen UV-görünür ışık spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.6 : (a) PANI.CSA/NMP; (b) PANI.DBSA(iso)/NMP ve (c) PANI.DBSANa⁺/NMP çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016a).



Şekil 3.7 : (a) PANI.CSA/DMF; (b) PANI.DBSA(iso)/DMF, ve (c) PANI.DBSANa⁺/DMF çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016a).

CSA kullanıldığı zaman, 450 nm ve 800 nm’de absorpsiyon bandlarının oluşumu, etkin bir doplamanın gerçekleşmiş olduğunu ve polianilinin iletken karakter kazandığını göstermektedir. DBSANA⁺ ile iletken bir doplama elde edilemezken, DBSA(iso) kullanıldığı zaman hem 330 nm ve 630 nm’de polianilinin karakteristik absorpsiyon bandları, hem de 440 nm ve 800 nm’de doplanma durumunu gösteren absorpsiyon bandları görülmüştür. CSA ile hazırlanan çözeltilerin absorpsiyon 450 nm ve 800 nm’deki absorpsiyonlarının hem NMP, hem de DMF içerisinde daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çözeltilerin renkleri yorumlandığında, UV-görünür ışık spektroskopisi sonuçları ile paralel oldukları görülmektedir. CSA ile hazırlanan çözeltiler koyu yeşilken, DBSA(iso) ve DBSANA⁺ kullanarak hazırlanan çözeltilerin sırasıyla siyah ve koyu lacivert oldukları görülmüştür.

Mekanik özellikler

Nanoweblerin mekanik özelliklerinin nanoweb içerisindeki nanolif yoğunluğu, tek tek nanoliflerin birbirlerine yapışmaları, nanolifler arasındaki gözeneklerin büyüklükleri ve yoğunlukları, bazı problemlerin varlığı, nanoliflerin dallanması, nanoliflerin nanoweb içerisindeki yönlenmeleri ve polimer makromoleküllerinin oryantasyonları gibi pek çok kontrol edilmesi pek de mümkün olmayan parametrelerden etkilendikleri belirtilmektedir (Andrady, 2008).

Bu çalışmada üretilen %100 PAN ve PAN/PANI kompozit yapılı nanoweblerin kopma mukavemeti değerleri Çizelge 3.3’de görülmektedir.

Çizelge 3.3 : NMP ve DMF ile üretilen %100 PAN (referans) ve PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri (Kizildag ve diğ, 2016a).

Numuneler (Dopant-solvent)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
ref-NMP	7,092±1,56	6,613±0,62	21,090±3,07
CSA-NMP	2,315±0,66	4,716±1,02	17,159±4,96
DBSA(iso)-NMP	0,819±0,20	4,091±0,81	10,046±2,68
DBSANA ⁺ -NMP	1,549±0,29	3,511±0,32	21,172±3,95
ref-DMF	1,557±0,23	17,244±2,41	12,635±1,77
CSA-DMF	0,484±0,13	3,181±0,67	9,539±2,09
DBSA(iso)-DMF	1,062±0,32	4,110±0,51	10,351±2,11
DBSANA ⁺ -DMF	2,462±0,51	4,477±0,64	28,314±7,55

Farklı dopant ve solventlerin kullanılarak PAN nanoliflerin yapısına %10 oranında PANI eklenmesi kopma mukavemeti değerlerinde düşmeye sebep olmuştur. Bu

durumun, rijit benzene halkalarına sahip PANI yapısı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, PAN ile PANI arasında uyumsuzluk olması ve bunun PANI dispersiyonunu olumsuz etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. NMP ve DMF ile üretilen referans numunelerin kopma mukavemetleri kıyaslandığı zaman NMP ile üretilen nanoweblerin daha yüksek kopma mukavemetine sahiptirler. SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere, NMP ile üretilen nanolifler daha kalın lif çapına ve daha kompakt nanoweb yapısına sahiptirler. Daha kalın liflerin, çok daha kompakt bir şekilde yerleşim göstermeleri, daha yüksek kopma mukavemeti ile sonuçlanmış olabilir. Ayrıca, NMP solventinin elektroegirme sırasında tamamen uzaklaşmayıp, sonradan uzaklaşması ve bu sırada liflerin özellikle kesişim noktalarında birbirlerine yapışmaları da NMP ile üretilen nanoliflerin daha yüksek kopma mukavemeti göstermelerini sağlamaktadır. Dopant olarak DBSA(iso) ve DBSANA⁺ kullanıldığı durumlarda, DMF ile üretilen PAN/PANI kompozit nanowebler NMP ile üretilenlere göre daha yüksek mukavemet göstermişlerdir. Bilindiği üzere, nanoweblerin mukavemeti nanolif morfolojisi, makromoleküllerin oryantasyonu, nanolif çapı, vb. birçok faktör ve karmaşık etkileşimleri tarafından belirlenmektedir. DMF içerisinde DBSA(iso) ve DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltilerin iletkenliklerinin yüksek oldukları görülmektedir. Yüksek iletkenlik gösteren çözeltiler elektroegirme sırasında daha fazla çekime uğramışlar ve polimer makromolekülleri nanolif yapısı içerisinde daha düzgün yerleşmiş olabilirler.

PAN nanolif yapısına %10 PANI eklendiği zaman, kopma uzamasının azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. E-modülü değerlerinde ise varyasyon görülmektedir. Nanoweb yapısındaki gözeneklilik, nanoliflerin yönlenmeleri ya da tesadüfi yerleşmeleri gibi kontrol edilemeyen değişkenlere bağlı olarak, nanolifler deformasyona uğradıkları nanoweb üzerinde homojen olmayan gerilmeler oluşabilmektedir, bu da E-modülü değerlerinin analizini güçleştirmektedir (Andrady, 2008).

ANOVA farklı dopant ve solventleri kullanmanın nanoweb mekanik özelliklerini etkilediğini göstermiştir. %95 güven aralığında, tüm PANI katkılı nanowebler, referans numunelere göre önemli derecede düşük mukavemet ve düşük kopma uzaması göstermişlerdir. İkili karşılaştırmalar, farklı dopant ve solventler ile üretilen nanoweblerin mekanik özellikler açısından farklı olduklarını göstermiştir.

Elektriksel iletkenlik

Hazırlanan PANI çözeltilerinin, filtrasyon öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlik değerleri ile filtre üzerinde biriken PANI partiküllerinden hazırlanan peletlerin elektriksel iletkenlik değerleri ve üretilen PAN/PANI kompozit yapılı nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Filtrasyon öncesi 115 ila 930 $\mu\text{S/cm}$ aralığında değişim gösteren çözelti iletkenlikleri, filtrasyon sonrasında 107 ila 767 $\mu\text{S/cm}$ aralığında değişim göstermektedir. Filtrasyon sırasında solvent içerisinde çözünmeyen uzun PANI makromoleküllerinin uzaklaşması nedeni ile filtrasyon sonrası yapılan ölçümlerde çözelti iletkenliklerinin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 3.4 : PANI çözeltilerinin, filtrasyon öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlik değerleri ile filtre üzerinde biriken PANI partiküllerinden hazırlanan peletlerin elektriksel iletkenlik değerleri (Kizildag ve diğ, 2016a).

Numuneler	Çözelti İletkenliği Filtrasyon Öncesi $\mu\text{S/cm}$	Çözelti İletkenliği Filtrasyon Sonrası $\mu\text{S/cm}$	Pelet İletkenliği S/cm	Nanoweb İletkenliği S/cm
CSA-NMP	115	107	$3,37 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-8} \pm 4,10 \times 10^{-9}$
DBSA(iso)-NMP	248	178	$3,53 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-9} \pm 3,16 \times 10^{-10}$
DBSANA ⁺ -NMP	343	249	$1,63 \times 10^{-8}$	$2,61 \times 10^{-9} \pm 2,79 \times 10^{-10}$
CSA-DMF	324	298	$7,38 \times 10^{-4}$	$5,38 \times 10^{-9} \pm 2,06 \times 10^{-9}$
DBSA(iso)-DMF	515	439	$1,94 \times 10^{-3}$	$3,29 \times 10^{-8} \pm 6,52 \times 10^{-9}$
DBSANA ⁺ -DMF	930	767	$5,73 \times 10^{-8}$	$6,83 \times 10^{-9} \pm 1,20 \times 10^{-9}$

Dopant olarak DBSANA⁺ kullanıldığı zaman, çözelti iletkenliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri, çözelti içerisinde bulunan iyonize olabilen madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişim gösterir çünkü akım iyonlar üzerinden taşınır (Url-16). PANI çözeltileri için, çözelti iletkenliği ne kadar yüksek ise, çözelti içerisinde serbest halde buluna iyon konsantrasyonu o kadar yüksek demektir. Bu durum, PANI makromoleküllerinin doplanmadığı anlamına gelmektedir. Peletlerin iletkenlik ölçümleri de bunu açıkça göstermektedir. DBSANA⁺ kullanılarak hazırlanan çözeltinin peleti CSA kullanıldığı zaman çıkan peletten çok daha düşük iletkenlik göstermektedir. CSA, DBSA'ya göre çok daha küçük molekül yapısına sahiptir ve asiditesi çok daha yüksektir. Küçük olması ve asiditesinin yüksek olması, doplama etkinliğinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Çözeltilerden alınan iletkenlik değerleri ile UV-görünür ışık spektroskopi sonuçları paralellik

göstermektedir. CSA kullanılarak hazırlanan çözeltilerden çekilen UV-görünür ışık spektrumunda polianilin'in iletken yapı kazandığı görülürken, DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltilerde polianilin yapısında bir farklılık gözlenmemiştir.

Pelet iletkenliklerinin 10⁻³ ile 10⁻⁸ S/cm aralığında değiştiği görülmektedir. DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltiler en yüksek çözelti iletkenliğine sahipken, peletlerin doplama etkinliğinin düşük olması nedeni ile en düşük iletkenliklere sahip olduğu görülmektedir.

Solvent olarak NMP'in kullanıldığı çözeltilerde iletkenlik değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu NMP kullanıldığı zaman, doplama etkinliğinin daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilir. Hazırlanan pelet iletkenliklerine belirgin şekilde yansıyan bir etki yoktur.

Referans numunelerin iletkenlik değerleri, iletkenlik cihazı ölçüm aralığının dışında kaldığı için ölçülememiştir. Literatürde 100% PAN nanoweblerin iletkenlik değerlerinin 10⁻¹² S/cm olduğu belirtilmektedir (Almuhammed ve diğ., 2012). %10 PANI katkısı ile hazırlanan PAN/PANI kompozit nanoweblerde elektriksel iletkenlik 10⁻⁸ - 10⁻⁹ S/cm civarında olup (Çizelge 3.4), antistatik malzeme sınıfındadırlar. Nanoweblerin iletkenlik değerleri, dopant ve solvante bağlı olarak çok büyük değişim göstermemiştir. Çalışma kapsamında kullanılmış olan NMP ve DMF içerisinde, PANI makromolekülleri yay benzeri bir konformasyona sahiptir. Bu yapı nedeniyle her bir tetramer birimin polaronları birbirlerinden uzak konumda bulunurlar (Xia ve diğ., 1995) ki bu durum iletkenliğin artmasına engel teşkil eder ve her iki solvent de benzer iletkenlik değerlerine sahip nanoweblerin üretimini sağlamıştır.

Çözelti iletkenlikleri, pelet iletkenlikleri ve nanoweb iletkenlikleri arasında herhangi bir korelasyon görülmemiştir.

3.1.2 Farklı dopant ve solventler (DMSO ve DMF) kullanarak PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi

3.1.2.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w:150.000 g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w: 65.000 g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), dodesilbenzen sülfonik asit (isopropanol içerisinde) (DBSA(iso)), dodesilbenzen sülfonik asit sodyum tuzu (DBSANA⁺),

dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak hazırlandı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.1.2.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Referans nanoliflerin üretimi için farklı solventler (DMF ve DMSO) içerisinde ağırlıkça %7'lik PAN çözeltileri hazırlanarak, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda, 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

PAN/PANI nanolif üretimi için gerekli elektroegirme çözeltileri hazırlanırken, solvent içerisine PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI olacak şekilde PANI konulduktan sonra, bu çözeltiye PANI: dopant molar oranı=1:2 olacak şekilde dopant eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılan çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 PAN olacak şekilde PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

DMSO ve DMF ile üretilen nanoliflerin, elektroegirme sonrası ıslak oldukları görüldüğü için laboratuvar şartlarında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldular.

Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

PANI çözeltilerinin süzme öncesi ve sonrası iletkenlikleri Hanna HI 8633 iletkenlik ölçer ile ölçüldü.

Nanoweberlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütme ölçeklerinde nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en

az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile %100 PAN ve farklı dopant ve solventlerle üretilen PAN/PANI nanoweblerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekildi. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturulmuştur.

PANI çözeltilerindeki PANI'in doplanma durumunun belirlenmesinde, Shimadzu UVmini-1240 UV-görünür ışık spektrofotometresi kullanıldı. Çözeltideki solvent kullanılarak 1:40 oranında seyreltilen çözeltilerin UV-görünür ışık spektrumları 300-1100 nm aralığında çekildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.2'ye göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.2)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

İstatistiksel analiz

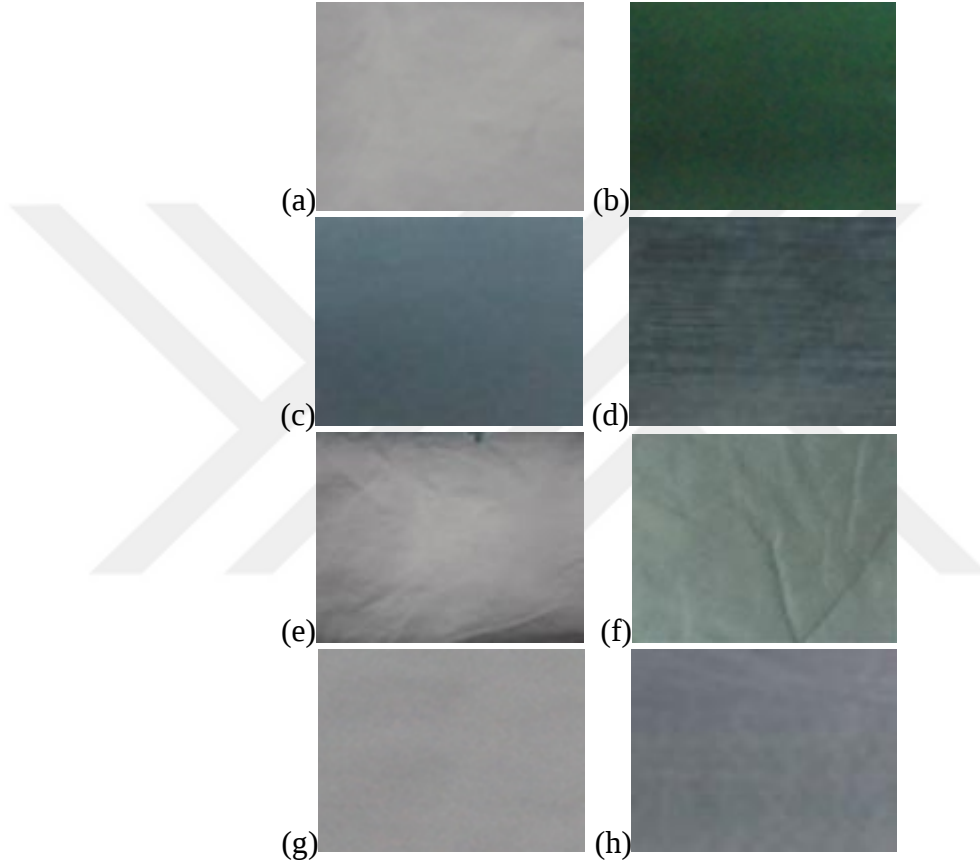
Elde edilen nanolif çapı, kopma mukavemeti, kopma uzaması, E-modülü ve iletkenlik ölçüm sonuçları SPSS 21.0 programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirildi. Gruplar arasındaki farklılıklar ANOVA ile analiz edildi. LSD (En küçük kareler

yöntemi) kullanılarak ikili karşılaştırmalar yapılarak % 95 güven aralığında farkların önemli olup olmadığı değerlendirildi.

3.1.2.3 Sonuçlar

Morfoloji

Üretilen referans nanoliflerin ve PAN/PANI kompozit nanoliflerin fotoğrafları Şekil 3.8’de, 10 kX büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.9’da görülmektedir.

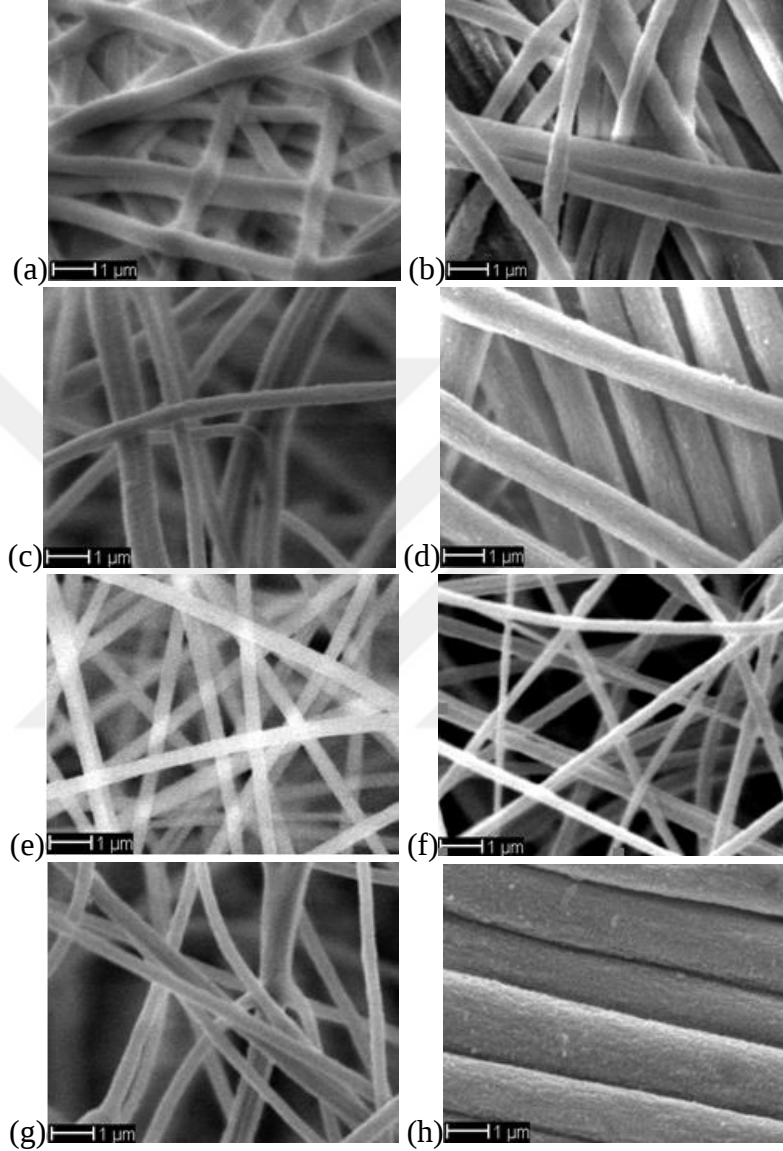


Şekil 3.8 : (a)ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANA⁺-DMSO; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/%10PANI yapıları nanoliflerin genel görünümünü gösteren fotoğrafları (Kizildag ve diğ, 2016b).

Polianilin'in emeraldine formu siyah renkli olup, doplama sonrasında doplamanın etkinliğine bağlı olarak yeşil/mavi bir renk alır. Yeşil renge dönüşmesi doplamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

DMSO ve DMF solventleri ile üretilen %100 PAN nanoweberlerin beyaz renkli olduğu görülmektedir. DBSA(iso)-DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI nanoweberlerin gri oldukları gözlenirken, diğer numuneler PANI ilavesi ile birlikte elde edilen doplama etkinliğine de bağlı olarak farklı tonlarda yeşil

renk almışlardır. DMSO solventi ile üretilen nanoweblerin renklerinin daha koyu oldukları görülmüştür ki, bu durum DMSO ile daha iyi bir doplama etkinliği elde edildiğini göstermektedir. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanowebin en koyu yeşil renge sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.9 : (a)ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANA⁺-DMSO; (e) ref-DMF; (f) CSA-DMF; (g) DBSA(iso)-DMF; (h) DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PANI/%10PANI yapılı nanoliflerin SEM görüntüleri (Kizildag ve diğ, 2016b).

SEM görüntüleri (Şekil 3.9), CSA-DMSO, DBSANA⁺-DMSO ve DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen nanoliflerin yönlenmiş durumda olduklarını göstermektedir.

Referans ve kompozit nanoliflere ait ortalama lif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte tablo şeklinde Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Farklı dopant ve solventler (DMSO, DMF) ile üretilen PAN/%10PANI nanoliflerin ortalama çap değerleri (Kizildag ve diğ, 2016b).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
Ref-DMSO	515,34±75,45
CSA-DMSO	465,20±81,69
DBSA(iso)-DMSO	496,64±101,38
DBSNa ⁺ -DMSO	1137,43±150,41
ref-DMF	312,67±35,47
CSA-DMF	276,01±42,93
DBSA(iso)-DMF	296,94±62,46
DBSNa ⁺ -DMF	1229,41±162,64

DMSO solventi ile üretilen nanoliflerin DMF ile üretilen nanoliflere nazaran daha kalın oldukları görülmektedir (Çizelge 3.5, Şekil 3.9).

DMSO ve DMF farklı özelliklere sahip solventlerdir. Yoğunluk, kaynama noktası, çözünübilirlik, dielektrik katsayısı vb pek çok özellik yönünden farklılık gösterirler (Url-14). Solvent özellikleri, elektroegirme ile üretilen nanoliflerin çaplarını önemli derecede etkileyebilmektedir (Andrady, 2008; Thompson ve diğ, 2007). Elektroegirme sırasında, DMF’in hızlı bir şekilde buharlaştığı ve toplayıcı üzerinden alınan nanoliflerin kuru oldukları gözlenmiştir. DMSO kullanıldığı zaman, nanoliflerin ıslak oldukları görülmüş ve laboratuvar şartlarında kurumaları için 6-7 gün beklenmesi gerekmiştir. Nanoweberlerin kurumaları, kullanılan solventin buhar basıncı başta olmak üzere, elektroegirme sırasında oluşan kararsızlık bölgesinde geçirdiği zaman, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, ortam sıcaklığı ve nispi neminden etkilenir (Andrady, 2008). DMSO, 20 °C’de 0,42 mmHg buhar basıncına sahipken, DMF buhar basıncı 2,7 mmHg’dır. Bazı çalışmalarda, solventin buhar basıncı arttığı zaman, kısalan buharlaşma süresine bağlı, nanoliflerin yeterince çekime uğramadıkları için daha ince çaplı oldukları belirtilmiştir (Thompson ve diğ, 2007; Yener ve diğ, 2012; Yener ve diğ, 2012; Long ve diğ, 2003). Ancak, DMSO’da olduğu gibi, buharlaşma hızı çok yavaş olduğunda, elektroegirme sırasında uygulanan çekimle gerginlik altında bulunan lifler, elektroegirme sonrasında gerilimlerinden kurtulurlar ve bu relaksasyon neticesinde daha kalın lif çapına sahip olurlar.

Elektroegirme çözeltilerine eklenen katkı maddeleri, çözelti konsantrasyonunun artmasına neden olurlar (De ve diğ, 2002). İletken özelliğe sahip katkı maddeleri

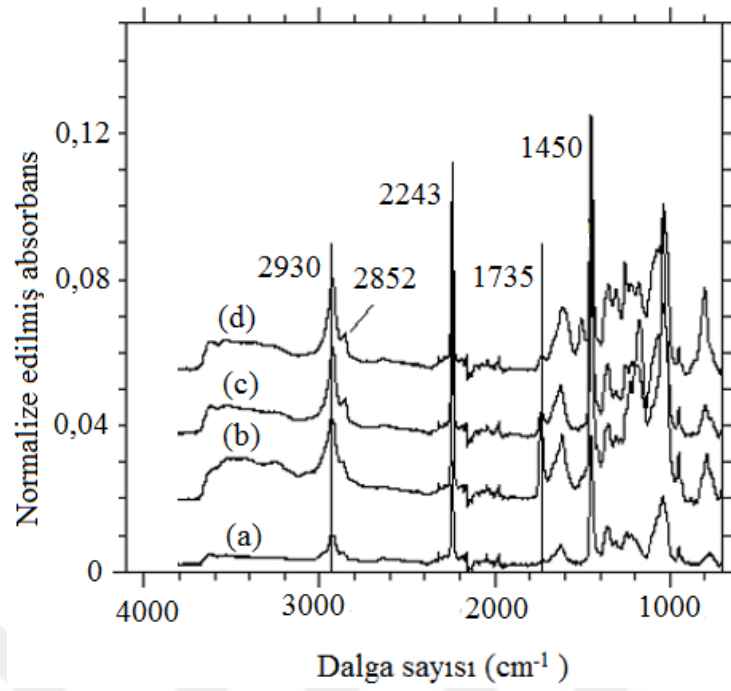
çözeltinin konsantrasyonu yanı sıra, iletkenliğini etkilerler ve böylece lif oluşumu ve çapı üzerinde zıt yönlü iki etkiye sahip olurlar. Artan konsantrasyona bağlı olarak kalın lifler oluşabilir ya da artan çözelti iletkenliğine bağlı olarak, elektroegirme sırasında çözelti jetlerinin daha çok çekime uğraması ile ince lifler oluşabilir. Lif çapı, baskın olan etkiye bağlı olarak oluşur (Heikkilä ve Harlin, 2009; Qin ve diğ, 2007; Lin ve diğ, 2004). Dopant olarak CSA ve DBSA(iso) kullanılarak, nanolif yapısına %10 PANI eklendiği zaman, nanolif çapının azaldığı görülmektedir. Dolayısı ile bu şartlarda çözeltinin iletkenliğinde artışın baskın etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Dopant olarak DBSANA⁺ kullanıldığı zaman, lif çapında çok belirgin kalınlaşma olmuştur. CSA dopantı ile DMF içerisinde hazırlanan PAN/%10PANI elektroegirme çözeltisinin viskozitesi 270 mPa.s iken, DBSANA⁺ dopantı ile DMF içerisinde hazırlanan çözeltinin viskozitesinin 854 mPa.s olarak ölçülmüştür. Viskozitedeki belirgin artış, kalın lif oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca DBSANA⁺'nın molekül boyutunun büyük olması (De ve diğ, 2002), PAN makromoleküllerinin sıkı bir düzende yerleşmesine engel teşkil etmiş olabilir ve bu da kalın lif oluşumu ile sonuçlanmış olabilir.

ANOVA değerlendirmesi, dopant ve solventlerin ortalama nanolif çapı üzerinde etkilerinin önemli olduğunu göstermiştir. CSA-DMSO, DBSANA⁺-DMSO, CSA-DMF ve DBSANA⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin çaplarının referans olarak üretilen nanoliflerden %95 güven aralığında önemli şekilde farklı oldukları görülmüştür. Ayrıca, DMSO ile üretilen nanolifler, DMF ile üretilen nanoliflerden %95 güven aralığında önemli ölçüde kalındırlar.

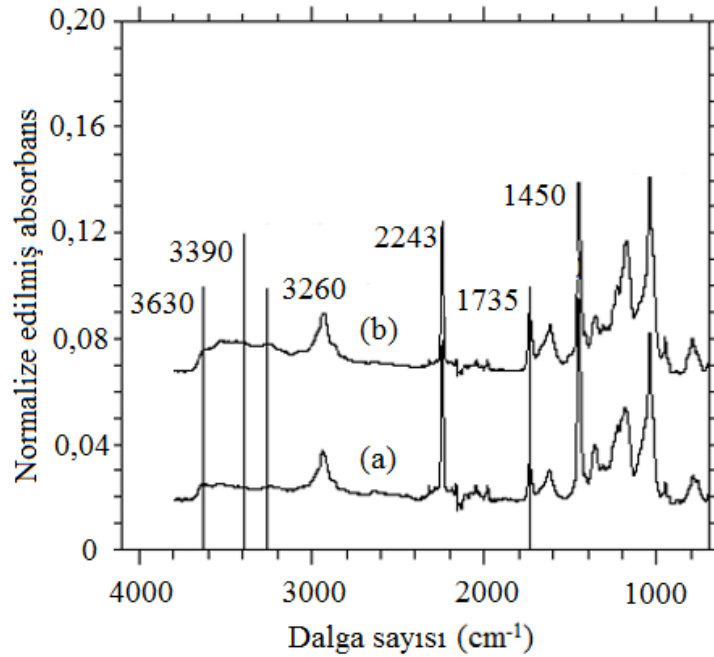
FTIR analizi

Üretilen kompozit yapıları nanoliflerdeki PANI varlığı FTIR analizi ile doğrulanmış, farklı dopant ve solventlerle üretilen kompozit nanoliflerdeki yapısal farklılıklar FTIR analizi ile incelenmiştir.

DMSO solventi kullanarak üretilen referans PAN nanolif ve farklı dopantlar içeren PAN/PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 3.10'da verilirken, DMSO ve DMF solventleri ile dopant olarak CSA kullanılarak üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10 : (a) ref-DMSO; (b) CSA-DMSO; (c) DBSA(iso)-DMSO; (d) DBSANA⁺-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoliflerin 3900-700 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu (Kizildag ve diğ, 2016b).



Şekil 3.11 : (a) CSA-DMF ve (b) CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoliflerin 3900-400 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumu (Kizildag ve diğ, 2016b).

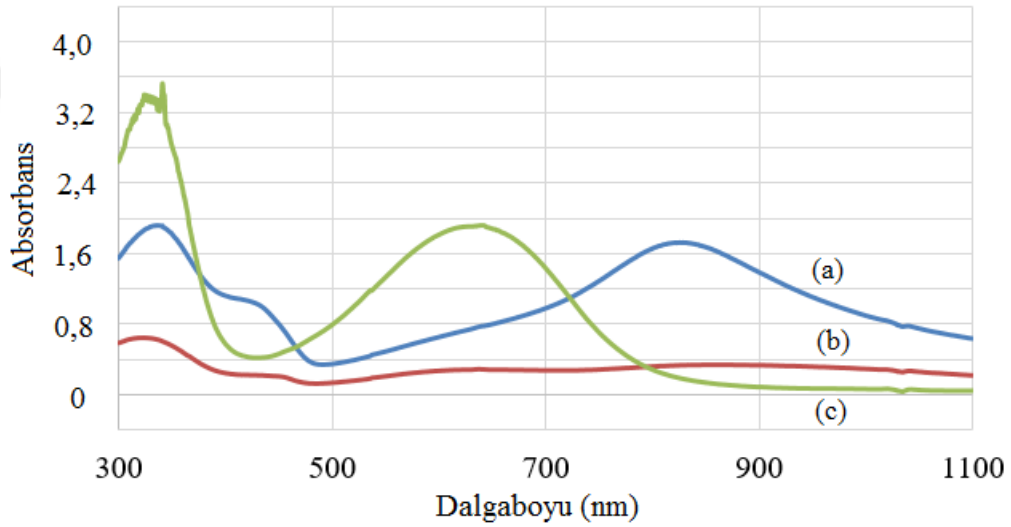
%100 PAN nanolifler, 2242 cm⁻¹'de nitril grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bandının yanı sıra, 2930-2870 cm⁻¹, 1460-1450 cm⁻¹, 1380-1360 cm⁻¹, ve 1290-1260 cm⁻¹ aralıklarında metilen gruplarının farklı titreşim modlarına ait absorpsiyon bandları gösterirler (Li ve diğ, 2010; De ve diğ, 2001, 2002; Zhang ve diğ, 2009;

Mathur ve diğ, 1992; Liang ve Krimm, 1958). PAN/PANI kompozit nanoliflerin spektrumlarında (Şekil 3.10 (b), (c), (d)), PAN karakteristik bandlarının yanı sıra PANI ve kullanılan dopanta ait titreşim bandları da gözlenmiştir. 3390 cm^{-1} 'de polianilinin imin (-NH) gruplarının titreşimlerine ait geniş bir absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca polianilinin aromatik C-H gerilme titreşimleri 3243 cm^{-1} 'de omuz şeklinde bir absorpsiyon bandı vermiştir (Subrahmanyam ve diğ, 2012). Dopant olarak CSA kullanılan kompozit nanoliflerin spektrumunda (Şekil 3.10 (c)), 1735 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandı CSA'nın yapısında bulunan (C=O) gruplarının titreşimlerine aittir (Pan, 2007). Ayrıca, CSA-DMSO nanoliflerin FTIR spektrumunda, doplanmış polianilinin benzenoid (C=C) titreşim bandına ait $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında küçük bir band görülmektedir (Patil ve diğ, 2012; Draman ve diğ, 2009). Dopant olarak DBSA(iso) ve DBSANA⁺ içeren nanoliflerin spektrumlarında (Şekil 3.10 (b), (d)), CH₂ gruplarına ait olan absorpsiyon bandının şiddetinde bir miktar artış görülmüştür ki, bu artış, dopantların yapısında da CH₂ gruplarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sadece DBSANA⁺ dopantı içeren nanoliflere özel olarak, 1505 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandı gözlenmiştir ki, bu band DBSANA⁺ yapısındaki aromatik benzen gerilme titreşimine aittir (Hasoon, 2014). Ayrıca 1500 cm^{-1} civarında görülen absorpsiyon bandının dedop olan (proton kaybeden) benzen halkasından kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Trchová ve diğ, 2014) ki DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltilerdeki koyu mavi renk proton kaybını doğrulamaktadır (Şekil 3.14). Ayrıca DBSA yapısında bulunan C-H grupları 1180 cm^{-1} 'de titreşim bandı vermektedir (Dumitrescu ve diğ, 2009), ancak bu çalışmada bu bandların sülfonik asit gruplarına ait S=O titreşim bandı tarafından maskelendiği düşünülmektedir. CSA-DMSO nanoliflerin FTIR spektrumunda 1171 cm^{-1} 'de dopant yapısında bulunan sülfonik asit gruplarından kaynaklanan kuvvetli bir S=O titreşim bandı görülmektedir (Pawar ve diğ, 2011). Bu bandın şiddeti DBSA(iso)-DMSO ve DBSANA⁺-DMSO liflerinin spektrumlarında, 1219 ve 1259 cm^{-1} 'de komşu bandların oluşumu ile azalmış görülmektedir. Ayrıca, PANI eklenmesi ile birlikte dopantların yapısındaki (-SO₃) gruplarının varlığı nedeni ile 1041 cm^{-1} 'deki titreşim bandının şiddetinde artış gözlenmiştir (Trchová ve diğ, 2014). Kompozit nanoliflerin spektrumlarında dikkat çeken bir diğer nokta, dopantların yapısında bulunan sülfonik asit grupları nedeni ile S=O titreşimlerine ait absorpsiyon bandının (1042 cm^{-1}) şiddetinde artış olmasıdır (Trchová ve diğ, 2014).

DMSO ve DMF solventleri ile dopant olarak CSA kullanılarak üretilen PAN/PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 3.11), DMSO ile üretilen nanoliflerde, 3390 ve 3260 cm^{-1} 'de görülen titreşim bandlarının daha yüksek oldukları görülmektedir. Bu durumun, PANI'in DMSO içerisinde daha iyi çözünmesine bağlı olarak kompozit lif yapısı içerisinde daha yüksek oranda bulunmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

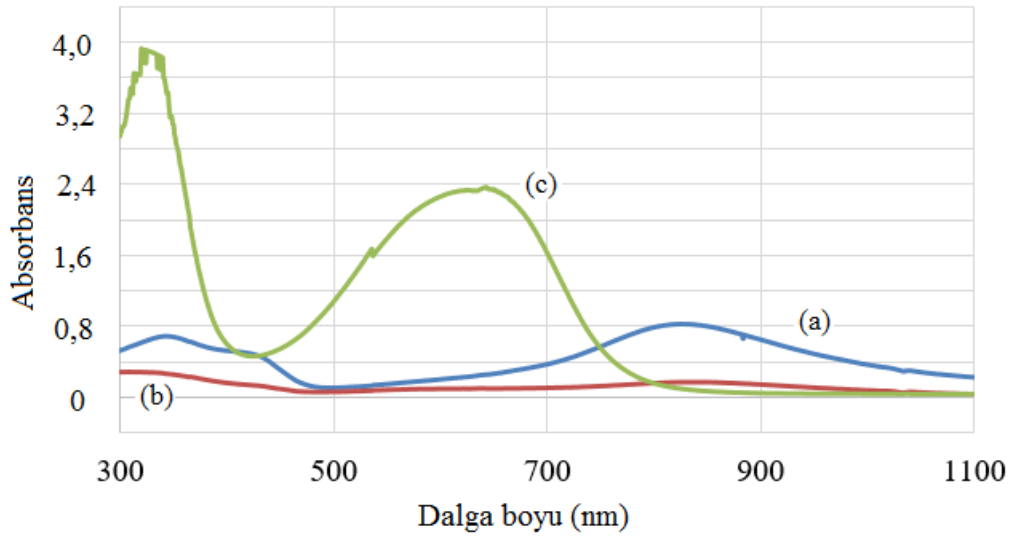
UV-Görünür ışık spektroskopisi

Şekil 3.12 ve 3.13'te DMSO ve DMF solventleri içerisinde farklı dopantlar kullanarak hazırlanan çözeltilerden çekilen UV-Görünür ışık spektrumları görülmektedir.



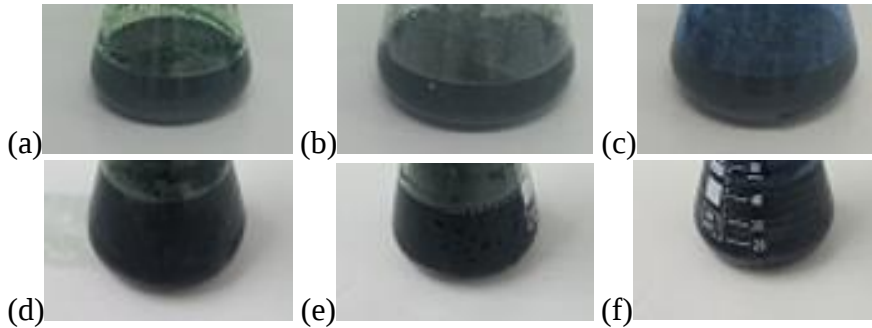
Şekil 3.12 : (a) PANI.CSA/DMSO; (b) PANI.DBSA(iso)/DMSO, ve (c) PANI.DBSANa⁺/DMSO çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016b).

İletken polimerlerde orta-aralık durumunun oluşumu (iletkenlik durumu) UV-Görünür ışık spektroskopisi ile çalışılabilir (Xia ve Lu, 2010). Emeraldin formunun UV-görünür ışık spektrumunda 330 nm ile 630 nm civarında iki karakteristik band görülür. 330 nm'deki absorpsiyon bandı benzen halkasının $\pi - \pi^*$ geçişinden, 630 nm'deki absorpsiyon bandı kuinoid halkası ile komşu imin-fenil-amin birimleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Etkin bir doplama neticesinde, 630 nm'deki absorpsiyon bandı kaybolurken, polaron $-\pi^*$ ve $\pi -$ polaron geçişlerine bağlı olarak sırası ile 450 nm ve 800 nm'de absorpsiyon bandları oluşur (Tsotra ve Friedrich, 2004; Molapo ve diğ, 2012). Bu çalışmada da, farklı dopant ve solventler kullanıldığında polianilinin doplanma durumundaki değişim UV-Görünür ışık spektroskopisi ile incelenmiştir.



Şekil 3.13 : (a) PANI.CSA/DMF; (b) PANI.DBSA(iso)/DMF, ve (c) PANI.DBSANa⁺/DMF çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016b).

CSA kullanıldığı zaman, 450 nm ve 800 nm’de absorpsiyon bandlarının oluşumu, etkin bir doplamanın gerçekleşmiş olduğunu ve polianilinin iletken karakter kazandığını göstermektedir. DBSANa⁺ ile etkin bir doplama elde edilemezken, DBSA(iso) kullanıldığı zaman hem 330 nm ve 630 nm’de polianilinin karakteristik absorpsiyon bandları, hem de 440 nm ve 800 nm’de doplanma durumunu gösteren absorpsiyon bandları görülmüştür. CSA ile hazırlanan çözeltilerin 450 nm ve 800 nm’deki absorpsiyonlarının hem DMSO, hem de DMF içerisinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Çözeltilerin renkleri yorumlandığında (Şekil 3.14), UV-görünür ışık spektroskopisi sonuçları ile paralel oldukları görülmektedir. CSA ile hazırlanan çözeltiler koyu yeşilken, DBSA(iso) ve DBSANa⁺ kullanarak hazırlanan çözeltilerin renklerinin sırasıyla siyah ve koyu lacivert oldukları görülmüştür.



Şekil 3.14 : (a) CSA-DMSO, (b) DBSA (in isopropanol)-DMSO, (c) DBSANa⁺-DMSO, (d) CSA-DMF, (e) DBSA (in isopropanol)-DMF, (f) DBSANa⁺-DMF dopant-solvent kombinasyonları ile hazırlanan PANI çözeltileri (Kizildag ve diğ, 2016b).

Mekanik özellikler

Bu çalışmada DMSO ve DMF solventlerini kullanarak üretilen %100 PAN ve PAN/PANI kompozit yapıları nanoweblerin mekanik özellikleri Çizelge 3.6'da görülmektedir.

Çizelge 3.6 : DMSO ve DMF ile üretilen %100 PAN (referans) ve PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri (Kizildag ve diğ, 2016b).

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
ref-DMSO	10,576±2,04	8,468±2,24	69,779±19,28
CSA-DMSO	3,941±0,72	50,230±11,96	16,600±4,42
DBSA(iso)-DMSO	5,934±1,03	17,495±4,66	33,781±8,14
DBSANA ⁺ -DMSO	3,651±0,55	20,811±3,33	18,967±4,85
ref-DMF	1,557±0,23	17,244±2,41	12,635±1,77
CSA-DMF	0,484±0,13	3,181±0,67	9,539±2,09
DBSA(iso)-DMF	1,062±0,32	4,110±0,51	10,351±2,11
DBSANA ⁺ -DMF	2,462±0,51	4,477±0,64	28,314±7,55

Bilindiği üzere, nanoweblerin mekanik özellikleri, nanoweb içerisindeki nanolif yoğunluğu, tek tek nanoliflerin birbirlerine yapışmaları, nanolifler arasındaki gözeneklerin büyüklükleri ve yoğunlukları, bazı problemlerin varlığı, nanoliflerin dallanması, nanoliflerin nanoweb içerisindeki yönelmeleri ve polimer makromoleküllerinin oryantasyonları gibi pek çok kontrol edilmesi pek de mümkün olmayan parametreden etkilenmektedir (Andrady, 2008). Bu çalışmada, farklı dopant ve solventlerin kullanılarak PAN nanoliflerin yapısına %10 oranında PANI eklenmesi kopma mukavemeti değerlerinde düşmeye sebep olmuştur. Bu durumun, rijit benzene halkalarına sahip PANI yapısı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, PAN ile PANI arasında uyumsuzluk olması ve bunun PANI dispersiyonunu olumsuz etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. DMSO ve DMF ile üretilen referans numunelerin kopma mukavemetleri kıyaslandığı zaman DMSO ile üretilen nanoweblerin daha yüksek kopma mukavemetine sahiptirler. SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere, DMSO ile üretilen nanolifler daha kalın lif çapına ve daha kompakt nanoweb yapısına sahiptirler. Daha kalın liflerin, çok daha kompakt bir şekilde yerleşim göstermeleri, daha yüksek kopma mukavemeti ile sonuçlanmış olabilir. Ayrıca, DMSO solventinin elektroegirme sırasında tamamen uzaklaşmayıp, sonradan uzaklaşması ve bu sırada liflerin özellikle kesişim noktalarında birbirlerine yapışmaları da DMSO ile üretilen nanoliflerin daha yüksek kopma mukavemeti göstermelerini sağlamaktadır.

Elektroegirme sırasında, solventlerin hızlı bir şekilde buharlaşmaları, liflerin çok kısa sürede katı hale gelmeleri ve lif oluşum prosesinin çok hızlı gerçekleşmesi lif yapısı içerisinde kristallerin oluşmasını olumsuz yönde etkilemektedir (Picciani ve diğ, 2009). DMSO'nin daha geç buharlaşmasının kristaliniteyi olumlu yönde etkilemiş olabileceği düşünülmektedir.

%10 PANI katkısı, DMSO ile üretilen nanoweblerde kopma uzaması değerlerinde artışa neden olurken, DMF ile üretilen numunelerde azalmaya neden olmuştur. Özellikle CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen kompozit nanoliflerde belirgin şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir. Nispeten daha yüksek olan iletkenlik özelliği sayesinde, artan nanolif yönlenmesinin yüksek kopma uzaması özelliği ile sonuçlandığı düşünülmektedir. Nanolifler, yönlenmeleri doğrultusunda kuvvete maruz bırakıldıkları zaman, lifler bir süre birbirleri üzerinden kayarlar ve bir süre sonar uygulanan kuvvete kendi mukavemetleri ile direnç gösterirler. Dolayısı ile liflerin birbirleri üzerinden kaymaları, nanoweb'in daha yüksek kopma uzaması göstermesine sebep olur.

Kompozit nanoweblerin E-modülü değerlerinde varyasyon görülmektedir. Nanoweb yapısındaki gözeneklilik, nanoliflerin yönlenmeleri ya da tesadüfi yerleşmeleri gibi kontrol edilemeyen değişkenlere bağlı olarak, nanolifler deformasyona uğradıkları nanoweb üzerinde homojen olmayan gerilmeler oluşabilmektedir, bu da E-modülü değerlerinin analizini güçleştirmektedir (Andrady, 2008).

ANOVA farklı dopant ve solventleri kullanmanın nanoweb mekanik özelliklerini etkilediğini göstermiştir. %95 güven aralığında, DBSA(iso)-DMF haricindeki tüm PANI katkılı nanowebler, referans numunelere göre önemli derecede düşük mukavemet ve düşük kopma uzaması göstermişlerdir. İkili karşılaştırmalar, CSA-DMSO ve DBSANA+-DMSO, PAN-DMF ve DBSA(iso)-DMF, CSA-DMF ve DBSA(iso)-DMF arasındaki mukavemet farklarının önemsiz olduklarını göstermiştir. Ayrıca, %95 güven aralığında tüm kompozit numunelerin kopma uzaması bakımından referans numunelerden önemli ölçüde farklı oldukları görülmüştür.

Elektriksel iletkenlik

Farklı dopant ve solventlerle hazırlanan çözeltilerin filtrasyon öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlik değerleri, süzme sırasında filtre üzerinde kalan PANI kalıntısından hazırlanan peletlerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.7'de,

üretilen PAN/PANI kompozit nanoweblerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.8’de görülmektedir.

Çizelge 3.7 : Çözelti (filtrasyon öncesi ve sonrası), pelet ve nanoweb elektriksel iletkenlik değerleri (Kizildag ve diğ, 2016b).

Numuneler	Çözelti İletkenliği Filtrasyon Öncesi $\mu\text{S/cm}$	Çözelti İletkenliği Filtrasyon Sonrası $\mu\text{S/cm}$	Pelet İletkenliği S/cm
CSA-DMSO	368	250	$7,52 \times 10^{-5}$
DBSA(iso)-DMSO	502	275	$1,11 \times 10^{-3}$
DBSANA ⁺ -DMSO	621	410	$1,54 \times 10^{-7}$
CSA-DMF	324	298	$7,38 \times 10^{-4}$
DBSA(iso)-DMF	515	439	$1,94 \times 10^{-3}$
DBSANA ⁺ -DMF	930	767	$5,73 \times 10^{-8}$

Filtrasyon sırasında solvent içerisinde çözünmeyen uzun PANI makromoleküllerinin uzaklaşması nedeni ile filtrasyon sonrası yapılan ölçümlerde çözelti iletkenliklerinin düştüğü görülmektedir. Dopant olarak DBSANA⁺ kullanıldığı zaman, çözelti iletkenliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri, çözelti içerisinde bulunan iyonize olabilen madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişim gösterir çünkü akım iyonlar üzerinden taşınır (Url-16). PANI çözeltileri için, çözelti iletkenliği ne kadar yüksek ise, çözelti içerisinde serbest halde buluna iyon konsantrasyonu o kadar yüksek demektir. Bu durum, PANI makromoleküllerinin doplanmadığı anlamına gelmektedir. Peletlerin iletkenlik ölçümleri de bunu açıkça göstermektedir. DBSANA⁺ kullanılarak hazırlanan çözeltinin peleti CSA kullanıldığı zaman çıkan peletten çok daha düşük iletkenlik göstermektedir. CSA, DBSA’ya göre çok daha küçük molekül yapısına sahiptir ve asiditesi çok daha yüksektir. Küçük olması ve asiditesinin yüksek olması, doplama etkinliğinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Çözeltilerden alınan iletkenlik değerleri ile UV-görünür ışık spektroskopisi sonuçları paralellik göstermektedir. CSA kullanılarak hazırlanan çözeltilerden çekilen UV-görünür ışık spektrumunda polianilinin iletken yapı kazandığı görülürken, DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltilerde polianilin yapısında bir farklılık gözlenmemiştir. En düşük doplama etkinliği, DBSANA⁺ ile hazırlanan çözeltilerde gözlenirken, en yüksek doplama etkinliği CSA ile elde edilmiştir. Bu durum, UV-Görünür ışık spektrumlarından da açıkça görülmektedir. En yüksek pelet iletkenliği DBSA(iso) dopantı kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Bu durumun,

DBSA(iso) içerisinde PANI çözünürlüğünün düşük olmasına bağlı olarak, uzun makromoleküllerin filtreleme sırasında uzaklaşması ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.8 : DMF ve DMSO solventleri ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoweblerin elektriksel iletkenlik değerleri (Kizildag ve diğ, 2016b).

Numuneler	Nanoweb İletkenliği S/cm
CSA-DMSO	$4,82 \times 10^{-6}$
DBSA(iso)-DMSO	$2,12 \times 10^{-9}$
DBSANA ⁺ -DMSO	$3,70 \times 10^{-9}$
CSA-DMF	$5,38 \times 10^{-9}$
DBSA(iso)-DMF	$3,29 \times 10^{-8}$
DBSANA ⁺ -DMF	$6,83 \times 10^{-9}$

Literatürde 100% PAN nanoweblerin iletkenlik değerlerinin 10^{-12} S/cm olduğu belirtilmektedir (Almuhammed ve diğ, 2012). %10 PANI katkısı ile hazırlanan PAN/PANI kompozit nanoweblerde elektriksel iletkenliğin gelişmiş olduğu görülmektedir. Nanoweb iletkenliklerinin, pelet iletkenliklerinden düşük olduğu görülmüştür. Çözelti iletkenlikleri, pelet iletkenlikleri ve nanoweb iletkenlikleri arasında herhangi bir korelasyon görülmemiştir. Bu durum, dopant tipi, solvent tipi gibi kontrol edilebilir faktörler yanında, nanoweb yapısı, gözenekliliği, PANI'in PAN içerisinde dağılımı gibi kontrol edilemeyen bazı faktörlerin de iletkenlik üzerinde etkili olması ile açıklanabilir. Yapısında boncuklaşma görülen nanoweblerde elektron transferinin olumsuz etkileneceği düşünülmektedir (Zamri ve diğ, 2011). DBSA(iso) içeren nanoliflerin yapısında boncuklaşma olduğu görülmüştür. Diğer taraftan DBSANA⁺'nın dopant olarak kullanıldığı nanoweblerde artan lif çapı ile iletken ağısı yapının olumsuz etkilenmiş olabileceği düşünülmektedir. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanowebler en yüksek iletkenliği (10^{-6} S/cm) göstermişlerdir. CSA dopantı DMSO içerisinde en yüksek iletkenliği verirken, DMF içerisinde düşük iletkenlik vermiştir. Bu da solvent tipinin ve solventin dopant ile etkileşimlerinin yük taşınmasında önemli olduğunu göstermektedir. DMSO solventinin dielektrik katsayısı 46,68, DMF solventinin 36,71'dir (Url-17). Bir solvante ait dielektrik katsayısının yüksek olması, çözme gücünün yüksek olduğunu gösterir. DMSO ayrıca DMF'e nazaran daha polar bir solventtir (Yener ve diğ, 2012). Buna dayanarak daha güçlü bir çözücü olduğu söylenebilir. PANI'in daha çok çözünmesi, nanolif yapısına daha çok katılması anlamına gelecektir. Ayrıca, DMSO'in

daha polar olması, makromoleküller arası ekranlama etkisi ve dopantlar arası Coulomb itme kuvvetlerinin oluşması ile dopantların PANI makromoleküllerine daha çok yaklaşmasına sebep olabilir (Joo ve diğ, 1997). Dopantların iletkenlik üzerine etkileri çok kuvvetli ve çok yönlüdür. Örneğin, dopantın asiditesi (pH değeri) iletkenliği etkileyecektir. Asiditenin yüksek olması, daha çok H^+ iyonunun doplama yapacağı ve polaron oluşturacağı anlamına gelmektedir. Böylece iletkenlik artacaktır.

CSA, DBSA'dan daha yüksek asiditeye sahip olduğu için, CSA ile doplanan PANI'de konjügasyon uzunluğu daha yüksek olacak ve buna bağlı olarak daha yüksek iletkenlik değerleri elde edilecektir (Long ve diğ, 2003). Asiditeden başka, dopantların moleküler ağırlıkları gibi özellikleri de iletkenlik üzerinde etkiye sahiptir. Dopant boyutları, makromolekül zincirleri arasındaki boşlukları, dolayısı ile malzemenin iletkenlik özelliğinde etkili olan zincirler arası elektron iletimini etkiler. CSA, DBSA'ten daha küçük molekül boyutuna sahiptir, dolayısı ile CSA kullanıldığı zaman, zincirlerin birbirlerine daha yakın yerleşebilmelerine paralel olarak, zincirler arası etkileşimler ve elektron transferi artar (Long ve diğ, 2003; G. Li ve diğ, 2004; Lu ve diğ, 2002). Diğer bir faktör, molekül ağırlığı olabilir. CSA, DBSA(iso) ve DBSANA⁺'nın molekül ağırlıkları sırası ile 232,20, 326,49, 348,48 g/mol'dür (Url-15). Düşük moleküler ağırlık, dopant mobilitesini artırarak, doplama ve dolayısı ile iletkenliğe olumlu yönde etki yapar.

3.1.3 Farklı çözme yöntemleri kullanarak hazırlanan çözeltilerden PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi

3.1.3.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanmasında, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000 g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.1.3.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

PANI çözünme süresinin ve tipinin, özelliklere olan etkisini görebilmek amacı ile çözelti hazırlama işlemi sırasında iki farklı uygulama gerçekleştirildi. Üretilen

nanolifler, çözünmek üzere 2 gün bekletilen PANI çözeltilerinden hazırlanan nanolifler ile kıyaslandı.

Referans olarak kabul edilen PAN/PANI nanolifinin üretimi için gerekli elektroegirme çözeltileri hazırlanırken, DMSO içerisine PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI içerecek şekilde çözelti hazırlandı ve bu çözeltiye PANI:CSA molar oranı=1:2 olacak şekilde CSA eklendi. Manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılan çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 PAN olacak şekilde PAN eklendikten sonra, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

Birinci uygulamada PANI'in çözünme süresi 2 günden 10 güne uzatıldı. DMSO içerisine PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI içerecek şekilde çözelti hazırlandı ve bu çözeltiye PANI:CSA molar oranı=1:2 olacak şekilde CSA eklendi. Manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 10 gün karıştırılan çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 PAN olacak şekilde PAN eklendikten sonra, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak, PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

İkinci uygulamada, PANI çözeltisi 2 gün çözünmek üzere bekletildikten sonra ultrasonik homojenizatör uç ile muamele edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 40°C sıcaklıkta, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırıldı ve ardından 1,5 saat (3*30dk) ultrasonik uç ile karıştırıldı. Ultrasonik uç uygulamasının ardından tekrar 30 dk manyetik karıştırma yapıldı. Bu çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldıktan sonra, PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlandı.

Üretilen nanoliflerin, elektroegirme sonrası ıslak oldukları görüldüğü için laboratuvar şartlarında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldular.

Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj

uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

Nanoweblerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütmelerde nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.3'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.3)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.1.3.3 Sonuçlar

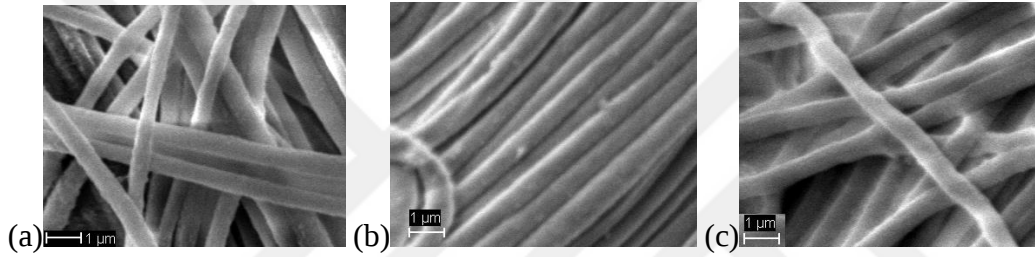
Morfoloji

Üretilen referans nanoliflerin ve PAN/PANI kompozit nanoliflerin fotoğrafları Şekil 3.15'te, 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.16'da görülmektedir.



Şekil 3.15 : CSA-DMSO solvent-dopant kombinasyonu ile farklı çözme işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümünü gösteren fotoğrafları (a) 2 gün bekletme; (b) 10 gün bekletme; (c) 2 gün bekletme ve ultrasonik uç ile homojenize etme (Kizildag ve diğ, 2016c).

Farklı karıştırma işlemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerde belirgin bir renk farklılığı görülmemiştir.



Şekil 3.16 : CSA-DMSO solvent-dopant kombinasyonu ile farklı çözme işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (a) 2 gün bekletme; (b) 10 gün bekletme; (c) 2 gün bekletme ve ultrasonik uç ile homojenize etme (Kizildag ve diğ, 2016c).

Farklı çözme yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait ortalama lif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9 : Farklı çözme yöntemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
CSA-DMSO (2 gün bekletme)	465,20±81,69
CSA-DMSO (10 gün bekletme)	722,39±168,48
CSA-DMSO (2 gün bekletme+ultrasonik uç)	563,68±79,90

Çözme süresinin arttırılması ve ultrasonik homojenizatör uygulanması lif çapında artışa sebep olmuştur. Hem çözme süresinin arttırılması, hem de ultrasonik

homojenizatör ile çözme etkisinin artırılması neticesinde, çözünen ve yapıya katılan PANI miktarına bağlı olarak lif çaplarında artış gözlenmiştir.

Mekanik özellikler

Farklı çözme yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü değerleri standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çözme süresinin artışı neticesinde tüm mekanik özelliklerde artış olması, polianilinin daha çok çözünerek yapıya daha çok katıldığını göstermektedir. Rijit bir yapıya sahip olan polianilinin yapıya katılımının artması ile nanoweb de daha rijit bir yapı sergilemektedir. Manyetik karıştırmaya ilaveten ultrasonik homojenizatör ile çözme uygulanması neticesinde tüm mekanik özelliklerde artış görülmektedir.

Çizelge 3.10 : Farklı çözme yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin mekanik özellikleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
CSA-DMSO (2 gün bekletme)	3,941±0,72	50,230±11,96	16,600±4,42
CSA-DMSO (10 gün bekletme)	8,472±1,33	80,997±12,97	37,183±8,77
CSA-DMSO (2 gün bekletme+ultrasonik uç)	7,836±1,84	109,178±22,12	36,808±9,86

Elektriksel iletkenlik

Farklı çözme yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait elektriksel iletkenlik değerleri standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11 : Farklı çözme yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
CSA-DMSO (2 gün bekletme)	$4,82 \times 10^{-6} \pm 1,10 \times 10^{-6}$
CSA-DMSO (10 gün bekletme)	$2,13 \times 10^{-6} \pm 5,63 \times 10^{-7}$
CSA-DMSO (2 gün bekletme+ultrasonik uç)	$1,38 \times 10^{-6} \pm 2,56 \times 10^{-7}$

İletkenlik değerleri arasında çok belirgin bir farklılık görülmemiştir.

3.1.4 Farklı karıştırma yöntemleri kullanarak hazırlanan çözeltilerden

PAN/PANI nanolif üretimi ve analizi

3.1.4.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000 g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanarak hazırlandı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.1.4.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Referans olarak kabul edilen PAN/PANI nanolifinin üretimi için gerekli elektroegirme çözeltileri hazırlanırken, DMSO içerisine PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI içerecek şekilde çözelti hazırlandı ve bu çözeltiye PANI:CSA molar oranı=1:2 olacak şekilde CSA eklendi. Manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılan çözelti, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklendikten sonra, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

İkinci uygulamada, manyetik karıştırmaya alternatif olarak, manyetik karıştırma yanında mekanik homojenizatör ile homojenize etme işlemi uygulandı. PAN'e göre ağırlıkça %10 PANI içerecek şekilde PANI.CSA/DMSO çözeltisi hazırlandı ve manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırıldı. PANI:CSA molar oran=1:2 olacak şekilde CSA eklendi. Hazırlanan PANI çözeltisi Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldıktan sonra içerisine, PAN ve solvent toplamına göre ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklenip, 40 °C'de, 300 d/dk hızda, 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı. Manyetik karıştırma işlemi sonrasında, 7500 devirde 30 dakika mekanik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti daha sonra tekrar manyetik karıştırıcıda 30 dakika süre ile 40 °C'de, 300 d/dk hızda karıştırılarak, nanolif üretiminde kullanıldı.

Üretilen nanoliflerin, elektroegirme sonrası ıslak oldukları görüldüğü için laboratuvar şartlarında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldular.

Elektroeğirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

Nanoweblerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütmelemlerde nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.4'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

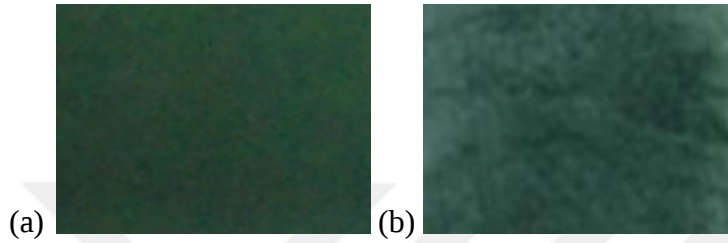
$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.4)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in prob aralarında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

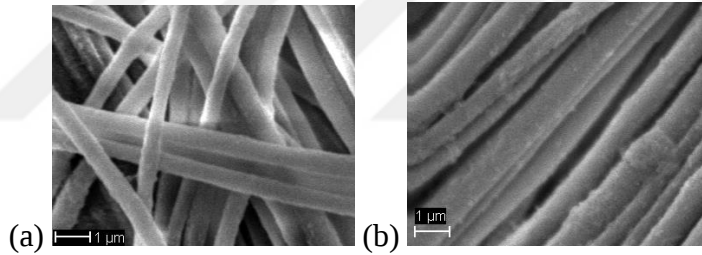
3.1.4.3 Sonuçlar

Morfoloji

Üretilen referans nanoliflerin ve PAN/PANI kompozit nanoliflerin fotoğrafları Şekil 3.17’de, 10 kX büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.18’de görülmektedir. Farklı karıştırma işlemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerde belirgin bir renk farklılığı görülmemiştir.



Şekil 3.17 : CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile farklı karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümünü gösteren fotoğrafları (a) manyetik karıştırma; (b) manyetik karıştırma+mekanik homojenizasyon+manyetik karıştırma (Ucar ve diğ, 2015a).



Şekil 3.18 : CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile farklı karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin 10.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (a) manyetik karıştırma; (b) manyetik karıştırma+mekanik homojenizasyon+manyetik karıştırma (Ucar ve diğ, 2015a).

Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait ortalama lif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12 : Farklı karıştırma yöntemleri uygulanarak CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri (Ucar ve diğ, 2015a).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
CSA-DMSO (manyetik karıştırma)	465,20±81,69
CSA-DMSO (manyetik+mekanik+manyetik karıştırma)	640,42±99,98

Farklı karıştırma işlemleri uygulanarak hazırlanan PAN/PANI nanoweberinde belirgin bir renk farklılığı görülmemiştir. Manyetik karıştırma işlemine ilaveten mekanik karıştırma da yapılan numunelerde yönlenmenin arttığı görülmüştür. Ayrıca lif çapında bir miktar artış görülmüştür. Bu artışın, nanoliflerin yapısında artan madde miktarına (daha iyi çözünen PANI) bağlı olarak gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Mekanik karıştırma ile üretilen nanoliflerin yüzeyinde görülen partiküller dikkat çekicidir. Mekanik karıştırma neticesinde çözünmeyen ama çok küçük taneciklere ayrılan polianilinın filtre kağıdından geçerek yapıya katıldığını düşündürmektedirler.

Mekanik özellikler

Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü değerleri standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.13'te verilmiştir. Mekanik karıştırma uygulanan çözeltilerden elde edilen nanoweberler daha yüksek mekanik özellikler sergilemişlerdir. Bu durum, mekanik karıştırma etkisi ile daha iyi çözünen polianilinın yapı içinde daha iyi dağıldığı ile açıklanabilir. Polianilin yapısındaki benzen halkaları nedeni ile rijit bir makromoleküldür ve yapıya daha iyi katılması sonucu kompozit yapı da rijitleşmektedir.

Çizelge 3.13 : Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweberlerin mekanik özellikleri (Ucar ve diğ, 2015a).

	CSA-DMSO (manyetik)	CSA-DMSO (manyetik/mechanik/manyetik)
Kopma Mukavemeti (MPa)	3,94±0,72	6,36±1,02
Kopma Uzaması (%)	50,23±11,96	58,13±11,75
E-modülü (MPa)	16,60±4,42	28,32±5,34

Elektriksel iletkenlik

Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen nanoliflere ait elektriksel iletkenlik değerleri standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.14'te verilmiştir.

Çizelge 3.14 : Farklı karıştırma yöntemleri ile üretilen PAN/PANI nanoweberlerin iletkenlikleri (Ucar ve diğ, 2015a).

	CSA-DMSO (manyetik)	CSA-DMSO (manyetik/mechanik/manyetik)
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	$4,82 \times 10^{-6} \pm 1,10 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6} \pm 8,36 \times 10^{-7}$

İletkenlik değerleri arasında belirgin bir farklılık görülmemiştir.

3.1.5 Tekrarlanan doplama işlemlerinin PAN/PANI nanoliflerin özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi

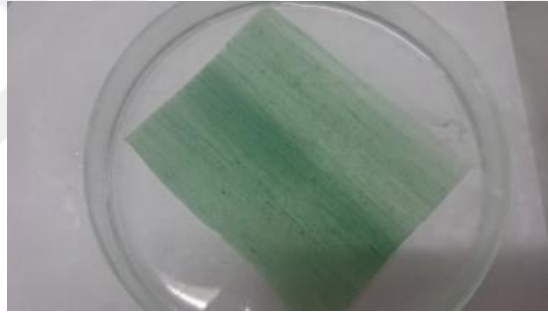
3.1.5.1 Malzeme

CSA-DMSO ve CSA-DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweblar HCl ile tekrarlı doplama işlemine tabi tutularak, morfoloji, mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik açısından değerlendirildiler.

3.1.5.2 Metot

Tekrarlı doplama

CSA-DMSO ve CSA-DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweblar, HCl (37%fuming) içerisine daldırılıp 30 dk bekletildikten sonra (Şekil 3.19), asit içerisinden çıkarılıp ortam şartlarında kurutuldular. İşlem, PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebları için 3 kez tekrarlandı.



Şekil 3.19 : PAN/PANI nanowebe uygulanan doplama işlemi.

Karakterizasyon

Nanowebların genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütmelerde nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm

yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweberlerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.5'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.5)$$

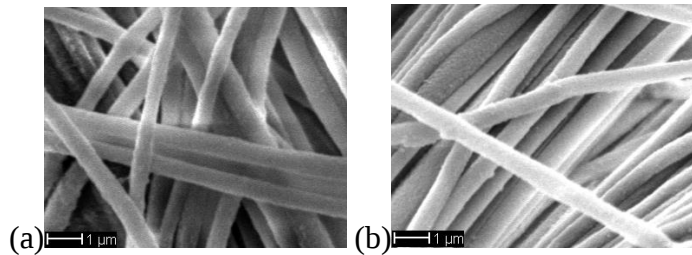
Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problemler arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.1.5.3 Sonuçlar

PAN/10%PANI (CSA-DMF) numunesi 2. doplama işlemi sırasında parçalanırken, PAN/10%PANI (CSA-DMSO) numunesine 3 kez doplama yapılmıştır.

Morfoloji

HCl ile doplama işlemi uygulanan nanoweberlerden işlem öncesi ve sonrası alınan SEM görüntüleri Şekil 3.20'de, ölçülen ortalama çap değerleri Çizelge 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.20 : PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebe uygulanan doplama işleminden önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri: (a) Doplama öncesi, (b) Doplama sonrası.

Sonradan yapılan tekrarlı doplama işlemi PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanoweb yapısında herhangi bir bozulmaya sebep olmamıştır. Liflerin ortalama çap değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Çizelge 3.15 : PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanolifin doplama öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri (Ucar ve diğ, 2015a).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm) $\pm$ s
CSA-DMSO	465,20 $\pm$ 81,69
CSA-DMSO (3 kez doplanmış)	488,40 $\pm$ 50,00

Mekanik özellikler

PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebe uygulanan tekrarlı doplama işleminin mekanik özelliklerde sebep olduğu değişim Çizelge 3.16’da verilmiştir.

Çizelge 3.16 : PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanoweb’in redoping öncesi ve sonrası mekanik özellikleri (Ucar ve diğ, 2015a).

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
CSA-DMSO	3,941 $\pm$ 0,72	50,230 $\pm$ 11,96	16,600 $\pm$ 4,42
CSA-DMSO (3 kez doplanmış)	4,646 $\pm$ 0,47	15,989 $\pm$ 4,11	17,161 $\pm$ 5,16

Uygulanan HCl ile tekrarlı doplama işlemi kopma mukavemetinde önemli bir değişikliğe sebep olmazken, yapının kompaktlaşması ve web yapısındaki boşlukların azalması neticesinde kopma uzamasında azalma gözlenmiştir.

Elektriksel iletkenlik

PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanowebe uygulanan tekrarlı doplama işleminin elektriksel iletkenlik özelliğinde sebep olduğu değişim Çizelge 3.17’de verilmiştir.

Çizelge 3.17 : PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanoweb’in redoping öncesi ve her bir doplama işlemi sonrası ölçülen iletkenlik değerleri (Ucar ve diğ, 2015a).

Numuneler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
CSA-DMSO	4,82 x 10 ⁻⁶ $\pm$ 1,10 x 10 ⁻⁶
CSA-DMSO (1. doplama)	1,02 x 10 ⁻⁵ $\pm$ 1,53 x 10 ⁻⁶
CSA-DMSO (2. doplama)	1,74 x 10 ⁻⁵ $\pm$ 4,68 x 10 ⁻⁶
CSA-DMSO (3. doplama)	1,69 x 10 ⁻⁵ $\pm$ 3,27 x 10 ⁻⁶

Uygulanan HCl ile tekrarlı doplama işlemi, PAN/10%PANI (CSA-DMSO) nanoweb’in elektriksel iletkenliğinde 10 kat artış sağlamıştır. İşlemin tekrar edilmesi iletkenlikte bir artışa sebep olmamıştır.

3.1.6 Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI nanoliflerin üretimi ve analizi

3.1.6.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000 g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanarak hazırlandı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.1.6.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

DMSO içerisine PAN'e göre ağırlıkça % 0,5, 1, 3, 5, 7, 10 ve 30 oranlarında PANI ve PANI:CSA molar oranı=1:2 olacak şekilde CSA eklenmesi ile hazırlanan çözeltiler, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırıldı ve ardından Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. PAN ve solvent ağırlıklarının toplamına göre ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklenerek, 40 °C, 300 d/dk hızda 1,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

Üretilen nanolifler elektroegirme sonrası ıslak oldukları için, laboratuvar şartlarında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldular.

Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI nanoweberlerin 4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekilmiştir. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturulmuştur.

Nanoweberlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au

kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütmelelerde nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

PANI çözeltilerindeki PANI'nin doplanma durumunun belirlenmesinde, Shimadzu UVmini-1240 UV-görünür ışık spektrofotometresi kullanıldı. Çözeltideki solvent kullanılarak 1:40 oranında seyreltilen çözeltilerin UV-görünür ışık spektrumları 300-1100 nm aralığında çekildi.

% 100 PAN ve PAN/PANI kompozit nanoweblerin kristal yapıları ve kristaliniteleri Bruker® AXS D8 Advance X-Işınları Kırınımı Sistemi ile, nikel ile filtrelenmiş $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak (λ , 0,15406 nm), 40 kV voltaj ve 40 mA akım ayarlarında ölçüldü. Tarama her açı için 10 adım olarak gerçekleştirirken, ekvatorial X-ışını kırınımları 2 θ 5-40° aralığında toplandı. Kristalinite yüzdesi, 2 θ 5-40° aralığında görülen bandların alanlarının, elde edilen grafiğin toplam alanına oranlanması ile elde edildi (Hindeleh ve Johnson, 1978).

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 m Ω -100 M Ω) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.6'ya göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.6)$$

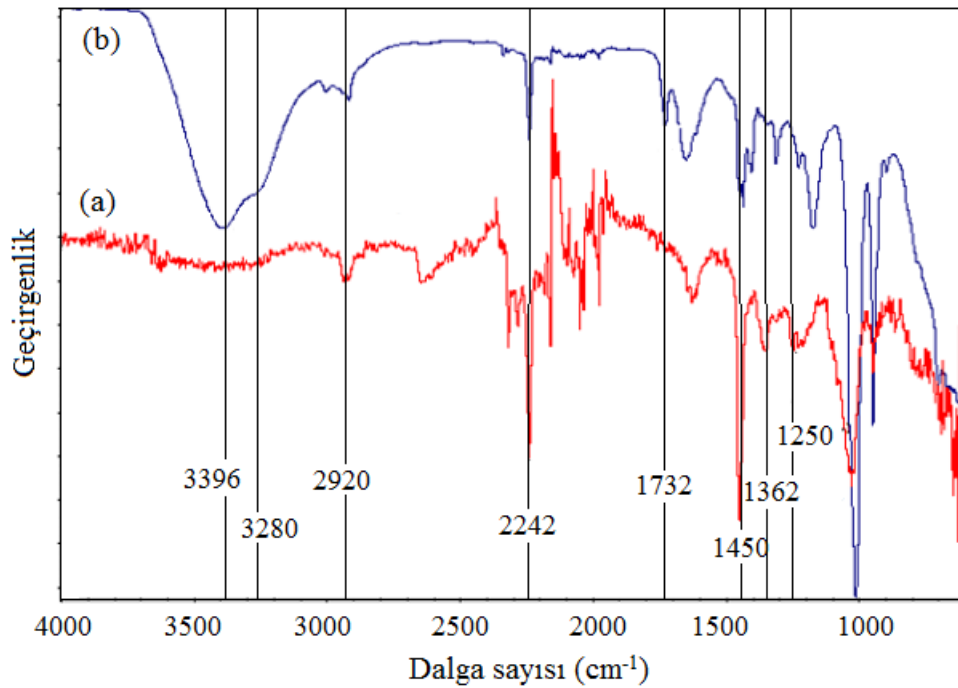
Bu denklemde; S, nanowebin elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanowebin problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.1.6.3 Sonuçlar

FTIR analizi

Üretilen kompozit yapıları nanoliflerdeki PANI varlığı FTIR analizi ile doğrulanmıştır. PAN/%30PANI nanoliflerden çekilen FTIR spektrumu %100 PAN nanoliflerin FTIR spektrumu ile karşılaştırılarak yapısal farklılıklar analiz edilmiştir.

%100 PAN ve PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 3.21’de görülmektedir.



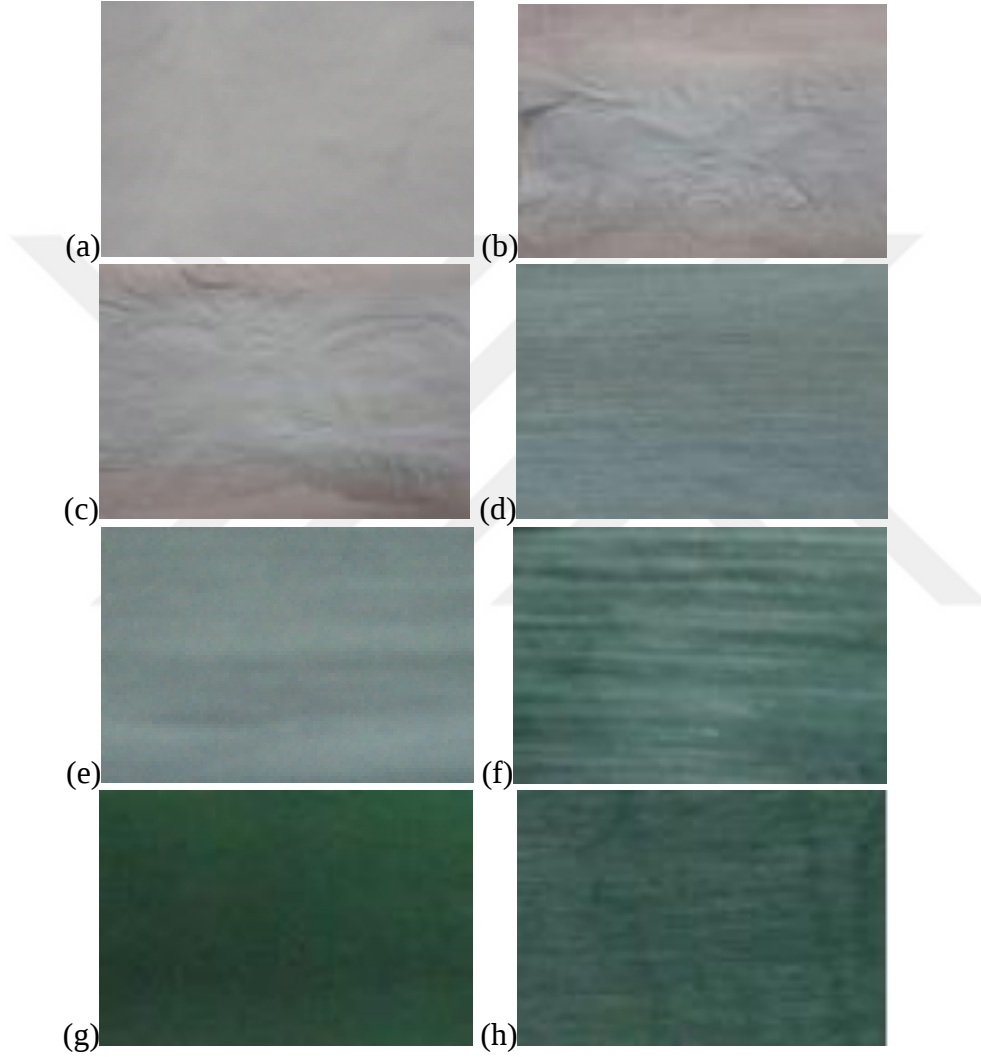
Şekil 3.21 : (a) %100 PAN ve (b) PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları.

%100 PAN nanolifler, 2242 cm^{-1} 'de nitril grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bandının yanı sıra, 2930-2870 cm^{-1} , 1460-1450 cm^{-1} , 1380-1360 cm^{-1} , ve 1290-1260 cm^{-1} aralıklarında metilen gruplarının farklı titreşim modlarına ait absorpsiyon bandları gösterirler (Jianming ve diğ, 2005; Li ve diğ, 2010; De ve diğ, 2001, 2002; Zhang ve diğ, 2009; Mathur ve diğ, 1992; Minagawa ve diğ, 1988; Liang ve Krimm, 1958). PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin spektrumunda (Şekil 3.21(b)), PAN'e ait karakteristik absorpsiyon bandlarının yanı sıra, 3390 cm^{-1} 'de polianilinin imin (-NH) gruplarının titreşimlerine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca polianilinin aromatik C-H gerilme titreşimleri 3280 cm^{-1} 'de omuz şeklinde bir absorpsiyon bandı vermiştir (Subrahmanyam ve diğ, 2012). 1732 cm^{-1} 'de görülen

absorpsiyon bandı CSA'nın yapısında bulunan karbonil (C=O) gruplarının titreşimlerine ait olup, kompozit nanolif yapısında CSA'nın varlığını göstermektedir (Pan, 2007).

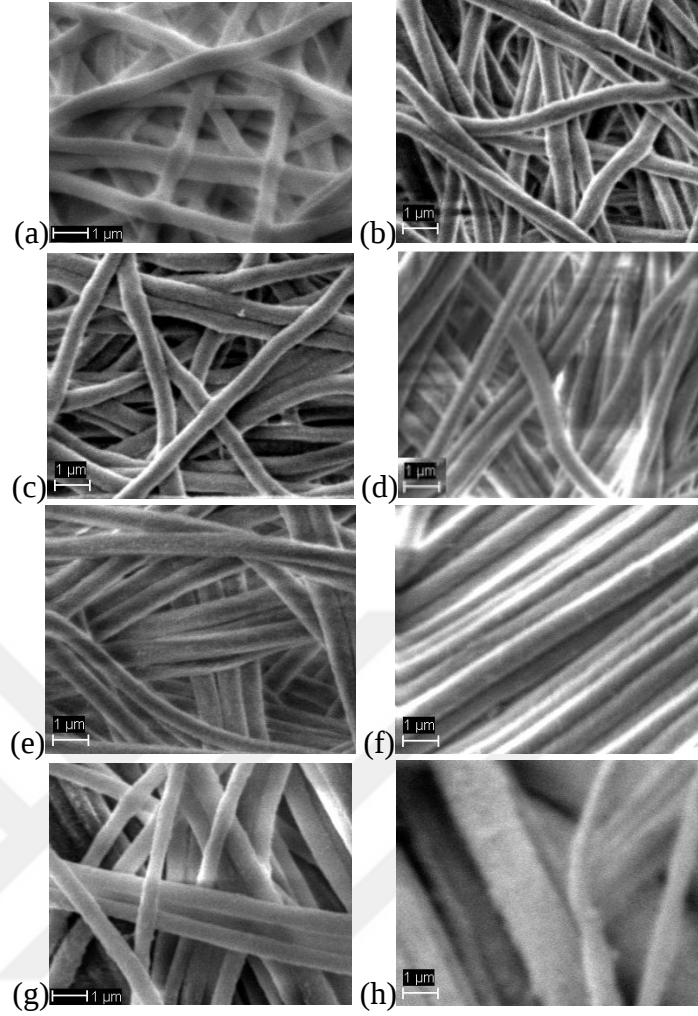
Morfoloji

Üretilen %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoliflerin fotoğrafları Şekil 3.22'de, 10 kX büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.23'te görülmektedir.



Şekil 3.22 : (a) %100PAN; (b) PAN/%0,5PANI; (c) PAN/%1PANI; (d) PAN/%3PANI; (e) PAN/%10PANI kompozit nanoliflerin genel görünümelerini gösteren fotoğrafları (Kızıldag ve diğ, 2016c).

Farklı oranlarda PANI içeren nanoweberlerin fotoğraflarından görüldüğü üzere PANI oranı arttıkça yeşil rengin koyulaştığı görülmektedir.



Şekil 3.23 : (a) %100PAN; (b) PAN/%0,5PANI; (c) PAN/%1PANI; (d) PAN/%3PANI; (e) PAN/%5PANI; (f) PAN/%7PANI; (g) PAN/%10PANI; (h) PAN/%30PANI kompozit nanoliflerin 10.000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

%100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren kompozit nanoliflerin ortalama lif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.18’de verilmiştir.

Çizelge 3.18 : Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
%100 PAN	515,34±75,45
PAN/%0,5PANI	519,31±50,12
PAN/%1PANI	548,20±49,99
PAN/%3PANI	664,11±86,33
PAN/%5PANI	671,83±91,85
PAN/%7PANI	631,25±84,74
PAN/%10PANI	598,53±178,27
PAN/%30PANI	1105,42±701,40

PANI gibi iletken katkı maddeleri, bir taraftan çözeltinin iletkenliğini etkilerken, diğer taraftan konsantrasyonunu da etkilemektedir. İletkenlik artışı ve konsantrasyon artışı lif çapı üzerinde zıt etkilere sahiptirler. İletkenliğin artması, lif çapının incelmeye yönünde etki ederken, konsantrasyon artışı lif çapını arttırıcı yönde etki etmektedir. Dolayısı ile lif çapı baskın olan etkiye göre artmakta ya da azalmaktadır (Heikkilä ve Harlin, 2009; Qin ve diğ, 2007; Lin ve diğ, 2004). Lif çapında %5 PANI oranına kadar artış gözlenirken, %5'in üzerinde PANI katkısı lif çapında azalmaya neden olmuştur. %1, 5 ve 10 PANI içeren elektroegirme çözeltilerinin viskoziteleri sırasıyla 543,80, 689,00, 713,70 mPa.s olarak ölçülmüştür yani çözelti içerisindeki PANI oranı arttıkça, çözelti viskozitesi artmaktadır. PANI oranı arttıkça çözeltiler içerisindeki katı madde miktarındaki artışa yani konsantrasyon artışına bağlı olarak lif çapı artmakta ancak belli bir düzeyin üzerinde artan iletkenliğe bağlı olarak liflerin lif oluşum bölgesinde daha fazla çekime uğraması neticesinde liflerde incelme görülmektedir.

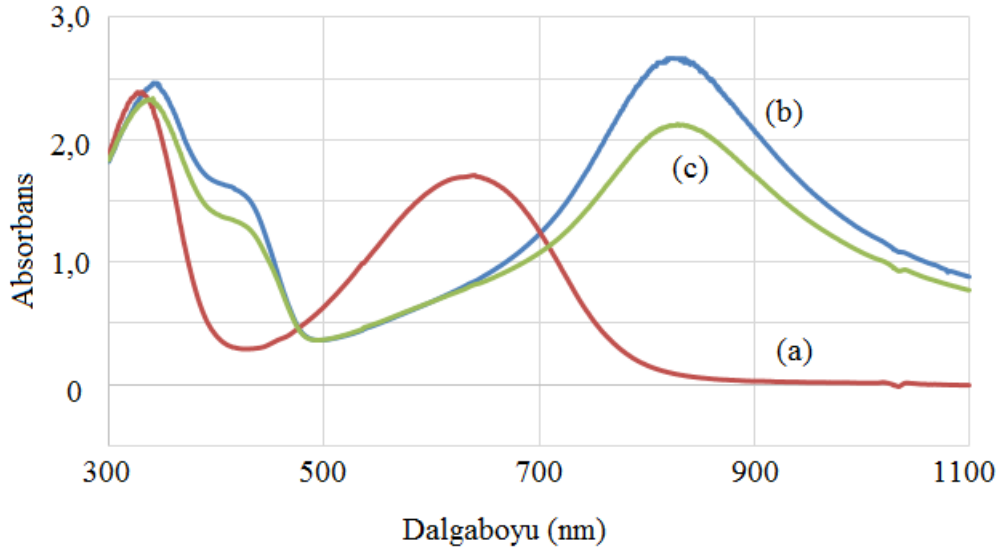
SEM görüntülerinde dikkat çeken bir diğer nokta artan PANI oranı ile liflerdeki yönelmenin artmasıdır. Bu da artan PANI oranı ile birlikte iletkenliğin artışı ile açıklanabilir.

ANOVA değerlendirmesi, PANI katkı oranlarının, lif çapı üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. %3, 5, 7 ve 10 oranında PANI içeren kompozit nanoliflerin ortalama çapları, %95 güven aralığında %100 PAN nanoliflerin ortalama lif çapından önemli ölçüde kalındır.

UV-Görünür ışık spektroskopisi

Çözelti içerisindeki PANI'nin iletken yapıda olduğu UV-görünür ışık spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Emeraldin formunun UV-görünür ışık spektrumunda 330 nm ile 630 nm civarında iki karakteristik band görülür. 330 nm'deki absorpsiyon bandı benzen halkasının $\pi - \pi^*$ geçişinden, 630 nm'deki absorpsiyon bandı kuinoid halkası ile komşu imin-fenil-amin birimleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Etkin bir doplama neticesinde, 630 nm'deki absorpsiyon bandı kaybolurken, polaron $-\pi^*$ ve π - polaron geçişlerine bağlı olarak sırası ile 450 nm ve 800 nm'de absorpsiyon bandları oluşur (Tsotra ve Friedrich, 2004; Molapo ve diğ, 2012).

Şekil 3.24'te, sırası ile DMSO içerisinde hazırlanan PANI, PANI-CSA ve PANI-CSA-PAN çözeltilerinin UV-görünür ışık spektrumları görülmektedir.



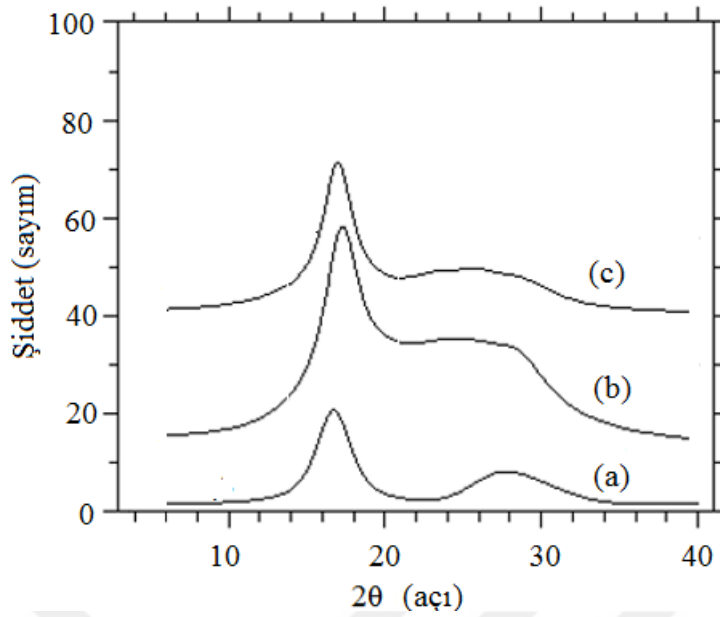
Şekil 3.24 : (a) 10w% PANI/DMSO (b) 10w% PANI.CSA/DMSO ve (c) 10w% PANI.CSA-PAN/DMSO çözeltilerinden çekilen UV-görünür ışık spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016c).

Dopant içermeyen PANI çözeltisinin spektrumunda 330 nm ve 630 nm’de sırası ile benzen ve kuinoid halkalarına ait bandlar gözlenirken, dopantın eklenmesi ile birlikte 630 nm’deki band kaybolmuş, çözeltilerin iletken karakterini (orta aralık oluşumu) gösteren 430 nm ve 800 nm’de iki yeni band oluşmuştur (Şekil 3.24 (b)). PAN eklenmesi ile çözeltinin iletken karakterinde bir değişiklik olmamıştır (Şekil 3.24 (c)).

X-Işınları kırınımı spektroskopisi

Nanoweblar ticari kullanıma yönelik dizayn edildiklerinde ve üretildiklerinde kristal yapıları önem taşımaktadır (Zhang ve diğ, 2009). PANI katkısı ve PANI katkı oranının artışı ile PAN/PANI kompozit nanowebların kristal yapılarında meydana gelen değişimler XRD ile analiz edilmiştir. Elde edilen XRD grafikleri Şekil 3.25’te, kristalinite değerleri Çizelge 3.19’da verilmiştir.

Elektroeğirme sırasında, lif oluşumunun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi nedeni ile kristal yapı oluşumu gerçekleşmemektedir (Andrady, 2008). Literatürde pek çok farklı polimer kullanılarak üretilen nanoweblar için düşük kristalinite değerleri raporlanmıştır (Pan ve diğ, 2010; Dersch ve diğ, 2003; Jalili ve diğ, 2006; Deitzel ve diğ, 2001; Zong ve diğ, 2003). Solvent özellikleri, toplayıcı tipi, döner toplayıcıların dönüş hızları, çözeltilerin iletkenliği, uygulanan voltaj, çözelti konsantrasyonu ve polimerin moleküler ağırlığı, vb pek çok parametre nanoliflerin kristaliniteleri ya da sonraki ısı işlemlerdeki kristalleşme eğilimlerini etkilemektedir (Andrady, 2008).



Şekil 3.25 : (a) %100 PAN ve (b) PAN/%5PANI; (c) PAN/%10PANI yapılı kompozit nanoweblerin XRD spektrumları (Kizildag ve diğ, 2016c).

%100 PAN nanoweb'in tipik XRD grafiği incelendiği zaman, 16,7, 26,7 ve 29,2° kırınım açıları (2θ) görülür. 16,7 ve 29,2 ° kırınım açıları 0,52 ve 0,3 nm mesafelerine karşılık gelmektedir ve altıgen kristal birimin (100) ve (110) olarak indeksli, $a=b=0,6$ nm ölçülerine karşılık gelmektedirler (Hu ve diğ, 1995). 26,7 ° derecede gözlenen geniş band, 0,34 nm mesafesine karşılık gelmektedir ve polimer içerisindeki amorf yapıyı göstermektedir. PAN'ın tipik kırınimleri, tüm numunelerde gözlenmiştir. Diğer taraftan PANI'nin XRD grafiğinde 15,07, 20,22 ve 25,18 ° kırınım açılarında karakteristik bandlar gözlenmektedir (Qiao ve diğ, 2010). PAN/PANI kompozit yapılı nanoweblerin XRD spektrumlarında, belirtilen PANI bandlarının PAN bandları tarafından maskelenmiş oldukları, çok geniş bandlar gözlenmesi nedeni ile amorf yapıda bulunduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.19 : Farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin kristalinite değerleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

	%100 PAN	PAN/%5PANI	PAN/%10PANI
Kristalinite (%)	11,3	22,8	26,6

Üretilen kompozit nanoweblerin kristalinite değerleri incelendiği zaman, PANI katkısı ile kristalinite değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca PANI oranı arttıkça, kristalinite değerlerinde artış gözlenmektedir. Rijit benzen halkaları içeren PANI makromoleküllerinin PAN makromoleküllerinin yerleşimini iyileştirdiği ve böylece kristal yapı oluşumunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca çözelti

iletkenliklerinin artması ve elektroegirme sırasında makromoleküllerin daha yüksek çekime uğraması da kristalinitenin iyileşmesini sağlamış olabilir.

Mekanik özellikler

Üretilen %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit yapıları nanoweblerin mukavemet özellikleri Çizelge 3.20’de verilmiştir.

Çizelge 3.20 : %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
%100 PAN	10,576±2,04	8,468±2,24
PAN/%0,5PANI	8,498±1,16	20,425±6,70
PAN/%5PANI	7,068±0,98	101,696±13,59
PAN/%10PANI	3,941±0,72	50,230±11,96
PAN/%30PANI	2,223±0,36	31,487±5,30

PANI katkısı ile genel olarak kopma mukavemetinde düşme gözlenmiştir. Bu durum literatürde görülen diğer çalışmalarda da gözlenen bir durumdur.

Kopma uzamasında %5 katkı oranına kadar artış gözlenmiş, sonrasında düşme görülmüştür. %5 oranına kadar artış gözlenmesi, iletkenlik artışına bağlı olarak yönelmenin artması ile açıklanabilir. Liflerin yönlendiği durumda, kuvvet uygulandığı zaman lifler birbirleri üzerinden kayarak karşı koymakta ve bunun sonucu olarak da kopma uzaması değeri artmaktadır. Diğer taraftan, kompozit yapı içerisinde polimerlerin uyumsuzluğuna ve topak oluşumuna bağlı olarak oluşmuş olabilecek boşluklar, kompozit nanoliflerin kuvvet altında sünmelerine neden olmuş olabilir. Dolayısı ile belli bir PANI katkısına kadar daha yüksek kopma uzaması değerleri görülmüştür.

ANOVA sonuçlarına göre PANI eklenmesi ve PANI oranındaki artış nanoweblerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini önemli şekilde etkilemiştir. Tüm kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri %95 güven aralığında, %100 PAN nanoweblere farklıdır.

Elektriksel iletkenlik

Literatürde 100% PAN nanoweblerin iletkenlik değerlerinin 10^{-12} S/cm olduğu belirtilmektedir (Almuhammed ve diğ, 2012). Diğer taraftan polianilin emeraldin

formunun da yalıtkan olup 10^{-12} S/cm düzeyinde iletkenliğe sahip olduğu belirtilmektedir. Doplama ile iletken yapı kazanmaktadır (Yoon ve diğ, 1995).

Üretilen %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit yapıları nanoweblerin iletkenlik değerleri Çizelge 3.21’de verilmiştir.

Çizelge 3.21 : %100 PAN ve farklı oranlarda PANI içeren PAN/PANI kompozit nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri (Kizildag ve diğ, 2016c).

Numuneler	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
%100 PAN	-
PAN/%0,5PANI	$6,96 \times 10^{-8} \pm 2,23 \times 10^{-8}$
PAN/%1PANI	$1,48 \times 10^{-7} \pm 4,41 \times 10^{-8}$
PAN/%3PANI	$1,70 \times 10^{-6} \pm 4,23 \times 10^{-7}$
PAN/%5PANI	$1,23 \times 10^{-6} \pm 2,48 \times 10^{-7}$
PAN/%7PANI	$2,32 \times 10^{-6} \pm 5,62 \times 10^{-7}$
PAN/%10PANI	$4,82 \times 10^{-6} \pm 1,10 \times 10^{-6}$
PAN/%30PANI	$3,19 \times 10^{-6} \pm 7,41 \times 10^{-7}$

PANI katkısı ile tüm numunelerin iletkenliğinde artış görülmüştür. PANI oranındaki %3’e kadar olan artışlarda iletkenlik değerlerinde hızlı bir artış gözlenirken, %3’ten itibaren artış yavaşlamış, %30 PANI oranında ise %10’a göre bir miktar düşme gözlenmiştir. Yapıdaki iletken madde miktarında artış ile iletkenlik artışı gözlenmesi beklenen bir durumdur. PANI’in belli bir katkı oranında (%3) yalıtkan PAN lifi içerisinde ağırsı bir yapı oluşturulabildiği düşünülmektedir. Çok yüksek katkı oranlarında ise homojen bir dağılımın sağlanamadığı ve topaklanmalar nedeni ile ağırsı yapıda bozulmalar meydana gelmiş olabileceği ve iletkenlikte gözlenen bir miktar azalmanın bu sebepten olmuş olabileceği düşünülmektedir. %3 PANI katkısı ile 10^{-6} S/cm düzeyinde iletkenlik gösteren nanolifler üretilmiştir. Bu liflerin elektrostatik deşarj özelliği gösteren malzemelerin üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

3.1.7 PAN/CNT/AgNP nanolif üretimi ve analizi

3.1.7.1 Malzeme

Elektroeğirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000 g/mol), MWCNT (www.cheaptubes.com, fonksiyonlanmamış, çap: 10-20 nm, boy: 10-30 μ m), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanarak hazırlandı. İndirgeme işleminde, hidrazinyum hidroksit, saf su; karbon nanotüplere karboksil gruplarının bağlanması, HNO₃, H₂SO₄, NaOH

çözültisi, THF; karbon nanotüplere amino gruplarının bağlanmasında NaNO_2 , H_2SO_4 , isoforondiamin, DMF kullanıldı.

3.1.7.2 Metot

Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi sırasında, karbon nanotüplere öncelikle karboksil grupları, daha sonra karboksil grupları üzerinden amino grupları bağlandı. Karboksil gruplarının bağlanmasında, Gao ve diğ. (2005) tarafından uygulanan yöntem izlendi: 0,6 g saf CNT üzerine 5 ml % 65'lik HNO_3 ve 15 ml % 98'lik H_2SO_4 konularak, ultrasonik banyoda 10 dk homojenizasyon uygulanmış, daha sonra reflaks sistemi ile 110 °C'de yağ banyosunun içerisinde 110 dk süre ile kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sırasında çıkan NO_2 gazı NaOH ile tutulmuş; reaksiyon neticesinde elde edilen ürün 40 ml distile suyla seyreltilip, 0,45 µm PTFE filtre-Whatman membran filtre yardımıyla süzülerek, CNT'lere bağlanmayan kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Seyreltme ve süzme işlemlerine, süzme sonrası elde edilen sıvının pH değeri 7 olana dek devam edilmiştir. Vakumlu kurutucuda 60 °C'de kurutulduktan sonra tartıldığında 0,2403 g ürün (CNT-COOH) elde edildiği görülmüştür (Eren ve diğ, 2016 (a), (b)).

Karbon nanotüplere $-\text{NH}_2$ grubu bağlama işleminde, Zhao ve diğ. (2013) tarafından uygulanan yöntem izlendi: 200 mg MWCNT-COOH, 580 mg NaNO_2 ve 0,5 ml izoforon diamin ile karıştırıldıktan sonra, 0,36 ml konsantre H_2SO_4 ve solvent ortamı sağlaması açısından 5 ml DMF eklenerek, manyetik karıştırıcıda 60 °C'de reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon neticesinde elde edilen ürün, DMF ile seyreltilip, 0,45 µm PTFE filtre-Whatman membran filtre yardımıyla süzülerek, CNT'lere bağlanmayan kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Seyreltme ve süzme işlemlerine, süzme sonrası elde edilen sıvının pH değeri 7 olana dek devam edilmiştir. Vakumlu kurutucuda 60 °C'de kurutulduktan sonra tartıldığında 0,14 g ürün (CNT- NH_2) elde edildiği görülmüştür (Eren ve diğ, 2016 (a), (b)).

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

DMSO içerisine gerekli miktarda CNT- NH_2 ve AgNO_3 eklenerek 10 dakika ultrasonik uç ile ardından 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Hazırlanan dispersiyona ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

PAN/CNT-NH₂/AgNP yapıları kompozit nanoliflerin üretimi için hazırlanan çözeltilerin kompozisyonları Çizelge 3.22’de görülmektedir.

Çizelge 3.22 : PAN/CNT/AgNP nanolif üretimi için hazırlanan çözeltilerin kompozisyonları (Kizildag ve Ucar, 2017).

Numuneler
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃
PAN-%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃
PAN-%1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃
PAN-%3CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃
PAN-%3CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃
PAN-%3CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃

Elektroeğirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroeğirme düzenğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Kimyasal indirgeme

İndirgeme işleminde, nanoweblar 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi. Çözelti içerisinde alanan nanoweblara, 2 kez 100 ml’lik saf su ile yıkama yapıldı ve oda sıcaklığında kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). Kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan nanoweblar isimlerinin yanına ‘R’ eklenerek belirtilmiştir.

Karakterizasyon

Karbon nanotüplere fonksiyonel grupların bağlandığı, Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile doğrulandı. Saf haldeki ve fonksiyonel grup bağlanan karbon nanotüplerden 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekildi. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturuldu.

Nanowebların genel görünümünü görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar’lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütme ölçeklerinde nanoweb

görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweberlerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.7'ye göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.7)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in prob aralarında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

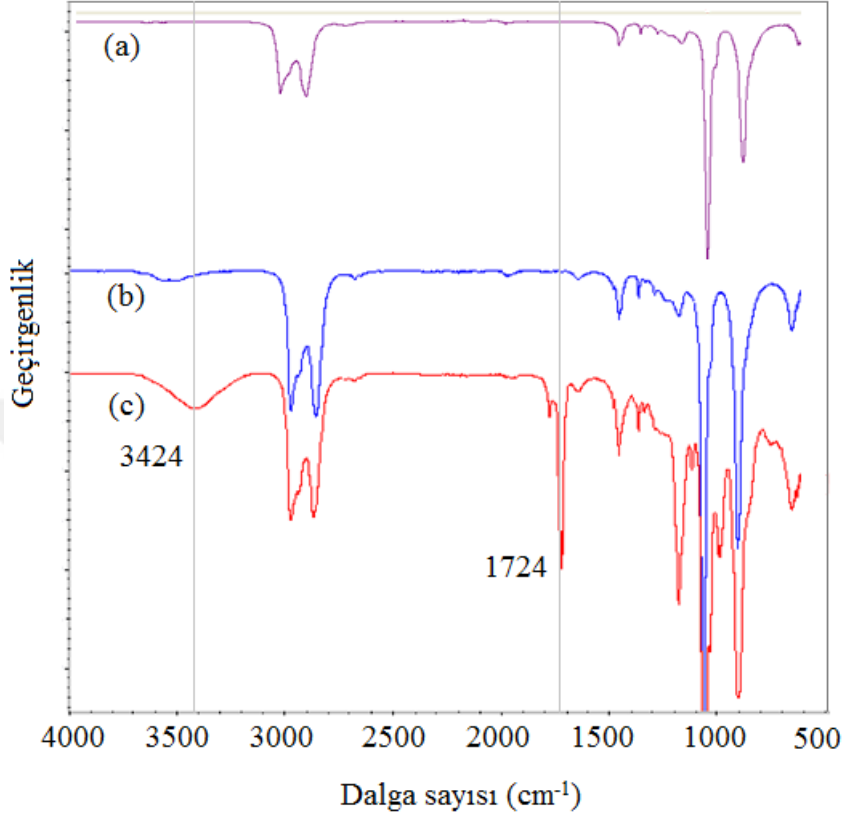
3.1.7.3 Sonuçlar

FTIR analizi

Karboksil gruplarının bağlandığını belirlemek üzere, belli miktardaki nanotüp THF içerisinde disperse edilerek FTIR çekilmiştir. Şekil 3.26'da THF, saf CNT ve karboksil grubu bağlanan CNT'lerin karşılaştırmalı FTIR spektrumları görülmektedir.

Karboksil grubu bağlanan CNT'lerin FTIR spektrumunda (Şekil 3.26 (c)), işlem görmemiş CNT'lerin FTIR spektrumundan (Şekil 3.26 (b)) farklı olarak 3424 ve 1724 cm⁻¹'de absorpsiyon bandları görülmektedir. 3424 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon bandı –OH grubuna aittir (Brancato ve diğ, 2012). 1724 cm⁻¹'de görülen ise C=O grubuna ait absorpsiyon bandıdır. Spektrumda gözlenen diğer bandlar, CNT'lerin dispersiyonunun hazırlanmasında kullanılan THF'e ait titreşim bandlarıdır (Şekil 3.26

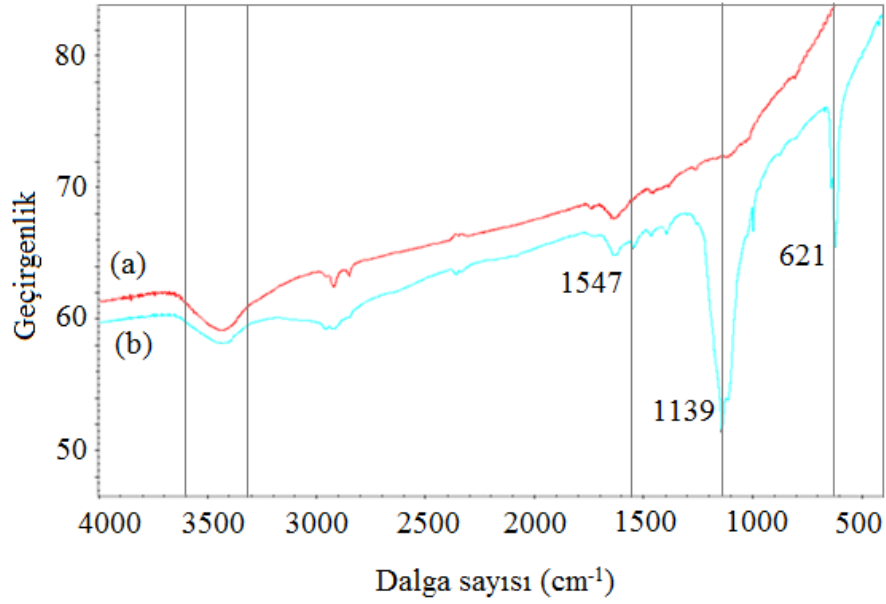
(a)). 3424 cm^{-1} ve 1724 cm^{-1} 'de görülen $-\text{OH}$ ve $-\text{C}=\text{O}$ bandları, fonksiyonel grup ekleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu ve karbon nanotüp yapısına $-\text{COOH}$ eklendiğini göstermektedir.



Şekil 3.26 : (a) THF; (b) saf CNT; (c) karboksil grubu bağlanan (CNT-COOH) CNT'lerin FTIR spektrumları.

Amino grubu bağlanan CNT'lerin saf CNT ile karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 3.27'de görülmektedir.

3400-3500 cm^{-1} 'lerde görülen absorpsiyon bandları, $-\text{OH}$ ve N-H bağlarından kaynaklanır (Zhao ve diğ, 2013). 1632 cm^{-1} 'deki titreşim bandı CNT'lerdeki C-C ve amid yapısını oluşturan $\text{C}=\text{O}$ bağlarından meydana gelir. 1547 cm^{-1} 'deki titreşim bandı ise, C-NH bağından kaynaklanır. 1139 cm^{-1} 'deki band C=N ve C-C bağlarından dolayı oluşan bir absorpsiyon bandıdır. 621 cm^{-1} 'deki band ise amid yapısından (N-C=O) kaynaklanır (Pretsch ve diğ, 2000). 1547, 1139 ve 621 cm^{-1} 'de titreşim bandları, CNT'lere NH_2 bağlama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

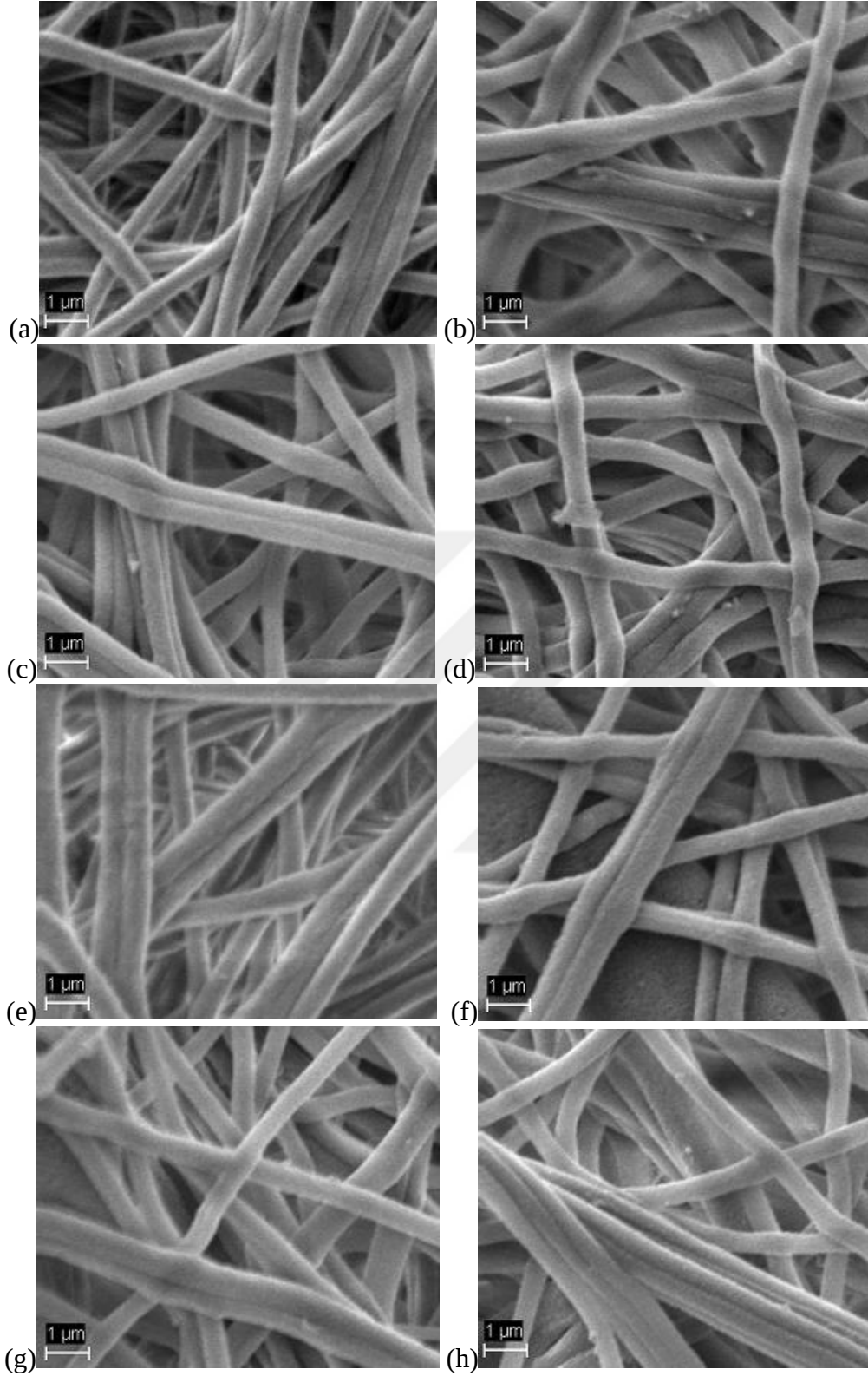


Şekil 3.27 : (a) saf CNT ve (b) NH_2 grubu bağlanan (CNT- NH_2) CNT'lerin FTIR spektrumları (Kizildag ve Ucar, 2017).

Morfoloji

Seçilmiş bazı numunelere ait indirgeme öncesi ve sonrası 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.28'de görülmektedir. Ortalama nanolif çapları Çizelge 3.23 ve 3.24'te verilmiştir. CNT- NH_2 ve AgNO_3 katkısı ile üretilen nanolifler uniform bir yapıya sahiptirler.

Katkı malzemeleri genellikle artan çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak liflerin çaplarının artmasına neden olmaktadır. İletken katkı maddeleri bu etkinin haricinde çözeltinin iletkenliğini etkileyerek, elektroğirme sırasında daha fazla çekim uygulanmasına sebep olabilmekte ve inceltici etki gösterebilmektedirler (Heikkilä ve Harlin, 2009; Qin ve diğ, 2007; Lin ve diğ, 2004). Lif çapı hangi etkinin daha baskın olduğuna bağlı olarak değişebilmektedir. Bu çalışmada, CNT- NH_2 katkısı ile üretilen nanoliflerin çapı, artan katkı konsantrasyonu ile artarken saf CNT ile üretilen nanoweblerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. NH_2 ve NO_3 gibi grupların varlığının lif çapını arttırmış olabileceği düşünülmektedir. Hidrazinyum hidroksit ile uygulanan indirgeme işlemi sonrasında lif çapında azalma görülmüştür. Bu durum gümüş iyonlarının, nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) grupları ile koordinasyon bağları oluşturan metalik gümüşe indirgenmesi neticesinde kimyasal yapıda meydana gelen değişikliklerden kaynaklanmış olabilir. Saf CNT ile üretilen kompozit nanoliflerde lif çapında azalma gözlenmemiştir.



Şekil 3.28 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT/AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (10kX büyütme) (a) PAN-%0,5 CNT-NH₂ -%0,5 AgNO₃; (b) PAN-%0,5 CNT-NH₂ -%0,5 AgNO₃-R (c) PAN-%0,5 saf CNT-%0,5 AgNO₃; (d) PAN-%0,5 saf CNT-%0,5 AgNO₃-R; (e) PAN-%1 CNT-NH₂ -1% AgNO₃; (f) PAN-%1 CNT-NH₂ -1% AgNO₃-R; (g) PAN-1% saf CNT-1% AgNO₃; (h) PAN-1% saf CNT-1% AgNO₃-R (Kizildag ve Ucar, 2017).

Çizelge 3.23 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT-NH₂/AgNP nanoliflerin indirgeme öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri (Kizildag ve Ucar, 2017).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
%100PAN	515,34±75,45
PAN-0,5CNT-NH ₂ -0,5AgNO ₃	540,87±49,79
PAN-0,5CNT-NH ₂ -0,5AgNO ₃ -R	531,60±79,83
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	674,00±60,19
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	559,35±60,26

Çizelge 3.24 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/saf CNT/AgNP nanoliflerin indirgeme öncesi ve sonrası çap değerleri (Kizildag ve Ucar, 2017).

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
PAN-0,5CNT-saf-0,5AgNO ₃	520,81±53,48
PAN-0,5CNT-saf-0,5AgNO ₃ -R	497,71±36,91
PAN-%1CNT-saf-%1AgNO ₃	529,11±65,10
PAN-%1CNT-saf-%1AgNO ₃ -R	480,70±43,23

Mekanik özellikler

Farklı kompozisyonlarda üretilen nanoliflerin mekanik özellikleri Çizelge 3.25'te görülmektedir.

Belli bir katkı oranında, nanolif yapısına ayrı ayrı eklenen CNT ve Ag'ün mekanik özellikleri iyileştirdiği raporlanmıştır (Ge ve diğ, 2004; Almuhammed ve diğ, 2012; Jeong ve diğ, 2007). Bu çalışmada, CNT-NH₂ ve AgNO₃ birlikte kullanılmış, katkı oranındaki artış ile birlikte kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Bu, mukavemet testi esnasında hata olarak davranan topaklanmadan ve topaklar etrafında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabilir. Kopma mukavemetinde azalmanın saf CNT katkısı olan nanoweberlerde daha fazla olduğu görülmektedir.

Ag iyonlarının hidrazinyum hidroksit ile indirgenmesi işlemi sonrasında kopma mukavemeti artmıştır. İşlem sırasında oluşan boyutsal değişim ölçüldüğünde %3 büzülme görülmüştür. Yapının daha kompakt hale gelmesi, gözeneklerin azalması bu artışın kaynağı olabilir. Diğer bir sebep de, nitril grupları ile koordinasyon bağları yapan metalik gümüşün kuvvetlendirici etkisi olabilir.

Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bunun da yine yapıdaki boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf CNT ile üretilen nanoweberlerde artan katkı oranı ile kopma uzamasındaki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında, yapının daha kompaktlaşması ve metalik

gümüş iyonlarının PAN yapısına koordinasyon bağları ile bağlanması neticesinde makromoleküllerin mobilitesinin azalmasına bağlı olarak kopma uzamasında azalma görülmüştür.

Çizelge 3.25 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT-NH₂/AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri (Kizildag ve Ucar, 2017).

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
%100 PAN	10,58±2,04	8,47±2,24	69,78±19,28
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	8,19±1,40	9,71±1,71	58,09±16,83
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	8,78±2,53	11,59±3,47	42,75±11,38
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	7,22±1,54	9,65±1,05	60,06±16,71
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	10,61±2,10	8,04±1,78	68,77±20,44
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	6,57±1,27	7,22±0,79	51,66±15,01
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	6,85±1,50	5,46±1,15	51,24±13,74
PAN-%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	5,38±0,41	44,59±11,44	28,91±7,14
PAN-%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	8,70±1,49	9,83±1,95	58,56±15,56
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	5,74±0,70	35,25±8,52	35,80±10,64
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	6,80±1,23	11,82±3,36	31,15±9,33
PAN-%1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	5,25±1,61	13,63±3,69	35,78±19,56
PAN-%1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	9,07±2,07	10,91±3,07	39,91±11,79
PAN-%3CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	7,77±0,75	22,44±4,21	70,56±14,92
PAN-%3CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	8,70±1,68	7,41±2,10	50,15±14,91
PAN-%3CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	4,98±0,64	9,86±1,57	30,11±6,86
PAN-%3CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	6,10±1,07	9,18±1,28	44,79±12,27
PAN-%3CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	5,25±0,81	17,79±5,16	23,98±7,02
PAN-%3CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	6,05±1,43	8,47±2,06	27,78±7,64
PAN-%0,5saf CNT-%0,5AgNO ₃	7,19±0,95	26,63±5,24	45,64±9,53
PAN-%0,5safCNT-%0,5AgNO ₃ -R	9,48±1,20	20,73±4,21	42,15±11,13
PAN-%1safCNT-%1AgNO ₃	4,64±0,24	48,16±12,29	32,03±8,70
PAN-%1safCNT-%1AgNO ₃ -R	6,95±1,24	10,59±1,96	35,88±9,62

E-modülü değerleri, mukavemetin azalması ve kopma uzamasındaki artışa paralel olarak azalmıştır, yani nanoweblerin rijitliği azalmıştır. Katkı oranlarındaki artış ile birlikte, artan boşluk oluşumuna bağlı olarak E-modülü değerleri daha da azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik

Literatüre göre %100 PAN iletkenlik değeri 10⁻¹² S/cm düzeyindedir (Almuhammed ve diğ., 2012). CNT ve AgNO₃ katkısı ile iletkenlik gelişmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonuçları Çizelge 3.26’da görülmektedir.

CNT ve Ag katkısı ile iletkenlik gelişirken, özellikle CNT-NH₂ katkılı nanoweblerde artan katkı oranlarında iletkenlikte bir değişim görülmemiştir. CNT-NH₂ ile üretilen nanoweblerde iletkenlik değerlerinin saf CNT ile üretilen nanoweblere nazaran daha

yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun fonksiyonel grup eklenen CNT'lerin daha iyi disperse olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Saf CNT ile üretilen nanoweblerde katkı oranının artışı ile artan topaklanmaya bağlı olarak iletkenlik azalmıştır. İndirgeme işlemi iletkenlikte 10 kat artışa sebep olmuştur.

Çizelge 3.26 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/CNT/AgNP nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri (Kizildag ve Ucar, 2017).

Numune	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
%100 PAN	-
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	$1,60 \times 10^{-7} \pm 3,45 \times 10^{-8}$
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	$1,30 \times 10^{-7} \pm 2,92 \times 10^{-8}$
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	$3,91 \times 10^{-8} \pm 6,89 \times 10^{-9}$
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	$1,48 \times 10^{-7} \pm 2,70 \times 10^{-8}$
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	$8,47 \times 10^{-8} \pm 2,16 \times 10^{-8}$
PAN-%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	$2,14 \times 10^{-7} \pm 4,04 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	$1,87 \times 10^{-8} \pm 3,10 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	$1,03 \times 10^{-7} \pm 2,94 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	$2,17 \times 10^{-7} \pm 5,74 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	$4,02 \times 10^{-7} \pm 6,88 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	$2,00 \times 10^{-8} \pm 4,08 \times 10^{-9}$
PAN-%1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	$1,54 \times 10^{-7} \pm 3,33 \times 10^{-8}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃	$4,64 \times 10^{-8} \pm 5,96 \times 10^{-10}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃ -R	$9,52 \times 10^{-8} \pm 1,36 \times 10^{-8}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃	$7,23 \times 10^{-8} \pm 1,15 \times 10^{-8}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃ -R	$1,52 \times 10^{-7} \pm 2,38 \times 10^{-8}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃	$4,96 \times 10^{-8} \pm 1,13 \times 10^{-8}$
PAN-%3CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃ -R	$1,67 \times 10^{-7} \pm 4,34 \times 10^{-8}$
PAN-%0,5CNT-saf-%0,5AgNO ₃	$4,61 \times 10^{-8} \pm 9,53 \times 10^{-9}$
PAN-%0,5CNT-saf-%0,5AgNO ₃ -R	$1,37 \times 10^{-7} \pm 3,22 \times 10^{-8}$
PAN-%1CNT-saf-%1AgNO ₃	$3,64 \times 10^{-9} \pm 9,34 \times 10^{-10}$
PAN-%1CNT-saf-%1AgNO ₃ -R	$8,60 \times 10^{-8} \pm 1,14 \times 10^{-8}$

3.1.8 PAN/PANI/CNT/AgNP nanolif üretimi ve analizi

Çalışmanın bu kısmında MWCNT'lere NH₂ grup bağlandıktan sonra, AgNO₃ ile birlikte, değişik oranlarda PAN/PANI nanolif yapısına katıldı, üretilen nanoliflere hidrazinyum hidroksitin sulu çözeltisi ile kimyasal indirgeme işlemi uygulanarak nanolif yapısı içerisinde gümüş nanopartiküller elde edildi ve PANI, CNT-NH₂ ve AgNP içeren nanoliflerin özellikleri incelendi.

3.1.8.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w:150.000g/mol), polianilin (PANI) (Sigma Aldrich, 530689, ortalama

M_w :65.000g/mol), kamfor sülfonik asit (CSA), CNT-NH₂, AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanarak hazırlandı. İndirgeme işleminde hidrazinyum hidroksit ve saf su kullanıldı.

3.1.8.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

DMSO içerisine PAN'e göre ağırlıkça %3 PANI ve PANI:CSA molar oranı 1:2 olacak şekilde CSA eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırıldıktan sonra Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. Hazırlanan PANI çözeltisine, gerekli miktarlarda (Çizelge 3.27) CNT-NH₂ ve AgNO₃ eklenerek, 10 dakika ultrasonik uç ile ve 40 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra, ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklendi ve manyetik karıştırıcıda 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı.

Çizelge 3.27 : PAN/PANI/CNT-NH₂/AgNP yapıları nanokompozit nanolif üretimi için hazırlanan çözeltiler.

Çözeltiler
PAN-%3PANI-%0,5CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃
PAN-%3PANI -%0,5CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃
PAN-%3PANI -%0,5CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃
PAN-%3PANI -%1CNT-NH ₂ -%0,5AgNO ₃
PAN-%3PANI -%1CNT-NH ₂ -%1AgNO ₃
PAN-%3PANI %1CNT-NH ₂ -%3AgNO ₃

Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Kimyasal indirgeme

İndirgeme işleminde, nanowebler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi. Çözelti içerisinden alınan nanoweblere, 2 kez 100 ml'lik saf su ile yıkama yapıldı ve oda sıcaklığında kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). Kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan nanowebler isimlerinin yanına 'R' eklenerek belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweberlerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.8'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.8)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.1.8.3 Sonuçlar

Mekanik özellikler

Farklı kompozisyonlara sahip PAN/PANI/CNT-NH₂/AgNP kompozit nanoliflerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri Çizelge 3.28'de görülmektedir.

Belli bir katkı oranında, nanolif yapısına ayrı ayrı eklenen CNT ve Ag'ün mekanik özellikleri iyileştirdiği raporlanmıştır (Ge ve diğ, 2004; Almuhammed ve diğ, 2012; Jeong ve diğ, 2007). Bu çalışmada, PANI, CNT-NH₂ ve AgNO₃ birlikte kullanılmış, katkı oranındaki artış ile birlikte kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Bu, mukavemet testi esnasında stres noktası olarak davranan topaklanmadan ve topaklar etrafında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabilir.

Ag iyonlarının hidrazinyum hidroksit ile indirgenmesi işlemi sonrasında kopma mukavemeti artmıştır. İşlem sırasında oluşan boyutsal değişim ölçüldüğünde %3 büzülme görülmüştür. Yapının daha kompakt hale gelmesi, gözeneklerin azalması bu

artışın kaynağı olabilir. Diğer bir sebep de, nitril grupları ile koordinasyon bağları yapan metalik gümüşün kuvvetlendirici etkisi olabilir.

Çizelge 3.28 : Farklı kompozisyonlara sahip PAN/PANI/CNT-NH₂/AgNP kompozit nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
%100 PAN	10,58±2,04	8,47±2,24	69,78±19,28
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /0,5AgNO ₃	4,34±1,10	55,68±5,72	24,20±6,12
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /0,5AgNO ₃ -R	7,45±1,61	19,51±4,13	30,43±7,18
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /1AgNO ₃	5,45±1,57	13,35±3,79	23,63±5,35
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /1AgNO ₃ -R	7,15±1,39	15,46±4,29	29,13±7,69
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /3AgNO ₃	3,54±0,67	16,47±3,30	19,60±4,55
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /3AgNO ₃ -R	3,77±1,11	14,32±3,28	15,58±4,36
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /0,5AgNO ₃	8,33±1,39	55,14±20,05	57,60±11,87
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /0,5AgNO ₃ -R	9,42±2,22	11,41±10,46	29,74±5,76
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /1AgNO ₃	5,74±0,94	19,28±5,56	28,39±8,65
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /1AgNO ₃ -R	7,14±1,13	11,88±1,08	36,39±12,16
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /3AgNO ₃	3,63±0,84	55,61±13,85	17,28±3,49
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /3AgNO ₃ -R	5,61±1,14	18,63±7,64	25,11±9,17

Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bunun da yine yapıdaki boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında, yapının daha kompaktlaşması ve metalik gümüş iyonlarının PAN yapısına koordinasyon bağları ile bağlanması neticesinde makromoleküllerin mobilitesinin azalmasına bağlı olarak kopma uzamasında azalma görülmüştür.

E-modülü değerleri, mukavemetin azalması ve kopma uzamasındaki artışa paralel olarak azalmıştır, yani nanoweblerin rijitliği azalmıştır. Katkı oranlarındaki artış ile birlikte, artan boşluk oluşumuna bağlı olarak E-modülü değerleri daha da azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik

Literatüre göre %100 PAN iletkenlik değeri 10⁻¹²S/cm düzeyindedir (Almuhammed ve diğ, 2012). Farklı kompozisyonlarda üretilen nanoliflerin indirgeme işlemi öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri Çizelge 3.29’da görülmektedir. İletken katkı malzemelerinin yapıya katılması ile iletkenlik gelişmiştir. Ancak PAN/PANI/CNT/Ag kompozisyonunda elde edilen iletkenlik değerleri PAN/PANI ve PAN/CNT-NH₂/Ag kompozisyonlarında elde edilen iletkenlik değerlerinden daha düşüktür. Bu durumun katkı malzemelerinin topaklanması, topaklar etrafında boşluklar oluşması ve lif yapısının bozulması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Uygulanan kimyasal indirgeme işlemi düşük katkı oranlarında, iletkenlikte 10 kat artış sağlarken, artan katkı oranlarında bir artışa sebep olmamıştır. İndirgeme işlemi neticesinde düşük katkı

oranlarında iletkenlikte artış olması, yüksek katkı oranlarında iletkenlikte değişiklik olmaması, nanolif yapısı içerisinde bulunan PANI'nin, kimyasal indirgeme işleminden olumsuz şekilde etkilenmediğini göstermektedir ki; bu durum, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin düşük miktarda (hidrazinyum hidroksit: saf su = 1: 20) kullanılması ile ilgilidir.

Çizelge 3.29 : Farklı kompozisyonlarda PAN/PANI/CNT-NH₂/AgNP kompozit nanoweblerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
%100 PAN	
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$2,63 \times 10^{-8} \pm 2,21 \times 10^{-8}$
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$8,48 \times 10^{-7} \pm 1,20 \times 10^{-8}$
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$5,01 \times 10^{-9} \pm 8,33 \times 10^{-10}$
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$1,38 \times 10^{-8} \pm 8,47 \times 10^{-10}$
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$8,27 \times 10^{-9} \pm 1,11 \times 10^{-9}$
PAN/%3PANI/%0,5CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$3,71 \times 10^{-8} \pm 8,42 \times 10^{-9}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$2,42 \times 10^{-8} \pm 7,47 \times 10^{-9}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$1,02 \times 10^{-8} \pm 6,99 \times 10^{-10}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$3,04 \times 10^{-8} \pm 8,42 \times 10^{-9}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$1,23 \times 10^{-8} \pm 1,15 \times 10^{-9}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃	$7,71 \times 10^{-8} \pm 2,11 \times 10^{-8}$
PAN/%3PANI/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	$9,33 \times 10^{-8} \pm 1,42 \times 10^{-8}$

3.2 PANI, CNT ve AgNP Katkıları Kompozit PAN Filament Üretimi ve Analizi

PANI ilavesi ile üretilen nanoweblerde en yüksek iletkenlik değerlerine CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile ulaşılmış olması nedeni ile kompozit filamentlerin üretiminde de DMSO solventinin kullanılması tercih edildi. Lif yapısı içerisine PANI eklendiği zaman, dopant olarak CSA kullanıldı. PANI, CNT ve AgNO₃ için katkı oranlarına da kompozit nanoweblerin üretiminde edinilen tecrübelerle göre karar verildi. Kompozit nanoweblere PANI ilave edildiğinde %3 katkı oranının üzerinde iletkenlik gelişmezken, mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği görülmüştür. Yine nanolif yapısına CNT ve AgNO₃ ilavesinde katkı oranlarının artması ile nanopartiküllerin topaklanmasına bağlı olarak lif özelliklerinin olumsuz etkilenmeye başlaması nedeni ile çalışmanın kompozit yapıları PAN filamentin üretimine yönelik bu bölümünde CNT ve AgNO₃ için katkı oranları %1 ve %3 olarak belirlendi.

3.2.1 PAN filament üretimi ve analizi

Kompozit filament üretiminden önce, yaş lif çekim yöntemi ile % 100 PAN filament üretimini gerçekleştirmek ve çözelti konsantrasyonu, akış hızı, çekim miktarı açısından optimum çalışma şartlarını belirlemek amaçlanmıştır.

3.2.1.1 Malzeme

Lif üretimi, poliakrilonitril elyafı (Dralon L900 Bright 3.3dtex 120 ktex) ve DMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

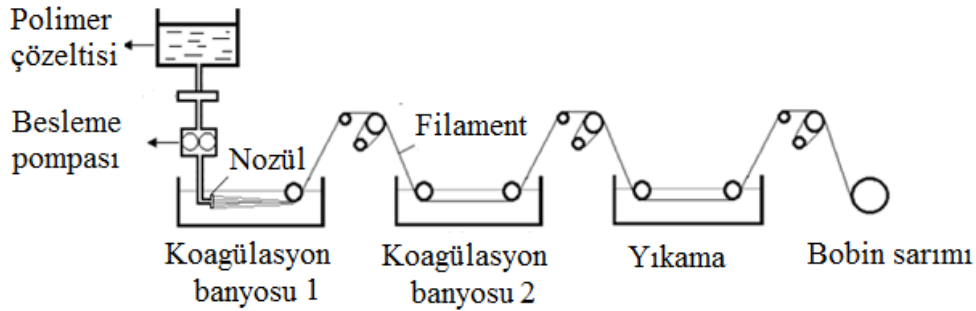
3.2.1.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

Ağırlıkça %16, 18, 20, 22, 24 oranlarında PAN (Dralon L900 Parlak 3.3dtex 120 ktex) içeren PAN/DMF çözeltileri hazırlanarak, manyetik karıştırıcıda 60 °C sıcaklıkta, 300 d/dk hızda karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

Lif çekimi

PAN filamentlerin üretimi şematik resmi Şekil 3.29'da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.29 : %100 PAN ve nanokompozit filament üretiminde kullanılan yaş lif çekim makinasının şematik yapısı.

Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs.) ile çalışarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlenmiştir. İlk tekne 50:50 DMF:saf su ile doldurularak oda sıcaklığında bırakılmış, 2. tekne saf su ile doldurularak 70 °C'ye, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C'ye ısıtılmıştır. İlk godet çiftinin hızı 10 d/dk, ikinci godet çiftinin hızı 20 d/dk, üçüncü godet çiftinin hızı

ise 40 d/dk olarak ayarlanarak lif üretimi yapılmış ve üretilen filamentler ortam koşullarında kurutulmuşlardır.

Karakterizasyon

PAN liflerinin etüvde kurutma öncesi ve etüvde kurutma sonrası optik mikroskopta genel görünüşleri değerlendirilmiş ve çap ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlenmiştir. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınmış, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanmış, sonuçlar Ort. $\pm$ s şeklinde ilgili tablolarda verilmiştir. Etüvde kurutmanın mekanik özellikler üzerine etkilerini belirlemeye yönelik olarak etüvde kurutma öncesi ve sonrası %100 PAN filamentlerin mukavemet özellikleri incelenmiştir.

3.2.1.3 Sonuçlar

%24'lük PAN/DMF çözeltisinden lif çekilmesi mümkün olmazken, %20 ve %22'lik PAN/DMF çözeltileri ile stabil lif üretimi sağlanabilmiştir. Tek bir filamentin etüvde kurutma öncesi lif çapı 0,18 mm iken, etüvde kurutma sonrasında çap değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir (Çizelge 3.30). Kurutma neticesinde lif çapında %28 azalma gözlenmiştir.

Çizelge 3.30 : %100 PAN filamentlerin etüvde kurutma öncesi ve sonrası ortalama çap değerleri.

Numuneler	Çap (mm)
%100 PAN-Etüv öncesi	0,18 $\pm$ 0,023
%100 PAN-Etüv sonrası	0,14 $\pm$ 0,016

Mekanik özellikler

%22'lik PAN/DMF çözeltisinden çekilen filamentlerin etüvde kurutma öncesi ve sonrası kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Çizelge 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.31 : %100 PAN filamentlerin etüvde kurutma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması %
%100 PAN-Etüv öncesi	52,68 $\pm$ 9,46	17,08 $\pm$ 3,29
%100 PAN-Etüv sonrası	82,58 $\pm$ 10,63	24,11 $\pm$ 6,30

Etüvde kurutma sonrası filament mukavemeti ve kopma uzamasında artış gözlenmiştir.

3.2.2 PAN/AgNP (DMF) filament üretimi ve analizi

3.2.2.1 Malzeme

Lif üretiminde, PAN elyafı (Dralon L900 Parlak 3,3 dtex), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858) ve DMF kullanılırken, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi, koagülasyon banyolarında DMF ve saf su kullanıldı.

3.2.2.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

Gerekli miktarda AgNO₃ (PAN'e göre ağırlıkça %1 ve %3) DMF içerisine eklendikten sonra elde edilen AgNO₃ dispersiyonu 15 dk ultrasonik uç ve 45 dk ultrasonik banyoda homojenize edildi. Elde edilen dispersiyona, % 21 PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 60 °C sıcaklıkta, 300 d/dk hızda karıştırılarak tamamen PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı. Referans olarak, %21'lik PAN/MDF çözeltisinden %100 PAN filamentler üretildi.

Lif çekimi

Filament üretimi, şematik resmi Şekil 3.29'de verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak gerçekleştirildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs.) ile çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMF:saf su ile doldurularak 40 °C sıcaklığa, 2. tekne 20:80 DMF: saf su ile doldurularak, 60 °C sıcaklığa, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C sıcaklığa ısıtıldı. Çözeltinin akış hızı 1 ml/sa olarak ayarlanırken, 3 çift godet silindirin hızları sırası ile 10, 20, ve 40 d/dk olarak ayarlandı ve bu şekilde 4 çekim uygulanarak kompozit PAN/AgNO₃ lifleri üretildi. Üretilen filamentlerin numarası yaklaşık 20 tex olarak ölçülmüştür.

Kimyasal indirgeme

Kompozit filamentler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere

indirgenmesi sağlandı. 2 kez 100 ml’lik saf su ile yıkandıktan sonra ortam şartlarında sabit tartıma gelene dek kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). İndirgeme işlemine tabi tutulan filamentler, isimlerinin yanına eklenen ‘R’ ile belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Üretilen filamentlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Yüzeyleri, püskürtme yöntemine göre kaplama yapan Quorum - SC7620 cihazı kullanılarak vakum altında altın ile kaplanan filamentlerden, Philips FEI - Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM görüntüleri alındı. Image J programı kullanılarak 25000 kat büyütme ile çekilen PAN/%3TiO₂/%3AgNO₃ kompozit filamentinin SEM görüntüsünden 100 adet nanopartikül topağının çapı ölçülerek, ortalama nanopartikül topak boyutu hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile %100 PAN ve kompozit filamentlerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekildi. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturulmuştur.

%100 PAN ve kompozit filamentler belli oranlarda DMF içerisinde (1:250 filament:DMF) çözülerek, ihtiva ettikleri Ag miktarı yönünden UV-220 PharmaSpec 1700 UV-Vis spektrofotometre ile 300-110 nm aralığında taranarak değerlendirildiler.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve sonuçlar Ort.±s şeklinde ilgili tablolarda sunuldu.

Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 mΩ-100 MΩ aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kıskaç ile yapıldı. Kıskaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.9’a göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.9)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kısıkaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

% 100 PAN ve kompozit filamentlerin termal özellikleri DSC (TA Q Series DSC Q10) ve TGA (TA Q Series TGA Q50) ile ölçüldü. Siklizasyon sıcaklığı (T_c) ve siklizasyon entalpisi (ΔH), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, TA Q Series DSC Q10) kullanarak, nitrojen ortamında 30°C ila 400°C aralığında, 20°C/dk ısıtma hızı ile alınan termogramlardan belirlenirken, TA Q Series TGA Q50 ile 20 °C ila 800 °C aralığında 20 °C/dk ısıtma hızı ile termogravimetrik analiz yapıldı.

Ag içeren kompozit filamentlerin gümüş salımı davranışları, atomik absorplama spektroskopisi (AAS) ile belirlendi. Her bir numuneden 0,1 g cam kaplara konularak, üzerlerine gümüş salım ortamı olarak 50 ml saf su ilave edildi. Kaplar sıkıca kapatıldıktan sonra, suyun filament yapısına nüfuz etmesi için çalkalandı, gümüş salımının gerçekleşmesi için oda sıcaklığında bırakıldı ve daldırma sonrası 1., 4., 7. ve 11. günlerde 5'er ml numune alınarak ContrAA700 Grafit-Fırın AAS yardımı ile içerdikleri gümüş miktarı açısından değerlendirildiler. Suyun içerisindeki gümüş miktarları AAS spektrumunda görülen Ag bandının (328,068 nm) altındaki alanın integrasyonu ile hesaplandı. Gümüş salım oranları kümülatif olarak ifade edildi.

Kompozit filamentlerin *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel etkinlikleri, ASTM E2149 standardına göre belirlendi.

3.2.2.3 Sonuçlar

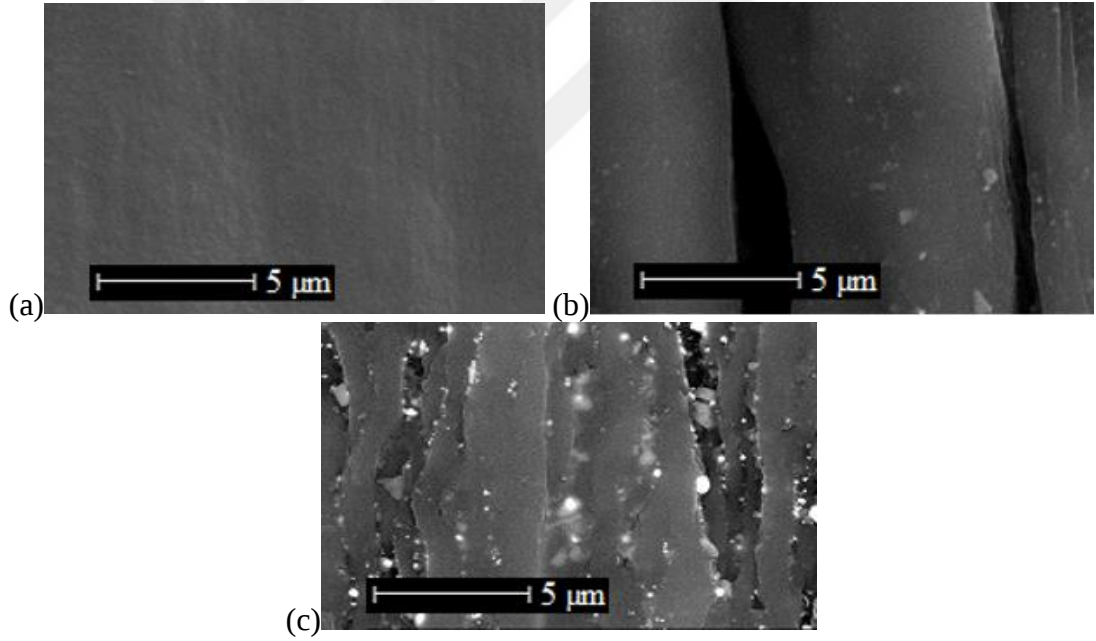
Morfoloji

%1 AgNO₃ içeren kompozit filamentin fotoğrafı Şekil 3.30'da verilmiştir. %100 PAN filamentler beyaz renk iken, kompozit filamentlerin DMF'in indirgen etkisi nedeni ile (Mahapatra ve diğ, 2012), henüz indirgeme işlemi uygulanmadan önce bile kahverengi oldukları görülmüştür. Kimyasal indirgeme işleminin ardından, kompozit filamentlerin renklerinin koyulaştıkları görülmüştür ki, bu indirgeme işleminin gerçekleştiğinin görsel bir işareti olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.30 : DMF ile üretilen PAN/1%AgNO₃-R kompozit filamentinin fotoğrafı (Kizildag ve Ucar, 2016a).

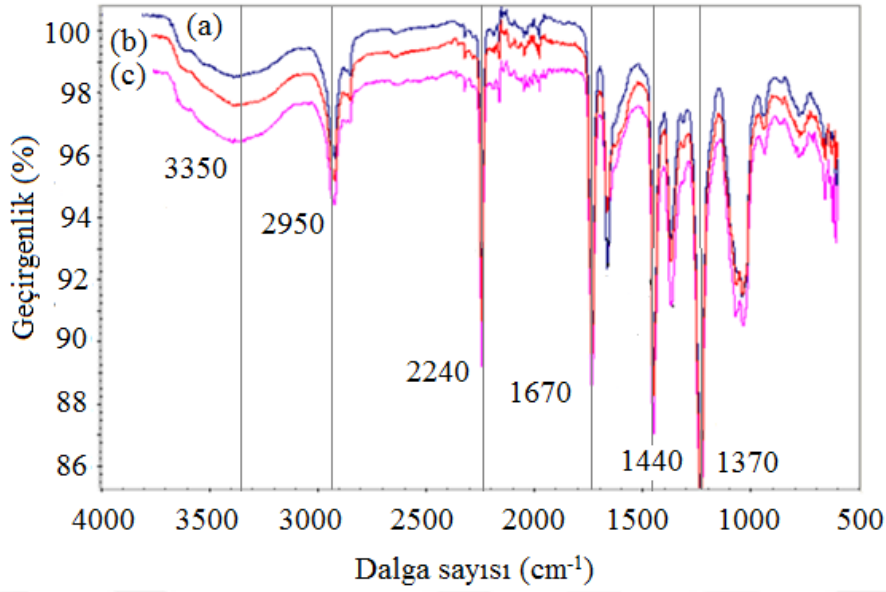
%100 PAN ve kompozit filamentlerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.31’de görülmektedir. Lif yapısındaki nanopartiküller SEM görüntülerinde beyaz noktalar görülmektedirler. %100 PAN filamentlerin yüzeyleri pürüzsüzken, AgNP varlığı ve AgNP’lerin filament yapısı içerisinde topaklaşmaları, filamentlerin pürüzlü bir yüzeye sahip olmalarına neden olmuştur. Filament yapısına eklenen AgNO₃ miktarı arttıkça, filament yapısında nanopartiküllerin arttığı SEM görüntülerinden görülmektedir.



Şekil 3.31 : DMF ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/1%AgNO₃-R; (c) PAN/3%AgNO₃-R filamentlerinin yüzeylerine ait SEM görüntüleri (Kizildag ve Ucar, 2016a).

FTIR analizi

%100 PAN ve kompozit filamentlerin kimyasal yapılarını incelemek ve karşılaştırmak için FTIR kullanılmıştır. 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.32’de verilmiştir.



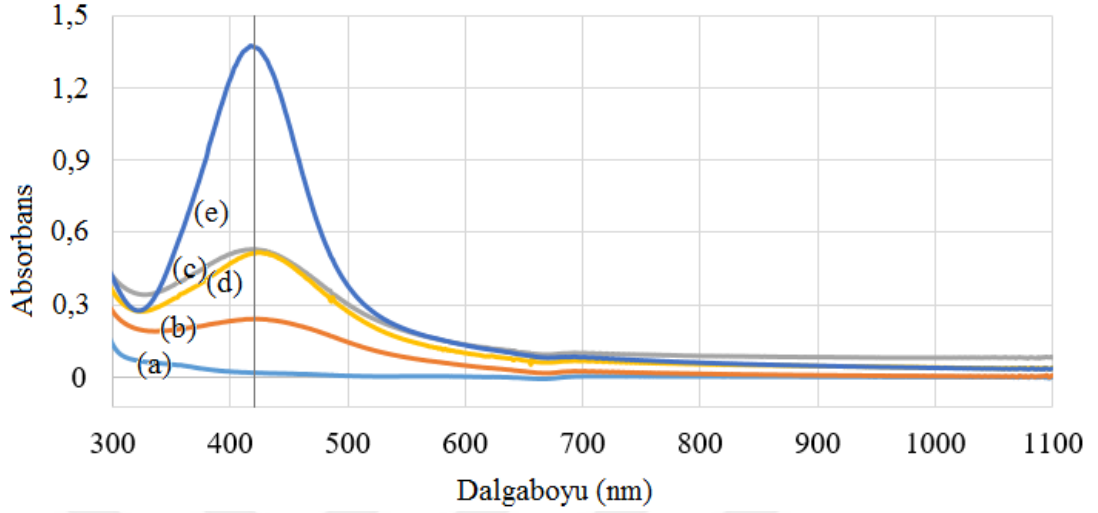
Şekil 3.32 : DMF ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/ 1% AgNO₃-R, (c) PAN/ 3% AgNO₃-R kompozit filamentlerine ait FTIR spektrumları (Kizildag ve Ucar, 2016a).

%100 PAN nanolifler, 2242 cm⁻¹'de nitril grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bandının yanı sıra, 2930-2870 cm⁻¹, 1460-1450 cm⁻¹, 1380-1360 cm⁻¹, ve 1290-1260 cm⁻¹ aralıklarında metilen gruplarının farklı titreşim modlarına ait absorpsiyon bandları gösterirler (Liang ve Krimm, 1958; Minagawa ve diğ, 1988; Mathur ve diğ, 1992; De ve diğ, 2001, 2002; Zhang ve diğ, 2009; H. Li ve diğ, 2010). 3350 cm⁻¹'deki band -OH titreşimlerine ait olup, filament yapısı içerisindeki nemi göstermektedir. AgNO₃ eklenmesi, PAN filamentin kimyasal yapısında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.

UV-Görünür ışık spektroskopisi

UV-Görünür ışık spektroskopisi, filament yapısında nanopartiküllerin olduğunu ve kimyasal indirgeme işlemi ile miktarlarında meydana gelen değişimi incelemek amacıyla kullanılmıştır. Kuantum boyut etkisi nedeni ile metal nanopartiküller yüksek optik absorbansa sahiptirler. Gümüş, görünür bölgede kuvvetli bir absorbans gösterir. UV-Görünür ışık spektrumunda görülen bandın konumu, gümüş nanopartiküllerin boyutları hakkında kabaca bilgi verirken, bandın şiddetindeki değişim, gümüş nanopartiküllerin miktarındaki azalma ya da artışları gösterir (Zhang ve diğ, 2007). UV-görünür ışık spektrumunda 420 nm'de band oluşumu, 10 nm'den küçük nanopartiküllerin varlığını göstermektedir (Wang ve diğ, 2005; Sichani ve diğ, 2010).

%100 PAN ve kompozit filamentlerden çekilen UV-görünür ışık spektrumları Şekil 3.33’de, farklı numuneler için 420 nm civarında oluşan banda ait absorbans değerleri Çizelge 3.32’de sunulmuştur.



Şekil 3.33 : DMF ile üretilen %100 PAN ve kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumları: (a) 100%PAN; (b) PAN/ %1 AgNO₃; (c) PAN/%3 AgNO₃; (d) PAN/ %1 AgNO₃-R; (e) PAN/ %3 AgNO₃-R (Kizildag ve Ucar, 2016a).

Çizelge 3.32 : UV-görünür ışık spektrumlarında nanopartiküllerin varlığını gösteren bandın görüldüğü dalgaboyu (nm) ve absorbans değeri (Kizildag ve Ucar, 2016a).

Numuneler	Absorbans değeri
PAN/1%AgNO ₃	0,240
PAN/1%AgNO ₃ -R	0,514
PAN/3%AgNO ₃	0,529
PAN/3%AgNO ₃ -R	1,377

%100 PAN filamentlerde herhangi bir absorbans bandı gözlenmezken, AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin kimyasal indirgeme işlemi öncesinde ve sonrasında çekilen spektrumlarında görülen 420 nm’deki band, filament yapısı içerisinde nanopartiküllerin varlığını doğrulamıştır. İndirgeme öncesi alınan ölçümlerde 420 nm’deki bandın gözlenmesi, kullanılan DMF ve lif üretimi esnasında uygulanan ısıнын indirgen etkileri nedeni ile bir miktar gümüş iyonlarının indirgenmiş olmasından kaynaklanmaktadır (Rujitanaroj ve diğ, 2010, Mahapatra ve diğ, 2012). Filament yapısına eklenen AgNO₃ miktarı arttıkça, UV-görünür ışık spektrumlarında gözlenen bandın absorbans değerinin arttığı görülmektedir ki bu, filament yapısı içerisindeki nanopartikül miktarının arttığı anlamına gelmektedir. Uygulanan kimyasal indirgeme işlemi de absorbans değerlerini etkilemiştir. PAN/%1AgNO₃ kompozit filament için

kimyasal indirgeme öncesi 0,24 olan absorbands değeri, kimyasal indirgemedenden sonra 0,51'e yükselmiştir. Benzer şekilde PAN/%3AgNO₃ kompozit filamentleri için indirgeme öncesi absorbands değeri 0,53 iken, indirgeme sonrasında 1,38 olduğu görülmüştür.

Mekanik özellikler

%100 PAN ve kompozit filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Çizelge 3.33'te verilmiştir.

Çizelge 3.33 : DMF ile üretilen %100 PAN ve PAN/AgNP yapılı kompozit filamentlerin mekanik özellikleri (Kizildag ve Ucar, 2016a).

	100% PAN	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Kopma mukavemeti (cN/tex)	5,93±1,09	7,67±0,76	5,52±1,03
Kopma uzaması (%)	5,43±1,16	15,36±1,44	12,83±1,95

Filament yapısına %1 AgNO₃ eklendiği zaman, elde edilen dolgu etkisine ('filler effect') bağlı olarak kopma mukavemetinde bir miktar artış görülürken, katkı oranının %3'e çıkması ile katkı malzemesinin topaklaşmasına ve topaklar etrafında oluşan boşluklara bağlı olarak kopma mukavemetinde azalma meydana gelmiş, %100 PAN'ın mukavemet değerinin de altına düşmüştür. %1 AgNO₃ ilavesi ve uygulanan kimyasal indirgeme işlemi neticesinde filamentlerin kopma uzaması yaklaşık 3 kat artarken, katkı oranının artması neticesinde bir miktar azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik

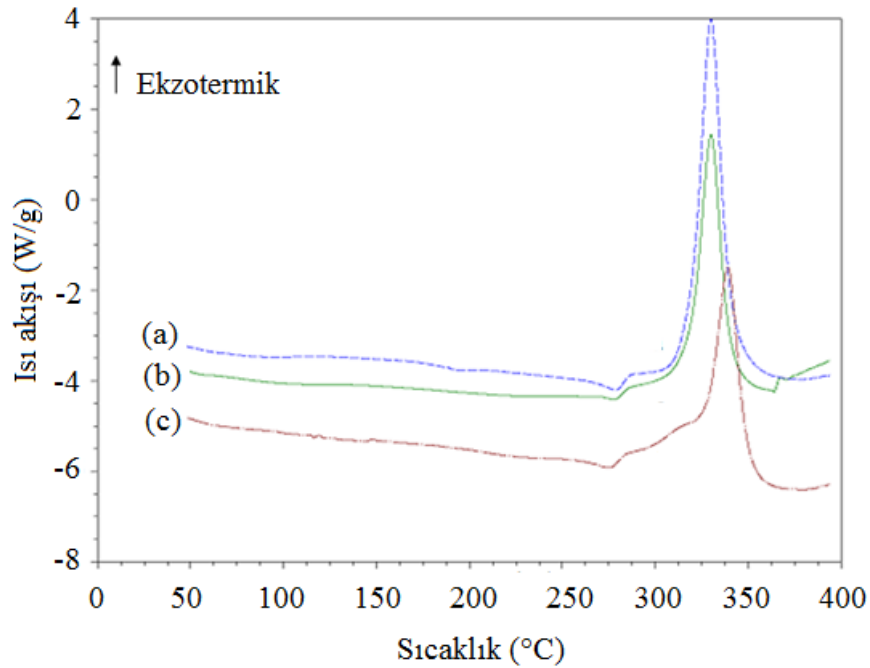
Kimyasal indirgeme işlemi uygulanan %1 ve %3 AgNO₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.34'te görülmektedir. %100 PAN ve indirgeme işlemi öncesinde kompozit filamentlerin iletkenlikleri, kullanılan iletkenlik ölçerin ölçüm sınırları dışında kalırken, indirgeme işlemi sonrasında, iletkenlikler yükselmiş ve ölçülebilir düzeye ulaşmıştır. İndirgeme işlemi uygulanan kompozit filamentlerin iletkenlikleri, 10⁻⁴ S/cm düzeyinde olup bu değer yarıiletken aralığındadır (Url-18; Url-19) ve elektrostatik deşarj özelliği gösteren malzemelerin üretimi için koşulları sağlamaktadır (Cho ve diğ, 2007). Filamentlerin renklerindeki değişim, SEM görüntüleri, UV-görünür ışık spektroskopisi, eklenen AgNO₃ miktarındaki artışa bağlı olarak, filament yapısında oluşan nanopartikül miktarında artış olduğunu gösterse de, meydana gelen farklılık iletkenlik değerlerinde bir farklılığa sebep olmamıştır.

Çizelge 3.34 : DMF ile üretilen PAN/AgNP yapıli kompozit filamentlerin indirgeme sonrası iletkenlik değeri (Kizildag ve Ucar, 2016a).

	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Elektriksel İletkenlik (S/cm)	$1,45 \times 10^{-4} \pm 0,81 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4} \pm 0,78 \times 10^{-4}$

DSC analizi

%100 PAN ve AgNO₃ katkıli kompozit filamentlere ait DSC termogramları Şekil 3.34'te, siklizasyon sıcaklıkları (T_c) ve siklizasyon entalpi değeri (ΔH) Çizelge 3.35'te verilmiştir.



Şekil 3.34 : DMF ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/1%AgNO₃-R, (c) PAN-3%AgNO₃-R kompozit filamentlere ait DSC termogramları (Kizildag ve Ucar, 2016a).

Çizelge 3.35 : DMF ile üretilen %100 PAN ve AgNO₃ katkıli kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları (T_c) ve entalpi değeri (ΔH) (Kizildag ve Ucar, 2016a).

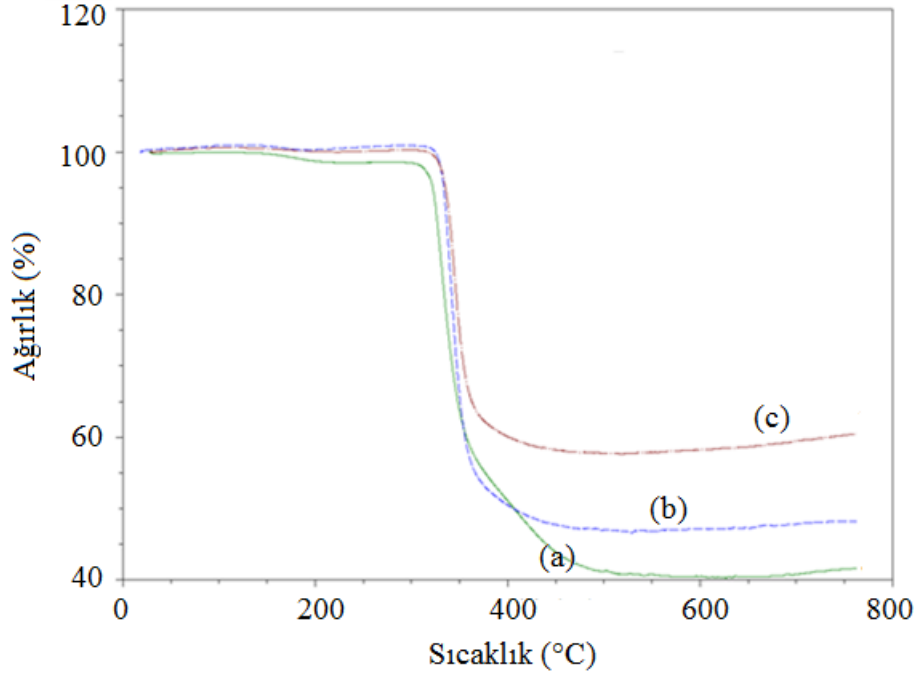
	100% PAN	PAN/%1 AgNO ₃ -R	PAN/%3 AgNO ₃ -R
Siklizasyon sıcaklığı (T _c) (°C)	330,00	330,00	339,10
Entalpi değeri (ΔH) (J/g)	406,80	303,30	316,60

DSC grafikleri incelendiği zaman, 330 °C civarında, genellikle PAN yapısındaki siklizasyona bağlanan, nispeten geniş ekzotermik bir tepe görülmektedir (Fitzer ve

Muller, 1975; Ji ve diğ, 2008; Karacan ve Erdogan, 2012). Siklizasyonun gerçekleştiği sıcaklık değeri, AgNO_3 ilavesi ve izleyen kimyasal indirgeme ile artış göstermiştir ki, bu filamentlerin termal stabilitesinin arttığını gösterir. Siklizasyon sıcaklığındaki artış, yapıdaki termal iletkenlik değerleri yüksek malzemelerin ısıyı öncelikle kendileri üzerinde ilettikleri ve polimerin daha geç etkilenmesi ile açıklanmaktadır (Nurul ve Mariatti, 2011). Filament yapısında AgNP varlığı ile siklizasyon sıcaklığı artarken, siklizasyon reaksiyonları sırasında ortaya çıkan ısı miktarını gösteren siklizasyon entalpi değeri ise azalmıştır. Entalpi değerinin azalması, nitril grupları arasında bulunan nanopartiküllerin siklizasyon reaksiyonunu engellemiş olabileceğini düşündürmektedir (Mikołajczyk ve ark, 2010b). Ayrıca, PAN'in yapısında, nanopartiküllerin katalizör görevi üstlenmesi neticesinde, oda sıcaklığı koşullarında bir miktar siklizasyon gerçekleşmiş olabilir ki bu durum DSC testi sırasında daha az siklizasyon oluşması ve dolayısı ile daha az ısı açığa çıkması ile sonuçlanmaktadır.

TGA analizi

%100 PAN ve AgNO_3 katkılı kompozit filamentlere ait TGA grafikleri Şekil 3.35'te, %5 kütle kaybının olduğu bozunma sıcaklıkları Çizelge 3.36'da verilmiştir.



Şekil 3.35 : DMF ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1 AgNO_3 -R, (c) PAN-%3 AgNO_3 -R kompozit filamentlere ait TGA termogramları (Kizildag ve Ucar, 2016a).

Çizelge 3.36 : DMF ile üretilen %100 PAN ve AgNO₃ içeren kompozit filamentlere ait %5 kütle kaybının olduğu termal bozunma sıcaklıkları (Kizildag ve Ucar, 2016a).

	%100 PAN	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Termal bozunma sıcaklıkları (°C) (%5 ağırlık kaybı)	322,3	333,5	335,5

Kompozitlerin termal stabiliteleri, kullanımları sırasında dayanabilecekleri maksimum sıcaklıkları belirlemesi nedeni kritik önem arz eder. Termal stabilitelerinin yüksek olması, farklı alanlarda kullanılabilmelerini sağlar (Su ve diğ, 2011).

AgNO₃ ilavesi ile %5 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri artmıştır. Ayrıca, 750 °C’de oluşan ağırlık kaybının kompozit filamentlerde daha az olduğu görülmektedir. Lif yapısında bulunan nanopartiküller ile PAN makromolekülleri arasındaki etkileşimlerin termal stabiliteyi arttırmış olabileceği düşünülmektedir (Choudhury ve diğ, 2010). Termal iletkenlikleri yüksek olan katkı malzemeleri, kompozit yapı içerisinde ısı iletimini kolaylaştırarak kompozitlerin termal bozunmalarının daha yavaş gerçekleşmesini sağlarlar (Su ve diğ, 2011). AgNP varlığı ile ısı iletiminin kolaylaşmasını sağlamış ve bu nedenle termal stabilite artmış olabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Ag salım davranışı, AgNP içerikli antibakteriyel materyaller için önemli bir parametredir. 0,1 ppb üzerindeki sürekli salımın, bakteri üremesini durdurduğu belirtilmektedir (Sichani ve diğ, 2010; Xu ve diğ, 2006). Ag konsantrasyonu, nanopartiküllerin boyutları, kompozit yapının morfolojisi, kompozit yapıda suyun nüfuz etmesi, çapraz bağların oluşması, kristalinitenin değişmesi gibi yapısal farklılıkların oluşması gümüş salım davranışını etkileyen faktörlerdir (Kumar ve diğ, 2005; Kumar ve Münstedt, 2005a,b,c; Kumar ve Münstedt, 2006; Damm ve diğ, 2008; Damm ve Münstedt, 2009).

%1 ve %3 AgNO₃ katkısı ile üretilip, kimyasal indirgemeye maruz bırakılan kompozit filamentlerin gümüş salım profilleri 11 gün boyunca takip edilerek oluşturulmuş ve 1., 4., 7. ve 11. günlerde belirlenen kümülatif gümüş salım miktarları (ppb) Çizelge 3.37’de verilmiştir. Gümüş salımı, kompozit filamentlerin saf su içine daldırıldığı ilk gün başlamış ve testin devam ettiği 11 gün süresince devam etmiştir. 11 gün sonundaki kümülatif gümüş salım değerleri incelendiği zaman, PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentler daha fazla gümüş salımı göstermişlerdir. Filament yüzeyine yerleşen

küçük partiküllerin, filamentler suya daldırıldıkları anda kolaylıkla suya geçebilecekleri düşünülmektedir. PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentlerin başlangıçta daha az miktarda gümüş salımı göstermelerinin, nanopartiküllerin topaklanma eğilimi ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Testin devam ettiği 11 gün süresince, ölçülen günlük gümüş salımı değerlerinin, 0,01 ppb'den yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısı ile kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlik göstermeleri beklenmektedir. Kümülatif gümüş salım değerleri incelendiği zaman, kompozit filament yapısındaki gümüş konsantrasyonu ve daldırma süresi ile doğru orantılı olarak değişim gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 3.37 : DMF ile üretilen PAN/%1AgNO₃-R ve PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentlerin gümüş salım profilleri (Kizildag ve Ucar, 2016a).

Ölçüm zamanı	Gümüş salımı miktarı (ppb)	
	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
1. gün	69	31
4. gün	176	193
7. gün	204	210
11. gün	249	362

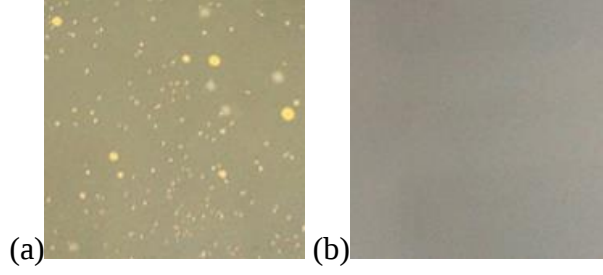
Antibakteriyel etkinlik

FTTS-FA-002 standardına göre, %99 ya da üzerinde antibakteriyel etkinlik gösteren ürünler antibakteriyel ürünler olarak adlandırılabilirler. %100 PAN antibakteriyel değilken (Song ve diğ, 2013), nanopartiküllerin çoğu, geniş yüzey alanlarından dolayı antibakteriyel etkiye sahip olabilirler (Boomi ve diğ, 2014). Ag, antibakteriyel etkinliğe sahiptir ve polimerlerin yapısına eklendiği zaman, polimere antibakteriyel özellik kazandırır (Rujitanaroj ve diğ, 2010; Sichani ve diğ, 2010; Shi ve diğ, 2011; Mahapatra ve diğ, 2012).

ASTM D2149-10'a göre belirlenen antibakteriyel etkinlik değerleri Çizelge 3.38'de, 24 saat sonundaki inokulum karşılaştırmaları Şekil 3.36'da görülmektedir.

Çizelge 3.38 : DMF ile üretilen PAN/%1AgNO₃-R ve PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri (24 saat) (Kizildag ve Ucar, 2016a).

	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Antibakteriyel etkinlik (%)	99,99	99,99



Şekil 3.36 : (a)100% PAN ve (b) PAN/3%AgNO₃-R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları (24 saat sonunda) (Kizildag ve Ucar, 2016a).

%1 ve %3 AgNO₃ eklenerek üretilen ve kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan kompozit filamentler *S. Aureus*'a karşı %99'dan fazla antibakteriyel etkinlik göstermişlerdir ve FTTS-FA-002 standardına 'antibakteriyel' ürün olarak adlandırılabilirler.

3.2.3 PAN/AgNP (DMSO) filament üretimi ve analizi

3.2.3.1 Malzeme

Lif üretiminde, PAN elyafı (Dralon L900 Parlak 3.3 dtex), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858) ve DMSO kullanılırken, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi, koagülasyon banyolarında DMSO ve saf su kullanıldı.

3.2.3.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

Gerekli miktarda AgNO₃ (PAN'e göre ağırlıkça %1 ve %3) DMSO içerisine eklendikten sonra, elde edilen AgNO₃ dispersiyonu 15 dk ultrasonik uç ile ve ardından 45 dk ultrasonik banyoda homojenize edildi. Elde edilen dispersiyona, % 21 PAN eklenerek, manyetik karıştırıcıda 60°C sıcaklıkta, 300 d/dk hızda karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı. Referans olarak, %21'lik PAN/MDF çözeltisinden %100 PAN filament üretildi.

Lif çekimi

Filamentler şematik resmi Şekil 3.29'da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak üretildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs.) ile

çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMSO:saf su ile doldurularak 40 °C sıcaklığa, 2. tekne 20:80 DMSO: saf su ile doldurularak, 60 °C sıcaklığa, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C sıcaklığa ısıtıldı. Çözeltinin akış hızı 1 ml/sa olarak ayarlanırken, 3 çift godet silindirinin hızları sırası ile 10, 20, ve 40 d/dk olarak ayarlanarak, 4 çekimle kompozit PAN/AgNO₃ lifleri üretildi. Üretilen filamentlerin numarası yaklaşık 20 tex olarak ölçülmüştür.

Kimyasal indirgeme

Kompozit filamentler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi sağlandı. 2 kez 100 ml'lik saf su ile yıkandıktan sonra ortam şartlarında sabit tartıma gelene dek kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). İndirgeme işlemine tabi tutulan filamentler, isimlerinin yanına eklenen 'R' ile belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Üretilen filamentlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Yüzeyleri, püskürtme yöntemine göre kaplama yapan Quorum - SC7620 cihazı kullanılarak vakum altında altın ile kaplanan filamentlerden, Philips FEI - Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM görüntüleri alındı. Image J programı kullanılarak 25000 kat büyütme ile çekilen PAN/%3TiO₂/%3AgNO₃ kompozit filamentinin SEM görüntüsünden 100 adet nanopartikül topağının çapı ölçülerek, ortalama nanopartikül topak boyutu hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Thermo Scientific Nicolet IS10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile %100 PAN ve kompozit filamentlerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekildi. Her bir numune için 16 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturulmuştur.

%100 PAN ve kompozit filamentler belli oranlarda DMF içerisinde (1:250 filament:DMF) çözülerek, ihtiva ettikleri Ag miktarı yönünden UV-220 PharmaSpec 1700 UV-Vis spektrofotometre ile 300-1100 nm aralığında taranarak değerlendirildiler.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir

numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve sonuçlar Ort.±s şeklinde ilgili tablolarda sunuldu.

Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 mΩ-100 MΩ aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kısıkaç ile yapıldı. Kısıkaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.10'a göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.10)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kısıkaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

% 100 PAN ve kompozit filamentlerin termal özellikleri DSC (TA Q Series DSC Q10) ve TGA (TA Q Series TGA Q50) ile ölçüldü. Siklizasyon sıcaklığı (T_c) ve siklizasyon entalpisi (ΔH), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, TA Q Series DSC Q10) kullanarak, nitrojen ortamında 30°C ila 400°C aralığında, 20°C/dk ısıtma hızı ile alınan termogramlardan belirlenirken, TA Q Series TGA Q50 ile 20 °C ila 800 °C aralığında 20 °C/dk ısıtma hızı ile termogravimetrik analiz yapıldı.

Ag içeren kompozit filamentlerin gümüş salımı davranışları, atomik absorplama spektroskopisi (AAS) ile belirlendi. Her bir numuneden 0,1 g cam kaplara konularak, üzerlerine gümüş salım ortamı olarak 50 ml saf su ilave edildi. Kaplar sıkıca kapatıldıktan sonra, suyun filament yapısına nüfuz etmesi için çalkalandı, gümüş salımının gerçekleşmesi için oda sıcaklığında bırakıldı ve daldırma sonrası 1., 4., 7. ve 11. günlerde 5'er ml numune alınarak ContrAA700 Grafit-Fırın AAS yardımı ile içerdikleri gümüş miktarı açısından değerlendirildiler. Suyun içerisindeki gümüş miktarları AAS spektrumunda görülen Ag bandının (328,068 nm) altındaki alanın integrasyonu ile hesaplandı. Gümüş salım oranları kümülatif olarak ifade edildi.

Kompozit filamentlerin *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel etkinlikleri, ASTM E2149 standardına göre belirlendi.

3.2.3.3 Sonuçlar

Morfoloji

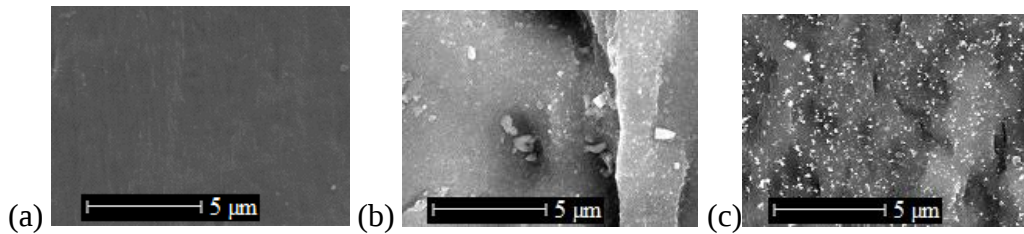
DMSO solvent kullanılarak üretilen %1 AgNO_3 içeren kompozit filamentin fotoğrafı Şekil 3.37’de verilmiştir.



Şekil 3.37 : DMSO ile üretilen PAN/1% AgNO_3 -R (DMSO) kompozit filamentinin fotoğrafı.

%100 PAN filamentler beyaz renk iken, kompozit filamentlerin DMSO’ın indirgen etkisi nedeni ile (Mahapatra ve diğ, 2012; Prozova ve diğ, 2014), henüz indirgeme işlemi uygulanmadan kahverengi oldukları görülmüştür. Kimyasal indirgeme işleminin ardından, kompozit filamentlerin renklerinin koyulaştıkları görülmüştür ki, bu indirgeme işleminin gerçekleştiğinin görsel bir işareti olarak kabul edilmektedir.

%100 PAN ve kompozit filamentlerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.38’de görülmektedir. Lif yapısındaki nanopartiküller SEM görüntülerinde beyaz noktalar görülmektedirler. %100 PAN filamentlerin yüzeyleri pürüzsüzken, AgNP varlığı ve AgNP’lerin filament yapısı içerisinde topaklaşmaları, filamentlerin pürüzlü bir yüzeye sahip olmalarına neden olmuştur. Filament yapısına eklenen AgNO_3 miktarı arttıkça, filament yapısında nanopartiküllerin arttığı SEM görüntülerinden görülmektedir.

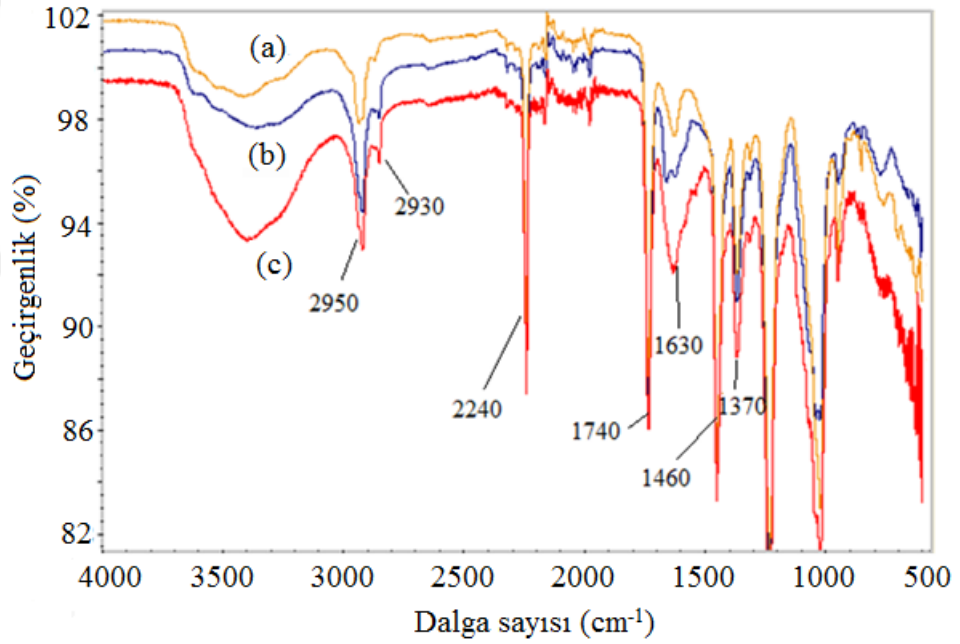


Şekil 3.38 : DMSO ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/1% AgNO_3 -R; (c) PAN/3% AgNO_3 -R filamentlerinin yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

FTIR analizi

%100 PAN ve kompozit filamentlerin kimyasal yapılarını incelemek ve karşılaştırmak için FTIR kullanılmıştır. 4000-600 cm^{-1} aralığında elde edilen FTIR spektrumları Şekil

3.39’da verilmiştir. %100 PAN nanolifler, 2242 cm^{-1} ’de nitril grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bandının yanı sıra, $2930\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, $1460\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, $1380\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$, ve $1290\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında metilen gruplarının farklı titreşim modlarına ait absorpsiyon bandları gösterirler (Liang ve Krimm, 1958; Minagawa ve diğ, 1988; Mathur ve diğ, 1992; De ve diğ, 2001, 2002; Zhang ve diğ, 2009; Li ve diğ, 2010). 3400 cm^{-1} ’deki band --OH titreşimlerine ait olup, filament yapısı içerisindeki nemi göstermektedir. 1740 cm^{-1} ’deki band --C=O-- grubu titreşimlerini gösterirken, 1630 cm^{-1} ’deki band polimer zincirlerinin uçlarındaki C=C bağlarından kaynaklanmaktadır (H. Li ve diğ, 2010; De ve diğ, 2002; Zhu ve diğ, 2011; Mathur ve diğ, 1992; Minagawa ve diğ, 1988; Liang ve Krimm, 1958). AgNO_3 eklenmesi, PAN filamentin kimyasal yapısında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Nanopartiküller ile PAN makromolekülleri arasında kimyasal bir etkileşimin olmadığı düşünülmektedir.

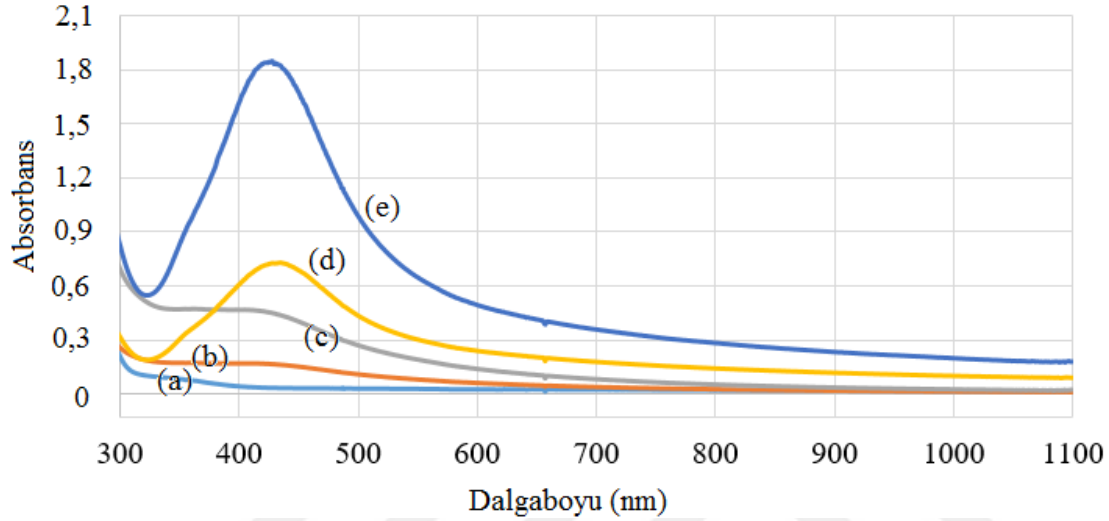


Şekil 3.39 : DMSO ile üretilen (a) 100% PAN ve (b) PAN/%1 $\text{AgNO}_3\text{-R}$, (c) PAN/%3 $\text{AgNO}_3\text{-R}$ kompozit filamentlerine ait FTIR spektrumları.

UV-Görünür ışık spektroskopisi

UV-Görünür ışık spektroskopisi, filament yapısında nanopartiküllerin olduğunu ve kimyasal indirgeme işlemi ile miktarlarında meydana gelen değişimi incelemek amacıyla kullanılmıştır. Kuantum boyut etkisi nedeni ile metal nanopartiküller yüksek optik absorbansa sahiptirler. Gümüş, görünür bölgede kuvvetli bir absorbans gösterir. UV-Görünür ışık spektrumunda görülen bandın konumu, gümüş nanopartiküllerin boyutları hakkında kabaca bilgi verirken, bandın şiddetindeki değişim, gümüş

nanopartiküllerin miktarındaki azalma ya da artışları gösterir (Zhang ve diğ, 2007). UV-görünür ışık spektrumunda 420 nm’de band oluşumu, 10 nm’den küçük nanopartiküllerin varlığını göstermektedir (Sichani ve diğ, 2010; Zhang ve diğ, 2007). %100 PAN ve kompozit filamentlerden çekilen UV-görünür ışık spektrumları Şekil 3.40’da, farklı numuneler için 420 nm civarında oluşan banda ait absorbans değerleri Çizelge 3.39’da sunulmuştur.



Şekil 3.40 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumları: (a) 100%PAN; (b) PAN/ 1% AgNO₃; (c) PAN/ 3% AgNO₃; (d) PAN/ 1% AgNO₃-R; (e) PAN/ 3% AgNO₃-R.

Çizelge 3.39 : DMSO ile üretilen PAN/%1AgNO₃ ve PAN/%3AgNO₃ kompozit filamentlerin UV-görünür ışık spektrumlarında nanopartiküllerin varlığını gösteren bandın görüldüğü dalgaboyu (nm) ve absorbans değeri.

Numuneler	Absorbans değeri
PAN/%1AgNO ₃	0,172
PAN/%3AgNO ₃	0,464
PAN/%1AgNO ₃ -R	0,731
PAN/%3AgNO ₃ -R	1,849

%100 PAN filamentlerde herhangi bir absorbans bandı gözlenmezken, AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin kimyasal indirgeme işlemi öncesinde ve sonrasında çekilen spektrumlarında görülen 420 nm’deki band, filament yapısı içerisinde nanopartiküllerin varlığını doğrulamıştır. İndirgeme öncesi alınan ölçümlerde 420 nm’deki bandın gözlenmesi, kullanılan DMSO ve lif üretimi esnasında uygulanan ısıнын indirgen etkileri nedeni ile bir miktar gümüş iyonlarının indirgenmiş olmasından kaynaklanmaktadır (Prozova ve diğ, 2014, Mahapatra ve diğ, 2012). Filament yapısına eklenen AgNO₃ miktarı arttıkça, UV-görünür ışık spektrumlarında gözlenen bandın

absorbans değerinin arttığı görülmektedir ki bu, filament yapısı içerisindeki nanopartikül miktarının arttığı anlamına gelmektedir. Uygulanan kimyasal indirgeme işlemi de absorbans değerlerini etkilemiştir. PAN/%1AgNO₃ kompozit filament için kimyasal indirgeme öncesi 0,17 olan absorbans değeri, kimyasal indirgemedten sonra 0,73'e yükselmiştir. Benzer  ekilde PAN/%3AgNO₃ kompozit filament için indirgeme öncesi absorbans değeri 0,46 iken, indirgeme sonrasında 1,85 olduğu görülmüştür. Kimyasal indirgeme işleminin uygulanması ile absorbans değerlerinde meydana gelen artış, indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

Mekanik  zellikler

%100 PAN ve kompozit filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri  izelge 3.40'da verilmiştir.

Çizelge 3.40 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve PAN/AgNP yapılı kompozit filamentlerin mekanik  zellikleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (cN/tex)	Kopma uzaması (%)
%100 PAN	4,65±0,73	8,21±2,23
PAN/%1AgNO ₃ -R	5,85±0,44	13,63±2,68
PAN/%3AgNO ₃ -R	3,12±0,71	15,02±4,46

Filament yapısına %1 AgNO₃ eklendiği zaman, elde edilen dolgu etkisine (filler effect) bağlı olarak kopma mukavemetinde bir miktar artış görülürken, katkı oranının %3'e çıkması ile katkı malzemesinin topakla masına ve topaklar etrafında oluşan boşluklara bağlı olarak kopma mukavemetinde azalma meydana gelmiş, %100 PAN'in mukavemet değerinin de altına d  m  t r. %1 AgNO₃ ilavesi ile kopma mukavemetinde meydana gelen artış, AgNO₃'ın dolgu etkisinden (filler effect) kaynaklanırken, %3 AgNO₃ ilavesi ile meydana gelen düğüme, nanopartiküllerin topaklanmasından ve topaklar etrafında oluşan boşlukların, mekanik testler sırasında uygulanan kuvvetlerin etkisi altında hata gibi davranmalarından kaynaklanıyor olabilir (Yazdanshenas ve diğ, 2012; Kumar ve Münstedt, 2005a; Maiti ve Mahapatro, 1991; Fu ve diğ, 2008). AgNO₃ ilavesi ile kopma uzamasının arttığı, AgNO₃ miktarındaki artış ile daha da arttığı görülmektedir. AgNP'lerin topaklanması ve topaklar etrafında oluşan boşlukların filamentlerin s nme davranışlarını arttırdıkları düşünülmektedir.

Elektriksel iletkenlik

Kimyasal indirgeme işlemi uygulanan %1 ve %3 AgNO₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.41’de görülmektedir.

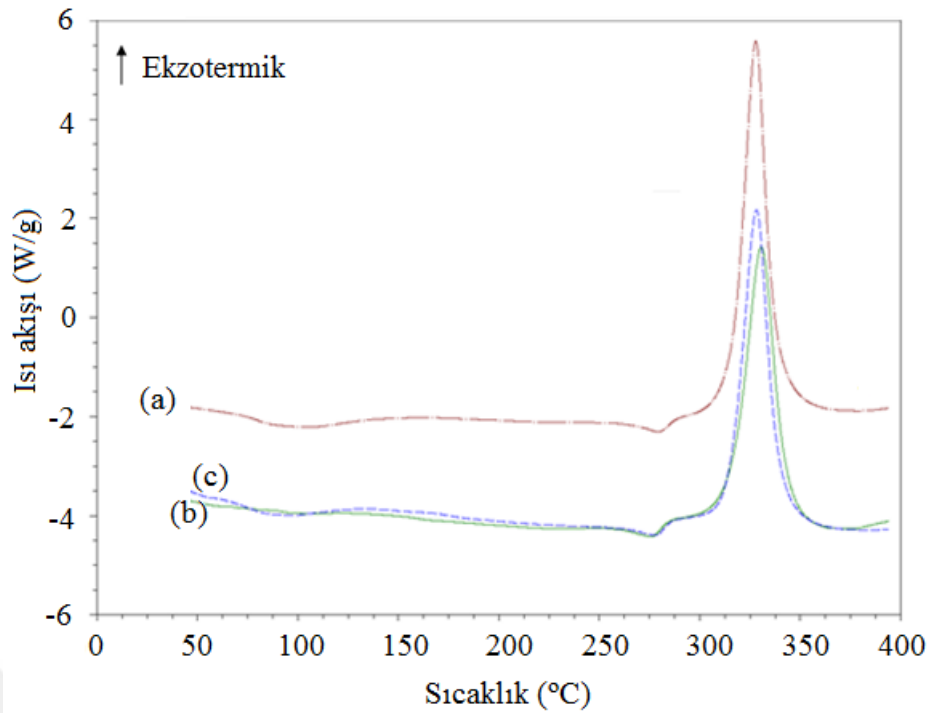
Çizelge 3.41 : DMSO ile üretilen PAN/AgNP yapıli kompozit filamentlerin indirgeme sonrası elektriksel iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
PAN/1%AgNO ₃ -R	$5.71 \times 10^{-5} \pm 1.17 \times 10^{-5}$
PAN/3%AgNO ₃ -R	$5.32 \times 10^{-5} \pm 1.22 \times 10^{-5}$

%100 PAN ve indirgeme işlemi öncesinde kompozit filamentlerin iletkenlikleri, kullanılan iletkenlik ölçerin ölçüm sınırları dışında kalırken, indirgeme işlemi sonrasında, iletkenlikler yükselmiş ve ölçülebilir düzeye ulaşmıştır. İndirgeme işlemi uygulanan kompozit filamentlerin iletkenlikleri 10⁻⁵ S/cm düzeyinde olup bu değeri yarıiletken aralığındadır (Url-18; Url-19; Url-20) ve antistatik özellik gösteren malzemelerin üretimi için gerekli koşulları sağlamaktadır (Cho ve diğ, 2007). Filamentlerin renklerindeki değışim, SEM görüntüleri, UV-görünür ışık spektroskopisi, eklenen AgNO₃ miktarındaki artışa bağıli olarak, filament yapısında oluşun nanopartikül miktarında artış olduğunu gösterse de, meydana gelen farklılık iletkenlik değeriinde bir farklılığa sebep olmamıştır.

DSC analizi

%100 PAN ve AgNO₃ katkılı kompozit filamentlere ait DSC termogramları Şekil 3.41’de, siklizasyon sıcaklıkları (T_c) ve siklizasyon entalpi değeri (ΔH) Çizelge 3.42’de verilmiştir. DSC grafikleri incelendiğı zaman, 330 °C civarında, genellikle PAN yapısındaki siklizasyona bağılanan, nispeten geniş ekzotermik bir tepe görülmektedir (Fitzer ve Muller, 1975; Ji ve diğ, 2008; Karacan ve Erdogan, 2012; Grassie ve McGuchan, 1971). Siklizasyonun gerçekleştiğı sıcaklık değeri, AgNO₃ ilavesi ve izleyen kimyasal indirgeme ile değışiklik göstermezken, siklizasyon reaksiyonları sırasında ortaya çıkan ısı miktarını gösteren siklizasyon entalpi değeri ise azalmıştır. Entalpi değeriinin azalması, nitril grupları arasında bulunan nanopartiküllerin siklizasyon reaksiyonunu engellemiş olabileceğini düşündürmektedir (Mikołajczyk ve diğ, 2010a). Ayrıca, PAN’in yapısında, nanopartiküllerin katalizör görevi üstlenmesi neticesinde, oda sıcaklığı koşullarında bir miktar siklizasyon gerçekleşmiş olabilir ki bu durum DSC testi sırasında daha az siklizasyon oluşması ve dolayısı ile daha az ısı açığa çıkması ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 3.41 : DMSO ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1AgNO₃-R, (c) PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentlere ait DSC termogramları.

Çizelge 3.42 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve AgNO₃ katkılı kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları (T_c) ve entalpi değerleri (ΔH).

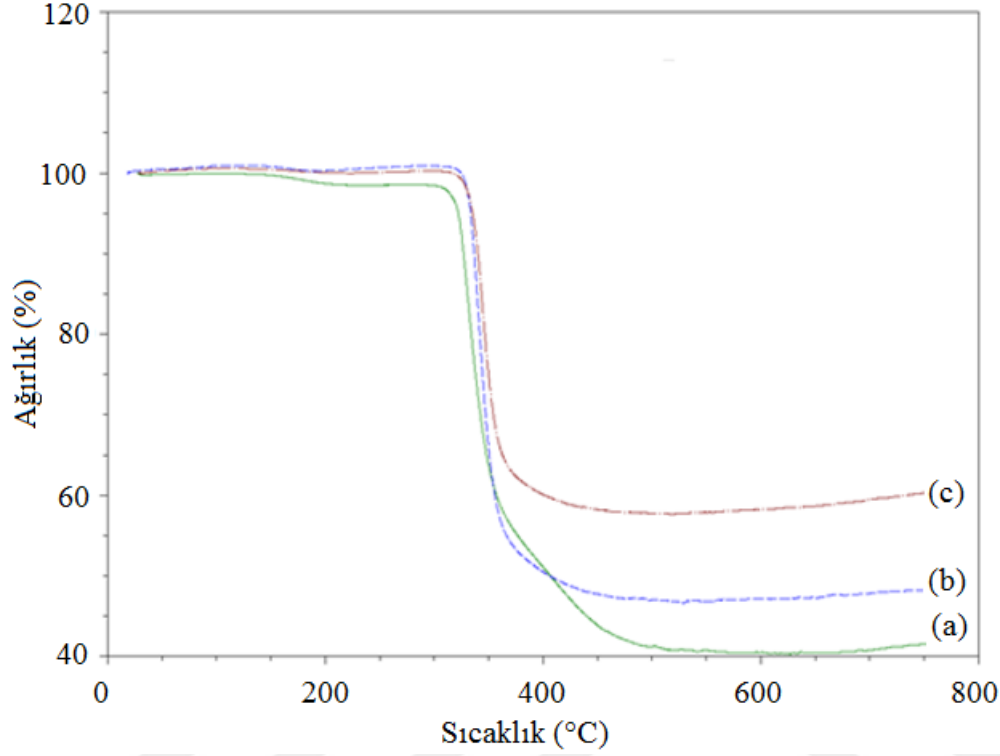
	100% PAN	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Siklizasyon sıcaklığı (T_c) (°C)	327,87	330,65	328,23
Entalpi değeri (ΔH) (J/g)	381,20	340,20	345,90

TGA analizi

DMSO ile üretilen %100 PAN ve AgNO₃ katkılı kompozit filamentlere ait TGA termogramları Şekil 3.42’de, %5 ağırlık kaybının olduğu bozunma sıcaklıkları Çizelge 3.43’te verilmiştir.

AgNO₃ ilavesi ile %5 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri artmıştır. 300 ile 375 °C aralığında PAN, PAN/%1AgNO₃-R ve PAN/%3AgNO₃-R filamentleri için sırası ile % 60, 55 ve 40’a tekabül eden oldukça yoğun ağırlık kayıpları, PAN yapısındaki nitril gruplarının oligomerleşmesi ile ilgilidir (Moafi ve diğ, 2011). Ayrıca, 750 °C’de oluşan ağırlık kaybının kompozit filamentlerde daha az olduğu ve artan AgNO₃ katkısı ile azaldığı görülmektedir. Lif yapısında bulunan nanopartiküller ile PAN makromolekülleri arasındaki etkileşimlerin termal stabiliteyi arttırmış olabileceği düşünülmektedir (Choudhury ve diğ, 2010). Termal iletkenlikleri yüksek olan katkı malzemeleri, kompozit yapı içerisinde ısı iletimini kolaylaştırarak kompozitlerin

termal bozunmalarının daha yavaş gerçekleşmesini sağlarlar (Su ve diğ, 2011). AgNP varlığı ile ısı iletiminin kolaylaşmasını sağlamış ve bu nedenle termal stabilite artmış olabilir.



Şekil 3.42 : DMSO ile üretilen (a) %100 PAN ve (b) PAN/%1AgNO₃-R, (c) PAN-%3AgNO₃-R kompozit filamentlere ait TGA termogramları.

Çizelge 3.43 : DMSO ile üretilen %100 PAN ve AgNO₃ içeren kompozit filamentlere ait %5 ağırlık kaybının oluştuğu termal bozunma sıcaklıkları.

	%100 PAN	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
Termal bozunma sıcaklıkları (°C)	296,31	323,62	328,69
(%5 ağırlık kaybı)			

Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Ag salım davranışı, AgNP içerikli antibakteriyel materyaller için önemli bir parametredir. 0,1 ppb üzerindeki sürekli salımın, bakteri üremesini durdurduğu belirtilmektedir (Sichani ve diğ, 2010; Xu ve diğ, 2006). Ag konsantrasyonu, nanopartiküllerin boyutları, kompozit yapının morfolojisi, kompozit yapıda suyun nüfuz etmesi, çapraz bağların oluşması, kristalinitenin değişmesi gibi yapısal farklılıkların oluşması gümüş salım davranışını etkileyen faktörlerdir (Kumar ve diğ, 2005; Kumar ve Münstedt, 2005a,b,c; Kumar ve Münstedt, 2006; Damm ve diğ, 2008; Damm ve Münstedt, 2009).

%1 ve %3 AgNO₃ katkısı ile üretilip, kimyasal indirgemeye maruz bırakılan kompozit filamentlerin 11 gün boyunca, 1., 4., 7. Ve 11. günlerde ölçüm alınarak takip edilen gümüş salım miktarları Çizelge 3.44'te verilmiştir.

Çizelge 3.44 : DMSO ile üretilen PAN/%1AgNO₃-R ve PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentlerin gümüş salımı profilleri (ppb).

Ölçüm zamanı	Gümüş salımı miktarı (ppb)	
	PAN/%1AgNO ₃ -R	PAN/%3AgNO ₃ -R
1. gün	31	113
4. gün	41	184
7. gün	60	202
11. gün	91	274

Gümüş salımı, kompozit filamentlerin saf su içine daldırıldığı ilk gün başlamış ve testin devam ettiği 11 gün süresince devam etmiştir. 11 gün sonundaki kümülatif gümüş salım değerleri incelendiği zaman, PAN/%3AgNO₃-R kompozit filamentler daha fazla gümüş salımı göstermişlerdir. Filament yüzeyine yerleşen küçük partiküllerin, filamentler suya daldırıldıkları anda kolaylıkla suya geçebilecekleri düşünülmektedir.

Testin devam ettiği 11 gün süresince, ölçülen günlük gümüş salımı değerlerinin, 0,01 ppb'den yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısı ile kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlik göstermeleri beklenmektedir. Kümülatif değerler incelendiği zaman, kompozit filament yapısındaki gümüş konsantrasyonu ve daldırma süresi ile doğru orantılı olarak değişim gösterdikleri görülmektedir. Gümüş salımı hızları ve kümülatif gümüş salım miktarları, kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlik için yeterli düzeyde gümüş salımı yaptıklarını göstermiştir.

Antibakteriyel etkinlik

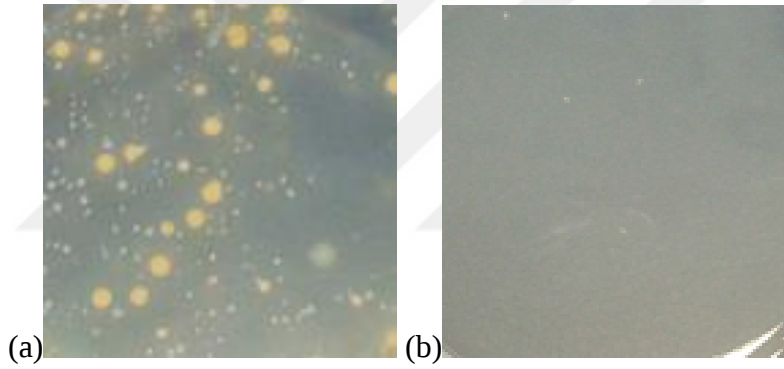
FTTS-FA-002 standardına göre, %99 ya da üzerinde antibakteriyel etkinlik gösteren ürünler antibakteriyel ürünler olarak adlandırılabilirler. %100 PAN antibakteriyel değilken (Song ve diğ, 2013), nanopartiküllerin çoğu, geniş yüzey alanlarından dolayı antibakteriyel etkiye sahip olabilirler (Boomi ve diğ, 2014). Ag, antibakteriyel etkinliğe sahiptir ve polimerlerin yapısına eklendiği zaman, polimere antibakteriyel özellik kazandırır (Rujitanaroj ve diğ, 2010; Sichani ve diğ, 2010; Shi ve diğ, 2011; Mahapatra ve diğ, 2012).

Bu çalışmada %1 ve % 3 AgNO_3 ilavesi ile üretilip, kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri ölçülmüştür. ASTM D2149-10'a göre belirlenen antibakteriyel etkinlik değerleri Çizelge 3.45'te, 24 saat sonundaki inokulum karşılaştırmaları Şekil 3.43'te görülmektedir.

Çizelge 3.45 : DMSO ile üretilen PAN/%1 AgNO_3 -R ve PAN/%3 AgNO_3 -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri (24 saat).

	PAN/%1 AgNO_3 -R	PAN/%3 AgNO_3 -R
Antibakteriyel etkinlik (%)	99,995	99,99

%1 ve %3 AgNO_3 eklenerek üretilen ve kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan kompozit filamentler *S. Aureus*'a karşı %99'dan fazla antibakteriyel etkinlik göstermişlerdir ve FTTS-FA-002 standardına 'antibakteriyel' ürün olarak adlandırılabilirler.



Şekil 3.43 : DMSO ile üretilen (a)100% PAN ve (b) PAN/3% AgNO_3 -R kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları (24 saat sonunda).

3.2.4 PAN/PANI/AgNP filament üretimi ve analizi

3.2.4.1 Malzeme

Lif üretiminde PAN elyafı (Dralon L900 Parlak 3,3 dtex), PANI (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), CSA, AgNO_3 (Alfa Aesar Premion, 10858), MWCNT (www.cheaptubes.com, fonksiyonelleştirilmemiş, çap: 10-20 nm, boy: 10-30 μm), ve DMSO kullanılırken, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi, koagülasyon banyolarında DMSO ve saf su kullanıldı. PANI çözeltileri Sartorius Stedim filtreleri (No.389) ile süzülerek PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı.

3.2.4.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

PAN'e göre ağırlıkça %3 PANI ve PANI:CSA molar oran=1:2 olacak şekilde CSA eklenerek PANI.CSA/DMSO çözeltisi hazırlandı ve manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Hazırlanan PANI çözeltisi, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. Gerekli miktarlarda AgNO₃ (%1 ve %3) eklenerek, 15 dakika ultrasonik uç ile ve 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Hazırlanan dispersiyona %19 PAN ilave edilerek, 40 °C, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı. Referans olarak %19'luk PAN/DMSO çözeltisinden %100 PAN filament üretildi.

Lif çekimi

Filamentler, şematik resmi Şekil 3.29'da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak üretildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs..) ile çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMSO:saf su ile doldurularak 40 °C sıcaklığa, 2. tekne 20:80 DMSO: saf su ile doldurularak, 60 °C sıcaklığa, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C sıcaklığa ısıtıldı. Çözeltinin akış hızı 1 ml/sa olarak ayarlanırken, 3 çift godet silindirinin hızları sırası ile 10, 20, ve 20 d/dk olarak ayarlanarak, 2 çekimle kompozit PAN/AgNO₃ lifleri üretildi. Üretilen filamentlerin numarası yaklaşık 20 tex olarak ölçülmüştür.

Kimyasal indirgeme

Kompozit filamentler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi sağlandı. 2 kez 100 ml'lik saf su ile yıkandıktan sonra ortam şartlarında sabit tartıma gelene dek kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). İndirgeme işlemine tabi tutulan filamentler, isimlerinin yanına eklenen 'R' ile belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir

numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve sonuçlar $\text{Ort.} \pm s$ şeklinde ilgili tablolarda sunuldu.

Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 mΩ-100 MΩ aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kıskaç ile yapıldı. Kıskaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.11'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, $\text{Ort.} \pm s$ olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.11)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kıskaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.2.4.3 Sonuçlar

Mekanik özellikler

PANI ve AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/AgNP filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Çizelge 3.46'da verilmiştir.

Çizelge 3.46 : PANI ve AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması %
PAN	8,12±0,97	4,47±1,39
PAN/%3 PANI	6,50±0,76	15,36±4,06
PAN/%1 AgNO ₃	10,99±2,97	13,21±5,41
PAN/%1 AgNO ₃ -R	16,52±2,93	18,93±4,02
PAN/%3 AgNO ₃	13,87±1,83	11,67±2,09
PAN/%3 AgNO ₃ -R	14,37±1,81	15,67±4,22
PAN/%3 PANI/%1 AgNO ₃	6,81±1,51	9,42±2,46
PAN/%3 PANI/%1 AgNO ₃ -R	8,93±3,24	9,65±2,64
PAN/%3 PANI/%3 AgNO ₃	7,58±0,29	11,25±1,26
PAN/%3 PANI/%3 AgNO ₃ -R	10,83±1,34	10,60±1,15

PANI ilavesi ile kopma mukavemetinde düşme görülürken, AgNO₃ ilavesi ve izleyen kimyasal indirgeme kopma mukavemetinin artmasını sağlamıştır. %3 PANI ve %1

AgNO₃ birlikte eklendiği zaman kopma mukavemeti azalırken, %3 PANI ve % 3 AgNO₃ eklendiğinde kopma mukavemeti artmış olup, %100 PAN'in kopma mukavemetinden daha yüksektir. AgNO₃ ilavesi ve uygulanan kimyasal indirgemenin mukavemeti arttırıcı etkisi AgNO₃, PANI ile birlikte elendiği zaman da görülmüştür. Tüm kompozit filamentlerin kopma uzaması değerleri %100 PAN filamentlerinden daha yüksektir ki, bu katkı malzemelerinin eklenmesi ile filament yapısında oluşabilecek boşluklara bağlanmaktadır.

Elektriksel iletkenlik

PANI ve AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.47'de verilmiştir.

Çizelge 3.47 : PANI ve AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/AgNP filamentlerin elektriksel iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
PAN	-
PAN/%3 PANI	$1,49 \times 10^{-4} \pm 1,81 \times 10^{-5}$
PAN/%1 AgNO ₃	$2,76 \times 10^{-6} \pm 4,06 \times 10^{-7}$
PAN/%1 AgNO ₃ -R	$5,71 \times 10^{-5} \pm 1,17 \times 10^{-5}$
PAN/%3 AgNO ₃	$9,88 \times 10^{-7} \pm 1,46 \times 10^{-7}$
PAN/%3 AgNO ₃ -R	$5,32 \times 10^{-5} \pm 1,22 \times 10^{-5}$
PAN/%3 PANI/%1 AgNO ₃	$1,05 \times 10^{-4} \pm 4,06 \times 10^{-6}$
PAN/%3 PANI/%1 AgNO ₃ -R	$1,54 \times 10^{-4} \pm 5,98 \times 10^{-6}$
PAN/%3 PANI/%3 AgNO ₃	$1,02 \times 10^{-4} \pm 4,35 \times 10^{-6}$
PAN/%3 PANI/%3 AgNO ₃ -R	$1,39 \times 10^{-4} \pm 1,09 \times 10^{-5}$

Poliakrilonitril, yalıtkan bir polimerdir. %3 PANI ilave edildiği zaman, kompozit filamentlerin iletkenlik değeri 10^{-4} S/cm olarak ölçülürken, AgNO₃ ilavesi ile 10^{-6} S/cm düzeyinde ölçülmüş, izleyen kimyasal indirgeme işlemi ile 10^{-5} S/cm düzeyine ulaşmıştır. PANI ve AgNO₃ birlikte eklendiği zaman elektriksel iletkenlik 10^{-4} S/cm düzeyinde ölçülmüş ve uygulanan kimyasal indirgeme işleminin elektriksel iletkenliği arttırıcı bir etkisi görülmemiştir (Çizelge 3.47). Kimyasal indirgeme ile elektriksel iletkenlikte olumsuz yönde bir değişiklik olmaması, nanolif yapısı içerisinde bulunan PANI'in, kimyasal indirgeme işleminden olumsuz şekilde etkilenmediğini göstermektedir ki; bu durum, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin düşük miktarda (hidrazinyum hidroksit: saf su = 1: 20) kullanılması ile ilgilidir.

3.2.5 PAN/PANI/CNT-NH₂ filament üretimi ve analizi

3.2.5.1 Malzeme

Lif üretiminde PAN elyafı (Dralon L900 Parlak 3,3 dtex), PANI (Sigma Aldrich, 530689, ortalama M_w : 65.000 g/mol), CSA, MWCNT (www.cheaptubes.com, fonksiyonelleştirilmemiş, çap: 10-20 nm, boy: 10-30 µm), ve DMSO kullanılırken, koagülasyon banyolarında DMSO ve saf su kullanıldı. MWCNT'ler Bölüm 3.1'de anlatıldığı şekilde NH₂ fonksiyonel grup bağlama işleminden sonra kullanıldı.

3.2.5.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

PAN'e göre ağırlıkça %3 PANI ve PANI:CSA molar oran=1:2 olacak şekilde CSA eklenerek PANI.CSA/DMSO çözeltisi hazırlandı ve manyetik karıştırıcıda 40°C, 300 d/dk hızda 2 gün karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Hazırlanan PANI çözeltisi, Stedim Sartorius selülozik filtre ile süzülerek, PANI'in çözünmeyen kısmı uzaklaştırıldı. Gerekli miktarlarda CNT-NH₂ (%1 ve %3) eklenerek, 15 dakika ultrasonik uç ile ve 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Hazırlanan dispersiyona %19 PAN ilave edilerek, 40 °C, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak PAN'in tamamen çözünmesi sağlandı. Referans olarak %19'luk PAN/DMSO çözeltisinden %100 PAN filament üretildi.

Lif çekimi

Filamentler, şematik resmi Şekil 3.29'da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak üretildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs..) ile çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMSO:saf su ile doldurularak 40 °C sıcaklığa, 2. tekne 20:80 DMSO: saf su ile doldurularak, 60 °C sıcaklığa, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C sıcaklığa ısıtıldı. Çözeltinin akış hızı 1 ml/sa olarak ayarlanırken, 3 çift godet silindirisinin hızları sırası ile 10, 20, ve 20 d/dk olarak ayarlanarak, 2 çekimle kompozit PAN/AgNO₃ lifleri üretildi. Üretilen filamentlerin numarası yaklaşık 20 tex olarak ölçülmüştür.

Karakterizasyon

Üretilen filamentlerin genel görünümünü görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve sonuçlar $\text{Ort.} \pm s$ şeklinde ilgili tablolarda sunuldu.

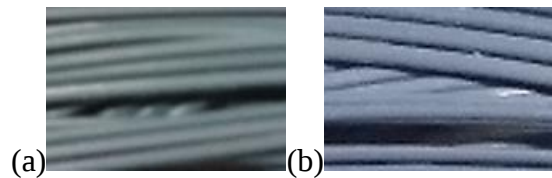
Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 m Ω -100 M Ω aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kıskaç ile yapıldı. Kıskaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.12'ye göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, $\text{Ort.} \pm s$ olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.12)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kıskaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.2.5.3 Sonuçlar

PANI ve CNT-NH₂ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/CNT-NH₂ filamentlerin fotoğrafları Şekil 3.44'te görülmektedir. PANI ilave edildiğinde yeşil renk alan filamentlerin CNT katkısı ile renklerinin koyulaştığı görülmüştür.



Şekil 3.44 : (a) PAN/%3PANI/%1CNT-NH₂, (b) PAN/%3PANI/%3CNT-NH₂ kompozit filamentlerin fotoğrafları.

Mekanik özellikler

PANI ve CNT-NH₂ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Çizelge 3.48’de verilmiştir.

Çizelge 3.48 : DMSO ile üretilen PANI ve CNT-NH₂ katkılı kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması %
PAN	8,12±0,97	4,47±1,39
PAN/%3 PANI	6,50±0,76	15,36±4,06
PAN/%1 CNT-NH ₂	5,73±0,83	20,56±4,37
PAN/%3 CNT-NH ₂	6,95±1,45	12,50±4,24
PAN/%3 PANI/%1 CNT-NH ₂	11,28±0,37	22,83±2,07
PAN/%3 PANI/%3 CNT-NH ₂	11,70±2,31	13,88±0,86

Belli bir katkı oranında, lif yapısına eklenen CNT’lerin mekanik özellikleri iyileştirdiği raporlanmıştır (Wang ve diğ, 2013; Hou ve diğ, 2005). % 3 PANI, %1 ve %3 CNT-NH₂ ilave edildiğinde mukavemet değerlerinde düşme görülürken, %3 PANI ve CNT-NH₂ birlikte eklendiği zaman kopma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Çözeltilerin hazırlanması sırasında öncelikle PANI çözeltisi hazırlanmış, sonrasında CNT-NH₂ eklenerek ultrasonik uç ve banyo ile homojenize edilmiş ve PAN eklenerek manyetik karıştırıcıda çözünmesi sağlanmıştır. PAN konsantrasyonunun yüksek olması nedeni ile mevcut imkanlar ile katkı maddelerinin çok iyi bir şekilde dağılmalarını sağlamak mümkün olmamıştır. PANI ve CNT birlikte eklendikleri zaman, CNT’lerin fonksiyonel gruplar üzerinden PANI ile kimyasal etkileşimleri sayesinde daha iyi dağılmış olabilecekleri ve bu sayede daha iyi mukavemet sergiledikleri düşünülmektedir. Kompozit lifler, daha yüksek kopma uzaması göstermişlerdir. Bu durumun, PANI ve CNT ilavesi ile lif yapısında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Artan katkı malzemesi oranı ile kopma uzaması değerleri bir miktar azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik

PANI ve CNT-NH₂ katkısı ile üretilen kompozit filamentlerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.49’da verilmiştir.

Poliakrilonitril, yalıtkan bir polimerdir. %3 PANI ilave edildiği zaman, kompozit filamentlerin iletkenlik değeri 10⁻⁴ S/cm olarak ölçülürken, % 1 ve 3 oranında CNT ilavesi 10⁻⁴ S/cm düzeyinde elektriksel iletkenlik sağlamıştır.

Çizelge 3.49 : PANI ve CNT-NH₂ katkısı ile üretilen kompozit PAN/PANI/CNT-NH₂ filamentlerin iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
PAN	-
PAN/%3 PANI	$1,49 \times 10^{-4} \pm 1,81 \times 10^{-5}$
PAN/%1 CNT-NH ₂	$1,08 \times 10^{-4} \pm 1,84 \times 10^{-5}$
PAN/%3 CNT-NH ₂	$1,20 \times 10^{-4} \pm 1,63 \times 10^{-5}$
PAN/%3 PANI/%1 CNT-NH ₂	$1,19 \times 10^{-4} \pm 1,53 \times 10^{-5}$
PAN/%3 PANI/%3 CNT-NH ₂	$1,37 \times 10^{-4} \pm 1,46 \times 10^{-5}$

3.2.6 PAN/CNT-NH₂/AgNP filament üretimi ve analizi

3.2.6.1 Malzeme

Lif üretiminde, PAN elyafı (Dralon L900 Parlak 3,3 dtex), MWCNT (www.cheaptubes.com, fonksiyonelleştirilmemiş, çap: 10-20 nm, boy: 10-30 µm), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858), ve DMSO kullanılırken, kimyasal indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksitin saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi, koagülasyon banyolarında DMSO ve saf su kullanıldı. MWCNT'ler Bölüm 3.1'de anlatıldığı şekilde NH₂ fonksiyonel grup bağlama işleminden sonra kullanıldı.

3.2.6.2 Metot

Lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

100 g DMSO içerisine gerekli miktarda CNT-NH₂ ve AgNO₃ eklenerek 15 dakika ultrasonik uç, 45 dakika ultrasonik banyo ile homojenize edildi. % 19 oranında PAN yavaş yavaş eklenip 60 °C'de karıştırılarak çözünmeye bırakıldı.

Lif çekimi

Filamentler, şematik resmi Şekil 3.29'da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak üretildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs..) ile çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMSO:saf su ile doldurularak 40 °C sıcaklığa, 2. tekne 20:80 DMSO: saf su ile doldurularak, 60 °C sıcaklığa, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C sıcaklığa ısıtıldı. Çözeltinin akış hızı 1 ml/sa olarak ayarlanırken, 3 çift godet silindirisinin hızları sırası ile 10, 20, ve 20 d/dk olarak ayarlanarak, 2 çekimle kompozit filamentler üretildi. Üretilen filamentlerin numarası yaklaşık 20 tex olarak ölçülmüştür.

Kimyasal indirgeme

Kompozit filamentler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi sağlandı. 2 kez 100 ml'lik saf su ile yıkandıktan sonra ortam şartlarında sabit tartıma gelene dek kurutuldular (Wang ve diğ, 2005). İndirgeme işlemine tabi tutulan filamentler, isimlerinin yanına eklenen 'R' ile belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Üretilen filamentlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve sonuçlar Ort.±s şeklinde ilgili tablolarda sunuldu.

Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 mΩ-100 MΩ aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kıskaç ile yapıldı. Kıskaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.13'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.13)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kıskaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

3.2.6.3 Sonuçlar

CNT-NH₂ ve AgNO₃ katkısı ile üretilen ve kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulan kompozit PAN/CNT-NH₂/AgNP filamentlerin fotoğrafı Şekil 3.45'te görülmektedir.



Şekil 3.45 : PAN/%1CNT-NH₂/AgNO₃-R kompozit filamentin fotoğrafı.

Mekanik özellikler

Belli bir katkı oranında, lif yapısına ayrı ayrı eklenen CNT ve Ag'ün mekanik özellikleri iyileştirdiği raporlanmıştır (Wang ve diğ, 2013; Hou ve diğ, 2005; Francis ve diğ, 2010). Bu çalışmada, CNT-NH₂ ve AgNO₃ birlikte kullanılmış ve elde edilen kompozit liflere kimyasal indirgeme işlemi uygulanmıştır.

CNT-NH₂ ve AgNO₃ katkısı ile üretilen kompozit PAN/CNT-NH₂/AgNP filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Çizelge 3.50'de verilmiştir.

Çizelge 3.50 : DMSO ile üretilen PAN/CNT-NH₂/AgNP kompozit filamentlerin indirgeme öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması %
%100 PAN	8,12±0,97	4,47±1,39
PAN/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃	8,04±2,12	12,62±3,19
PAN/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	8,46±2,36	16,99±2,81
PAN/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃	12,75±3,23	18,29±4,02
PAN/%1CNT-NH ₂ /AgNO ₃ -R	14,11±1,88	14,52±3,02

CNT-NH₂ ve AgNO₃ ilavesi ile filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması artmıştır. Sadece CNT-NH₂ eklendiğinde, kopma mukavemeti değerleri düşerken, AgNO₃ ile birlikte eklendiği zaman kopma mukavemetinde artış görülmüştür. AgNO₃ oranındaki artış ile kopma mukavemeti daha da yükselmiştir. Bunun sebebi, PAN yapısındaki nitril grupları ile koordinasyon bağları yapan metalik gümüşün kuvvetlendirici etkisi olabilir. Kimyasal indirgeme işleminin de mukavemeti arttırıcı etkisi olmuştur. Yaş işlem neticesinde, yapının daha kompakt hale gelmesi, bu artışın kaynağı olabilir. Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bunun da yine yapıdaki boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elektriksel iletkenlik

DMSO ile üretilen PAN/CNT-NH₂/AgNP kompozit filamentlerin indirgeme öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri Çizelge 3.51'de verilmiştir.

Çizelge 3.51 : DMSO ile üretilen PAN/CNT-NH₂/AgNP kompozit filamentlerin indirgeme öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleri.

Numune	İletkenlik S/cm
%100 PAN	-
PAN/%1CNT-NH ₂ / %1AgNO ₃	$4,81 \times 10^{-5} \pm 1,10 \times 10^{-5}$
PAN/%1CNT-NH ₂ / %1AgNO ₃ -R	$5,34 \times 10^{-5} \pm 1,42 \times 10^{-5}$
PAN/%1CNT-NH ₂ / %3AgNO ₃	$1,01 \times 10^{-4} \pm 9,36 \times 10^{-6}$
PAN/%1CNT-NH ₂ / %3AgNO ₃ -R	$1,34 \times 10^{-4} \pm 1,50 \times 10^{-5}$

Literatüre göre %100 PAN iletkenlik değeri 10⁻¹²S/cm düzeyindedir (Almuhammed ve diğ, 2012). İletken katkı malzemelerinin yapıya katılması ile iletkenlik gelişmiştir. %1 CNT-NH₂ ve %1 AgNO₃ birlikte eklendiği zaman üretilen kompozit filamentlerin iletkenlikleri 10⁻⁵ S/cm düzeyinde ölçülmüştür. Gümüş nitrat katkısının %1’den %3’e çıkarılması ile iletkenlikte 10 kat artış gözlenirken, indirgeme işleminin iletkenliği arttırıcı bir etkisi görülmemiştir.

3.3 TiO₂ ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi

Nanolif membranlar, hafiflikleri, gözeneklilikleri, geçirgenliklerinin yüksek ve yüzey alanların büyük oluşu, kolay fonksiyonelleştirilebilir olmaları gibi avantajlarından ötürü özellikle filtrasyon uygulamaları için uygun bir materyaldir (Barhate ve Ramakrishna, 2007). TiO₂ ve Ag nanolif membranların fonksiyonelleştirilmesinde yoğun olarak kullanılmakta olan nanopartiküllerdir (Lala ve diğ, 2007; De Vrieze ve diğ, 2011; Su ve diğ, 2013; Daels ve diğ, 2014; Chaudhary ve diğ, 2014). TiO₂ nanopartiküller, ultraviyole ışık altında organik kirlilikleri degrade edebiliyor olmaları nedeni ile yoğun ilgi görmektedirler (Su ve diğ, 2013; Li ve diğ, 2013). Atık su arıtmasında toz formunda kullanıldıkları zaman, nanopartiküller ile atık maddeler arasında direk temas gerçekleşeceği için, fotodegradasyon etkinliğinin yüksek olması beklenir ancak, arıtma işleminin ardından, TiO₂ nanopartiküllerinin sudan ayrılması gerekecektir ki, bu zaman alan, maliyetli bir işlemdir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, TiO₂ nanopartiküllerin nanolif yapısına eklenmesi ile üretilen nanokompozit membranların atık su arıtma işlemlerinde kullanılması önemli avantajlar sağlamaktadır (Liang ve diğ, 2014; Yu, 2003).

Su ve atık su arıtmasında kullanılan filtrelerde, bakteri, küf, ve mantar oluşumuna bağlı kirlenmeler, filtrelerin etkinliğini olumsuz etkileyen önemli bir problemdir ve filtrelerin sık sık temizlenmesini gerektirmektedir. Gerekli olan temizlik işlemleri,

zaman alan, filtrenin ömrünü azaltan, maliyetleri arttıran ve atık su oluşumuna sebep olan işlemlerdir (Lala ve diğ, 2007). Çözüm olarak antibakteriyel özelliğe sahip filtreler önerilmektedir. Gümüş nanopartiküller eklenerek üretilen antibakteriyel özelliğe sahip, poliamid (De Vrieze ve diğ, 2011), poliakrilonitril (Demirsoy ve diğ, 2016; Ucar ve diğ, 2015b), polimetilmetakrilat (Kong ve Jang, 2008), poliüretan (Sheikh ve diğ, 2009) nanolif membranlar filtrasyon uygulamaları için önerilmektedir.

Bu bölümde, TiO_2 ve Ag nanopartiküllerin nanolif yapısına birlikte eklenmesi ile nanokompozit yapılı, fotodegradasyon etkinliği gösteren ve antibakteriyellik özelliklerine sahip, multifonksiyonel nanolif membranlar üretilmiştir. Çalışma iki aşamalı gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada sadece TiO_2 nanopartikül katkısı ile nanokompozit nanolifler üretilmiş, ikinci aşamada TiO_2 ve Ag nanopartiküller birlikte eklenmiştir. Üretilen nanokompozit nanolif membranlar morfoloji, mekanik özellikler, iletkenlik, fotodegradasyon etkinliği ve antibakteriyellik açısından test edilerek değerlendirilmiştir.

3.3.1 PAN/ TiO_2 nanolif üretimi ve analizi

3.3.1.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanmasında, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000g/mol), TiO_2 (Sigma Aldrich, 634662, nanopowder<100nm, rutil ve anataz karışımı), dimetilformamid (DMF) kullanıldı. Nanoliflerin fotodegradasyon etkinliği metilen mavisinin (MB) (Sigma Aldrich, 66720) saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi ile değerlendirildi.

3.3.1.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Referans numune üretimi için ağırlıkça %7'lik PAN/DMF çözeltisi hazırlandı. Bunun için, 18,6 gram DMF içerisine 1,4 g PAN eklenerek, 40°C, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Kompozit nanoweb üretimi için çözeltiler hazırlanırken; DMF içerisine PAN ağırlığına oranla % 1, 3, 5, 7 ve 10 oranlarında TiO_2 eklenerek 10 dakika ultrasonik uç ile ardından 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Hazırlanan dispersiyona ağırlıkça %7 olacak şekilde (1,4 g) PAN eklendi ve 40 °C, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Elektroeğirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

Karakterizasyon

Cressington Sputter Coater 108 Auto ile 0,01 mbar'lık vakum uygulanıp Argon bombardımanı ile altın (Au) plakadan atomlar kopartılarak 20 sn süre ile Au kaplama yapıldıktan sonra, EVO MA 10 SEM ile farklı büyütmelede nanoweb görüntüleri alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

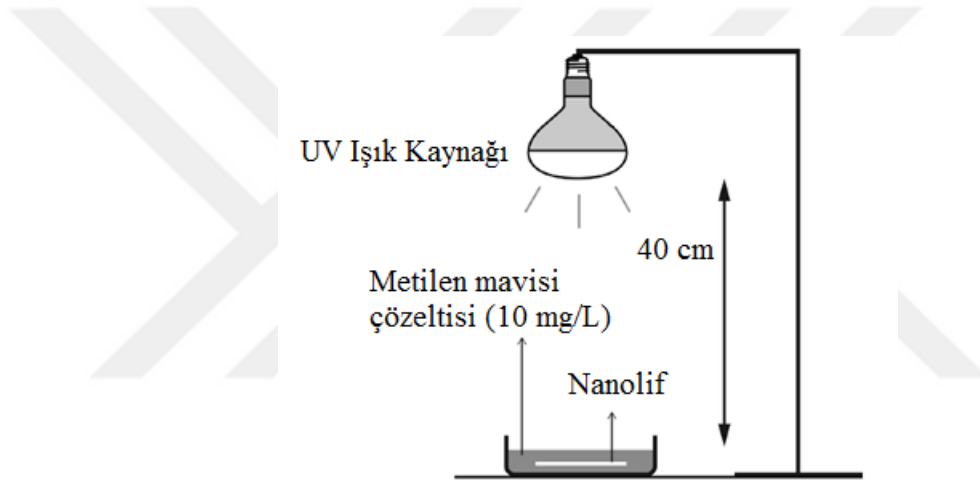
Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.14'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.14)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in problar arasında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

Fotodegradasyon etkinliğinin belirlenmesinde UV-görünür ışık spektroskopisi kullanıldı. Belli bir konsantrasyonda hazırlanan metilen mavisi çözeltisine TiO₂ katkılı nanoweb daldırılıp, UV ışık kaynağına belli bir süre maruz bırakılarak

konsantrasyonda meydana gelen değişim UV-PharmaSpec 1700 UV-Vis spektrofotometre ile 200-800 nm aralığında tarama yapılarak belirlendi. Fotodegradasyon etkinliğinin değerlendirilmesinde 665 nm'deki bandın şiddetindeki değişim esas alındı. Metilen mavisi çözeltisinin absorbans değeri ile içerisinde nanoweb bulunan ve UV ışığa maruz bırakılan çözeltinin 665 nm'deki absorbans değeri arasındaki fark (degrade olan metilen mavisi miktarı), metilen mavisinin 665 nm'deki absorbans değerine oranlanarak nanolif membranlar için fotodegradasyon etkinliği yüzdesi hesaplandı. Deney düzeneği Şekil 3.46'da görölmektedir. Işık kaynağı olarak Sylvania mavi-siyah (2 adet, 18 Watt) ve Osram (300 Watt) olmak üzere iki farklı ışık kaynağı kullanıldı. Işık kaynağının çözeltiye olan uzaklığı 20 ve 40 cm olarak değiştirildi.



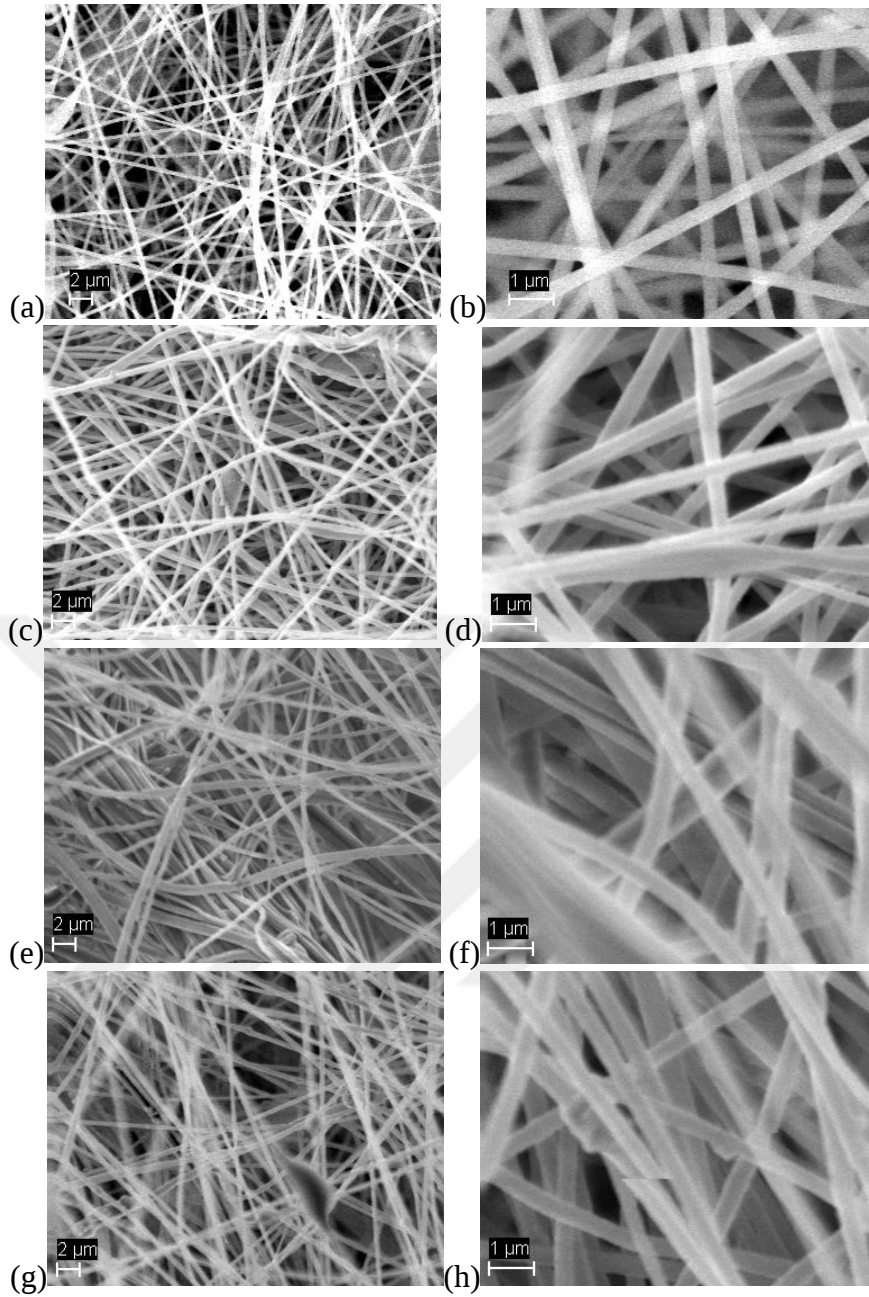
Şekil 3.46 : Fotodegradasyon deney düzeneği.

3.3.1.3 Sonuçlar

Morfoloji

%100 PAN ve %1, 3, ve 10 TiO₂ katkılı nanoweblerin 2500 ve 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.47'de, ortalama çap değerleri izelge 3.52'de görölmektedir.

%7'lik PAN/DMF çözeltisinden çekilen %100 PAN nanoweblerde bazı boncuk oluşumları gözlenirken, belli bir TiO₂ ilavesi ile yapının biraz daha düzgünleştiği ve boncukların kaybolduğu görölmüştür. Katkı oranını %10 olduğunda, lif yapısında bir miktar bozulma meydana gelmiş, bazı topakların lif yapısından dışarı doğru çıkıntılar yaparak belirginleştiği görölmüştür. Artan katkı oranı ile birlikte, artan madde miktarı ve konsantrasyona bağlı olarak lif çapı artmıştır.



Şekil 3.47 : %100PAN ve kompozit nanoweberlerin SEM görüntüleri: (a)%100 PAN-2.5kX, (b) %100 PAN-10kX; (c)PAN/%1TiO₂-2.5kX, (d)PAN/%1TiO₂-10kX (e)PAN/%3TiO₂-2.5kX, (f)PAN/%3TiO₂-10kX; (g) PAN/%10TiO₂-2.5kX, (h) PAN/%10TiO₂-10kX.

Çizelge 3.52 : %100 PAN ve TiO₂ katkılı kompozit nanoliflerin ortalama çap değerleri.

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
%100 PAN	312,67±35,46
PAN/ %1TiO ₂	389,62±57,33
PAN/ %3 TiO ₂	484,51±99,33
PAN/ %10 TiO ₂	493,31±118,25

Mekanik özellikler

Belli bir katkı oranında, nanolif yapısına eklenen nanopartiküllerin sağladıkları dolgu etkisi (filler effect) ile mekanik özellikleri iyileştirdiği raporlanmıştır. Bu çalışmada, nanoweb yapısına TiO₂ eklenmiş ve farklı oranlarda TiO₂ içeren nanoweblerin mekanik özellikleri ölçülerek, Çizelge 3.53'te verilmiştir.

Çizelge 3.53 : TiO₂ katkılı kompozit nanoweblerin mekanik özellikleri.

Numune	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
%100 PAN	1,56±0,23	17,24±2,41	12,64±1,77
PAN%1TiO ₂	2,11±0,33	9,00±2,09	12,32±3,50
PAN%3 TiO ₂	1,85±0,31	9,75±2,89	10,14±2,21
PAN%5 TiO ₂	1,28±0,33	6,30±1,53	8,78±2,60
PAN%7 TiO ₂	1,55±0,29	13,73±0,97	14,71±4,13
PAN%10 TiO ₂	1,45±0,25	13,81±1,64	9,59±1,56

En yüksek mukavemet değeri, % 1 oranında TiO₂ içeren nanolif membranlarda gözlenmiştir. Katkı oranının artması ile birlikte kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun, mukavemet testi esnasında stres noktası olarak davranan topaklanmadan ve topaklar etrafında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. % 7 TiO₂ katkısı ile üretilen nanoweb'in kopma mukavemeti %100 PAN nanoweb'in kopma mukavemeti ile aynı düzeydedir.

TiO₂ katkısı ile kopma uzamasında düşüş görülmektedir. Artan katkı oranı ile birlikte kopma uzamasındaki artış, filler etkisinin azaldığını ve TiO₂'nin artması ile birlikte yapıdaki boşlukların arttığını düşündürmektedir.

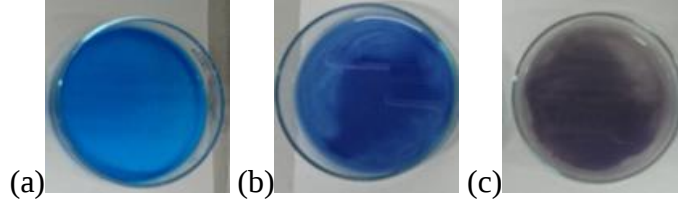
İletkenlik

Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) iki prob 4 nokta sistemi ile yapılan ölçümlerde iletkenlik ölçülememiştir.

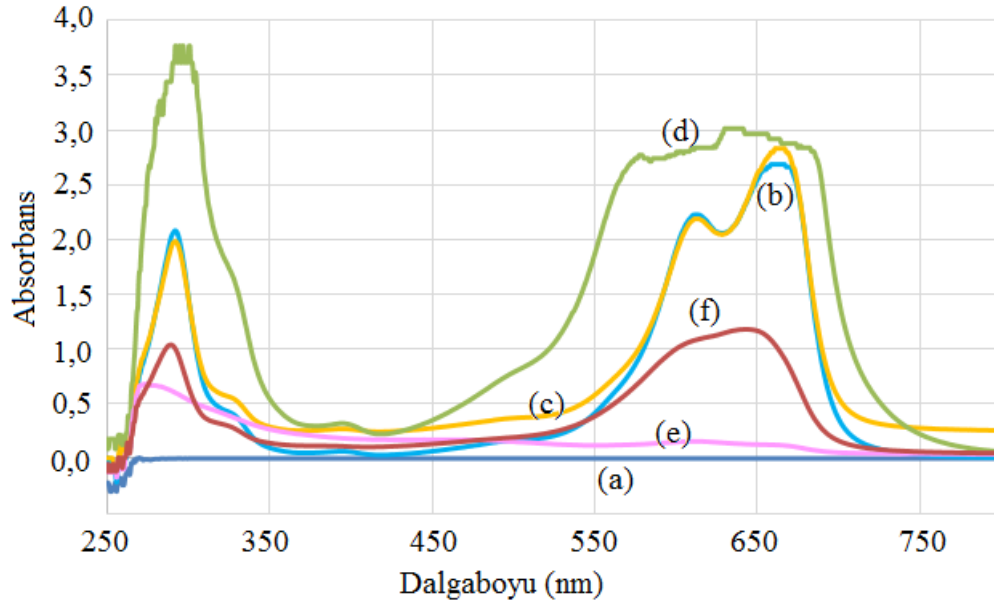
Fotodegradasyon etkinliği

Sylvania mavi-siyah (2 adet, 18 Watt) ve Osram (300 Watt) ışık kaynakları ile fotodegradasyon etkinliği ölçümleri yapılmıştır. Işık kaynaklarının fotodegradasyon etkinliğini gözlemlemeye yönelik olarak, 200 ml saf suya 0,05 g MB eklenerek MB çözeltisi hazırlanmış, bu çözeltiye de 0,08 g TiO₂ eklenerek 10 dk ultrasonik uç uygulaması ile disperse edildikten sonra UV ışık kaynaklarına maruz bırakılmıştır. Sylvania ve Osram ışık kaynaklarına 45 dk maruz bırakılan TiO₂ nanopartikül içeren çözeltilerdeki değişim Şekil 3.48'de; UV-görünür ışık spektroskopisi ölçümünden elde

edilen spektrumlar, saf su, referans MB çözeltisi, 45 dk boyunca Sylvania ve Osram ışık kaynaklarına maruz bırakılan TiO_2 içermeyen MB çözeltileri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.49’da verilmiştir. Sylvania ışık kaynağı ile fotodegradasyon etkinliği gözlenmemiş, Osram ile belirgin etkinlik gözlemlendiğinden fotodegradasyon deneylerine Osram ışık kaynağı ile devam edilmiştir.



Şekil 3.48 : (a) Referans metilen mavisi çözeltisi; (b) TiO_2 katkılı 45 dk Sylvania ışık kaynağına maruz bırakılan çözelti; (c) TiO_2 katkılı 45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan çözelti.

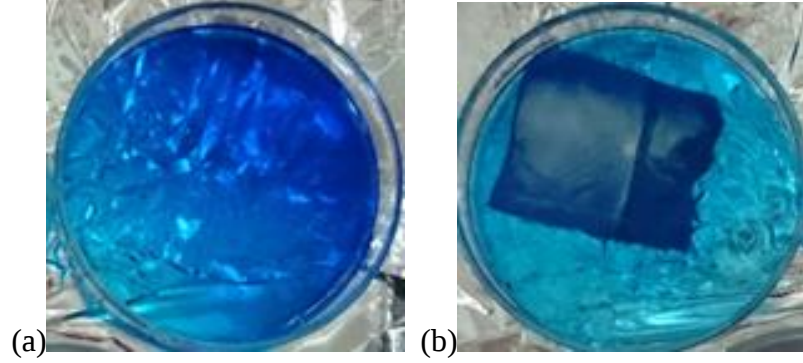


Şekil 3.49 : (a)saf su; (b) MB çözeltisi; (c)MB/ TiO_2 çözeltisi; (d)45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan MB çözeltisi; (e)45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan MB/ TiO_2 çözeltisi; (f) 45 dk Sylvania ışık kaynağına maruz bırakılan MB/ TiO_2 çözeltisi.

Sylvania ışık kaynağı ile fotodegradasyon etkinliği gözlenmemiş, Osram ile belirgin etkinlik gözlemlendiğinden fotodegradasyon deneylerine Osram ışık kaynağı ile devam edilmiştir.

%10 TiO_2 katkılı PAN nanoweb'in fotodegradasyon etkisi gösterip göstermeyeceği benzer şekilde MB çözeltisi içerisine 4 x 4 cm boyutuna sahip kompozit nanoweb daldırılıp 45 dk bekletilerek araştırılmıştır. Renk değişimleri Şekil 3.50’de

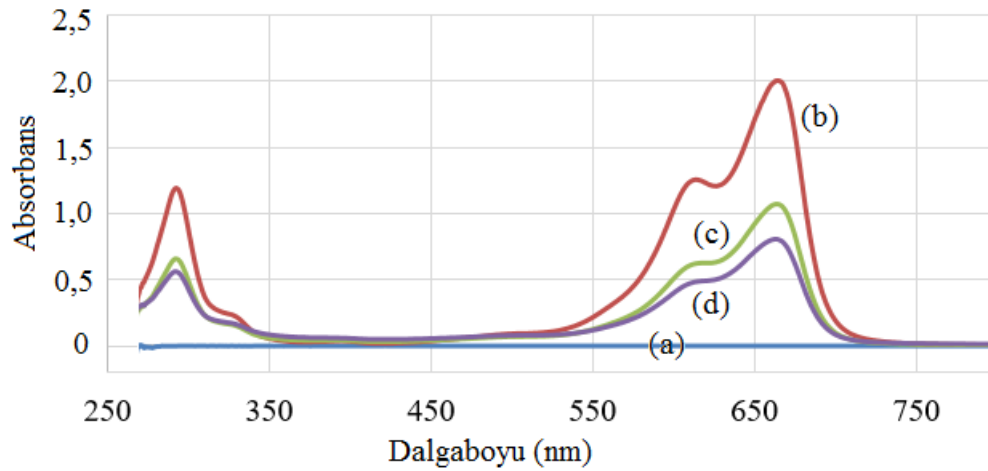
görülmektedir. İçerisine TiO_2 katkılı nanolif membran daldırılıp, 45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan çözeltinin renginin açılması metilen mavisinin çözelti içerisindeki konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.50 : TiO_2 içeren kompozit nanoweb'in fotodegradasyon etkinliğinin araştırılması: 45 dk Osram ışık kaynağına maruz bırakılan (a) Referans MB çözeltisi; (b) PAN/%10 TiO_2 nanoweb içeren MB çözeltisi.

Işık kaynağının çözeltiye olan mesafesinin fotodegradasyon etkinliği üzerine etkisinin incelenmesine yönelik, içerisine PAN/%10 TiO_2 nanolif membranı daldırılan MB çözeltisine, 20 cm ve 40 cm mesafeden 45 dk boyunca Osram ışık kaynağı ile UV ışık uygulanmıştır. PAN/%10 TiO_2 nanolif membran içeren çözeltilerden ışık kaynağının 20 cm ve 40 cm uzaklığa konması ile elde edilen UV-görünür ışık spektrumları, saf su ve MB çözeltisinin UV-görünür ışık spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.51'de, tüm çözeltilere ait 665 nm ve 290 nm'deki absorbans değerleri ve metilen mavisinin konsantrasyonundaki azalma miktarı (%) Çizelge 3.54'te verilmiştir.

Şekil 3.51 ve Çizelge 3.54'ten görüldüğü üzere, ışık kaynağının 40 cm mesafeden 20 cm mesafeye yaklaştırılması, fotodegradasyon etkinliğini arttırmaktadır. Referans çözeltisinin 665 nm'deki absorbans değeri 2,01 ölçülürken, ışık kaynağı 40 cm uzaklığa konulduğu zaman, PAN/%10 TiO_2 nanoweb içeren çözeltinin 45 dk ışığa maruz bırakılması sonucu 665 nm'de ölçülen absorbans değeri 1,07; 20 cm uzaklığa konulduğu zaman 665 nm'de ölçülen absorbans değeri 0,80 ölçülmüştür. Absorbans değerindeki bu azalma metilen mavisinin bozunmuş olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışma, TiO_2 katkılı nanoweblerin fotodegradasyon etkinliğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.51 : Farklı mesafelerden (20 cm ve 40 cm) uygulanan ışık ile elde edilen fotodegradasyon etkilerinin karşılaştırılması: (a)saf su; (b) referans MB çözeltisi; (c) Işık kaynağı-çözelti mesafesi: 40cm; (d) Işık kaynağı-çözelti mesafesi: 20 cm.

Çizelge 3.54 : UV-Görünür ışık ölçümleri ve mesafenin fotodegradasyona etkisinin karşılaştırılması.

Çözelti	Işık kaynağının uzaklığı (cm)	665 nm	290 nm	Metilen mavisi konsantrasyonunda azalma yüzdesi (%) (665 nm baz alınarak)
Referans-MB	-	2,01	1,19	-
MB	40	1,86	1,11	7
MB-PAN/%10 TiO ₂	40	1,07	0,65	47
MB-PAN/%10 TiO ₂	20	0,80	0,56	60

TiO₂ katkısı ile birlikte gümüş nanopartiküllerinin de ilavesi ile hem fotodegradasyon etkinliğine sahip, hem antistatik, hem de antibakteriyel nanolif geliştirilmesi mümkün olabilecektir.

3.3.2 PAN/TiO₂/AgNP nanolif üretimi ve analizi

3.3.2.1 Malzeme

Elektroeğirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama Mw:150.000g/mol), TiO₂ (Sigma Aldrich, 634662, nanopowder<100nm, rutil ve anataz karışımı), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858), dimetilformamid (DMF) kullanarak hazırlandı. Nanoliflerin fotodegradasyon etkinliği metilen mavisinin (MB) (Sigma Aldrich, 66720) saf su içerisinde hazırlanmış çözeltisi ile değerlendirilirken, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi işleminde hidrazinyum hidroksit ve saf su kullanıldı.

alındı. Görüntülerden Analysing Digital Images programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak Ort.±s olarak belirtildi.

Mukavemet ve kopma uzama yüzdesi değerleri, çeneler arası 15 mm ve koparma hızı 20 mm/dak olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 50 mm x 5 mm ölçülerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı ve Ort.±s olarak belirtildi.

Nanoweblerin direnç ölçümleri, Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) kullanılarak, ölçüm birimine 4 nokta sistemi ile bağlı, tekstil yüzeylerin dirençlerinin ölçümüne uygun olarak üretilmiş 34 mm çaplı iki prob arasında gerçekleştirildi. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri ve numune boyutları kullanılarak denklem 3.15'e göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.15)$$

Bu denklemde; S, nanoweb'in elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, nanoweb kalınlığını (cm), A, iletkenliği ölçülen nanoweb'in prob aralarında kalan alanını (cm²); R ise ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

Fotodegradasyon etkinliği metilen mavisinin su ile hazırlanan 50 g'lık 10 ppm (10mg/litre) çözeltisine 4 x 4 cm boyutlarında saf ve kompozit nanoweblerin daldırılıp, 2 saat süre ile UV-ışığa maruz bırakılması ve metilen mavisi çözeltisinin absorbanstaki değişimin UV-Visible spektrometre ile ölçülmesi ile değerlendirildi. Işığa maruz bırakma işlemi alüminyum folyo kaplı kutu içerisinde yapıldı. Işık kaynağı ile çözeltiler arasındaki mesafe 40 cm olarak ayarlandı. Çözeltilerin konsantrasyonları UV-PharmaSpec 1700 UV-Vis spektrofotometre ile 200-800 nm aralığında tarama yapılarak belirlendi ve fotodegradasyon etkinliğinin değerlendirilmesinde 665 nm'deki bandın şiddetindeki değişim esas alındı. İçerisinde nanoweb bulunan ve UV ışığa maruz bırakılan çözeltinin 665 nm'deki absorbanstaki değeri ile metilen mavisi çözeltisinin 665 nm'deki absorbanstaki değeri arasındaki fark (degrade olan metilen

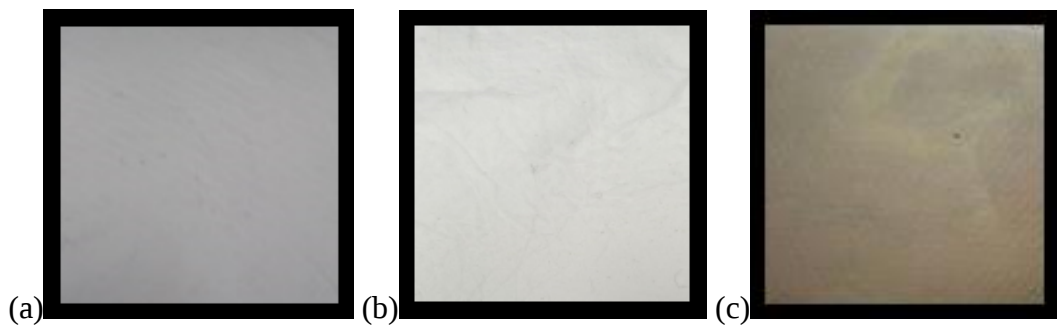
mavisi miktarı), metilen mavisinin 665 nm'deki absorbans değerine oranlanarak nanolif membranlar için fotodegradasyon etkinliği yüzdesi hesaplanmıştır.

Antibakteriyel etkinlik, ASTM D2149'a göre belirlendi.

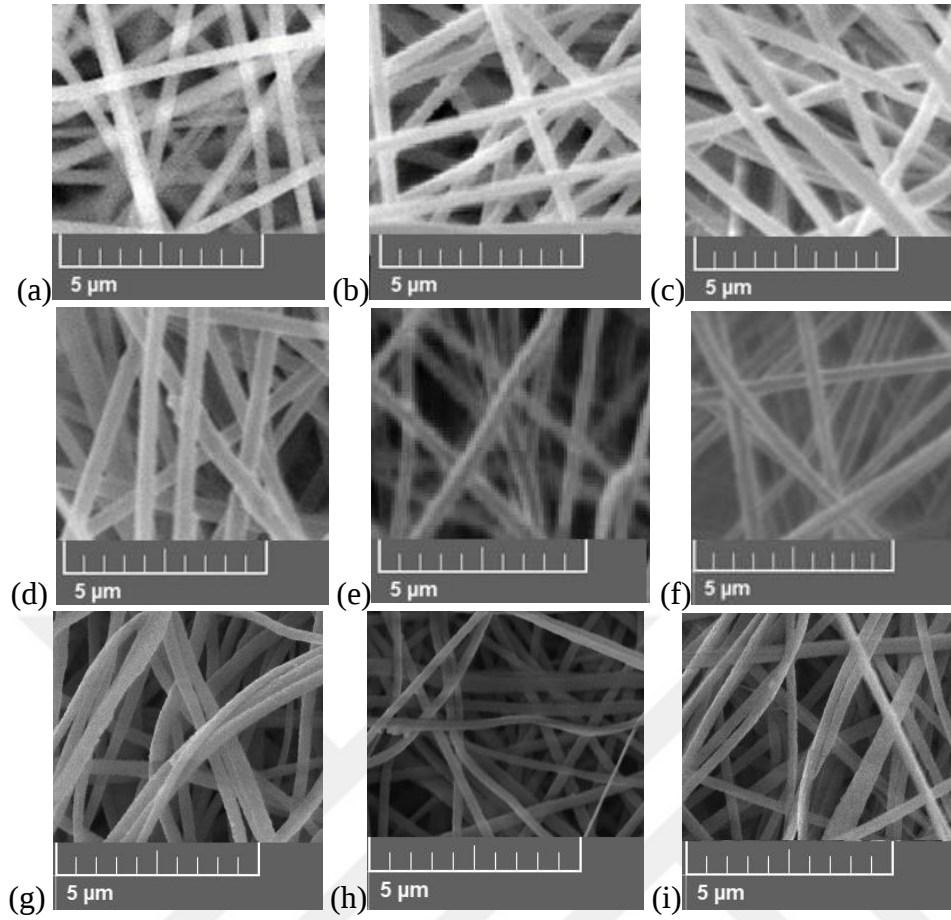
3.3.2.3 Sonuçlar

Morfoloji

%100 PAN, %10 TiO₂ ve %10 AgNO₃ içeren kompozit nanolif membranların fotoğrafları, Şekil 3.52'de, üretilen kompozit numunelerin, %100 PAN nanoweb ile karşılaştırmalı 10000 büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.53'te görülmektedir. %100 PAN sarımtırak beyaz bir renge sahipken, %10 TiO₂ içeren membranın beyaz; %10 AgNO₃ içeren membranın kahverengi olduğu görülmüştür. Elektroegirmeden hemen sonra rengin kahverengiye dönmesi, çözelti hazırlama ve elektroegirme sırasında bir miktar indirgenme işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Uygulanan kimyasal indirgeme işlemi ile renk daha da koyulaşmıştır. Membranların renginin sarıdan kahverengiye dönmesi, gümüş nanopartiküllerin oluştuğunun fiziksel kanıtı olarak değerlendirilmektedir (Lala ve diğ, 2007; Rujitanaroj ve diğ, 2010; Kizildag ve Ucar, 2016b). SEM görüntüleri, %100 PAN ve kompozit nanolif oluşumunu doğrulamaktadır. %7'lik PAN/DMF çözeltisinden çekilen %100 PAN nanoweblerde bazı boncuk oluşumları gözlenirken, çalışılan katkı oranlarında yapının biraz daha düzgünleştiği ve boncukların kaybolduğu görülmüştür. %10 TiO₂ ilavesinde dahi nanolif bütünlüğünün korunduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.52 : (a) %100 PAN; (b) PAN/10TiO₂; (c) PAN/%10AgNO₃-R nanolif membranların fotoğrafları.



Şekil 3.53 : (a) %100 PAN ve (b) PAN/1%TiO₂; (c) PAN/3%TiO₂; (d) PAN/10%TiO₂; (e) PAN/1%AgNO₃-R; (f) PAN/3%AgNO₃-R; (g) PAN/1%TiO₂/1%AgNO₃-R; (h) PAN/1%TiO₂/3%AgNO₃-R; (i) PAN/3%TiO₂/1%AgNO₃-R nanolif membranlara ait SEM görüntüleri.

%100 PAN ve kompozit nanoliflere ait ortalama nanolif çapları, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 3.56’da verilmiştir.

Çizelge 3.56 : %100 PAN ve nanokompozit nanoliflerin çap değerleri.

Numuneler	Ortalama Nanolif Çapı (nm)
100%PAN	312,67±35,47
PAN/1%TiO ₂	389,62±57,33
PAN/3% TiO ₂	484,51±99,33
PAN/10%TiO ₂	493,31±118,25
PAN/1%AgNO ₃ -R	387,00±104,88
PAN/3%AgNO ₃ - R	358,10±57,30
PAN/1%TiO ₂ /1%AgNO ₃ - R	291,03±49,15
PAN/1%TiO ₂ /3%AgNO ₃ - R	243,37±39,30
PAN/3%TiO ₂ /1%AgNO ₃ - R	249,20±35,92

Lif çapı, katkı malzemelerinin eklenmesinden ve miktarlarından etkilenmiştir. Kullanılan katkı malzemelerinin ikisi de iletken malzemelerdir. İletken katkı malzemelerinin nanolif çapı üzerine etkileri literatürde pek çok çalışma mevcuttur. İletken katkı malzemeleri, elektroegirme çözeltisine eklendikleri zaman çözeltinin hem iletkenliğini, hem de viskozitesini arttırmırlar. İletkenlik ve viskozite, nanolif çapı üzerinde zıt etkilere sahip olan iki özelliştir. Çözeltinin viskozitesinin artması, ortalama lif çapını arttırırken, çözeltinin iletkenliğin artması ortalama lif çapını azaltıcı bir etkiye sahiptir. Bu iki faktörden baskın olan, lif çapındaki değişimi belirler (Heikkilä ve Harlin, 2009; Qin ve diğ, 2007; Lin ve diğ, 2004). Daels ve diğ (2014), %0,07 koloidal TiO_2 nanopartikülleri ve % 0,30 ticari TiO_2 nanopartikülleri ekledikleri zaman nanolif çapında bir değişim gözlemezken, Jeun ve diğ (2011), %100 TiO_2 ekleyerek ürettikleri nanoliflerin ortalama lif çapının önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, Jo ve Kang (2013), TiO_2 ilavesi ile lif çapında artış olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalarda, elektroegirme çözeltisine $AgNO_3$ eklenmesi ile genelde lif çapının azaldığı belirtilmiştir. $AgNO_3$ ilavesi ile çözeltinin iletkenliği artmakta, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi ile çözelti iletkenliği daha da artmaktadır. Çözelti iletkenliğindeki artış, elektroegirme esnasında liflerin daha fazla çekme uğramasına, dolayısı ile liflerin incelmeye sebep olmaktadır (Rujitanaroj ve diğ, 2010; Shi ve diğ, 2011; Lee ve diğ, 2005). Lala ve diğ (2007), %5 $AgNO_3$ katkısı ile ürettikleri ve UV-ışığı ile indirgeme işlemi uyguladıkları selüloz asetat, poliakrilonitril ve polivinilklorid nanoliflerinin çapında azalma gözlemlemişlerdir. Sichani ve diğ (2010), %0,5 $AgNO_3$ ilavesi ile lif çapının azaldığını belirtmiştir. Uygulanan indirgeme işleminin lif çapı üzerine etkileri olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur. Mahapatra ve diğ (2012), reflaks ile indirgeme işleminin, kimyasal indirgemeye göre daha ince lif oluşumuna sebep olduğunu göstermişlerdir. Rujitanaroj ve diğ (2010), $AgNO_3$ katkısı ve UV-ışık ile indirgeme sonrası lif çapında azalma olduğunu göstermişler, lif çapındaki azalmayı, UV-ışık ile indirgeme sırasında, nanolif yapısındaki solventin tamamen uzaklaşması ile açıklamışlardır. Ucar ve diğ (2015b), $AgNO_3$ ilavesi ile nanolif çapında artış meydana geldiğini, hidrazinyum hidroksitin sulu çözeltisi ile uygulanan kimyasal indirgeme işleminin lif çapının azalmasına sebep olduğunu göstermişlerdir. Çözeltiye uygulanan indirgeme işleminin ardından, nanolif üretimi yapıldığı zaman, daha kalın liflerin oluştuğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada, TiO_2 katkısı ile nanolif çapında artış görülmüştür. Lif çapındaki artış, %1 ila %10 aralığında TiO_2 eklendiği durumlarda, katkı maddesinin viskozite artırıcı etkisinin baskın olduğunu göstermektedir. %10 TiO_2 ilavesi ile ortalama lif çapı 312 nm'den 493 nm'ye yükselmiştir. Eklenen TiO_2 miktarının artması neticesinde, ölçülen lif çaplarının standart sapmasının artması, lif yapısındaki uniformluğun azaldığını göstermektedir. %1 AgNO_3 ilavesi ve uygulanan kimyasal işlem neticesinde lif çapına bir miktar artış gözlenirken, AgNO_3 oranında artış ile lif çapında düşme meydana gelmiştir. TiO_2 ve AgNO_3 lif yapısına birlikte eklendiği zaman, lif çapında azalma görülmüştür. Özellikle artan katkı oranı ile beraber lif çapında belirgin şekilde incelmeye meydana gelmektedir.

Mekanik özellikler

Membranların kullanım esnasında mekanik bütünlüklerini koruyabilmeleri büyük önem taşımaktadır. Mekanik özellikler en belirleyici role sahiptir. Nanolif membranların mekanik özellikleri pek çok faktör tarafından etkilenmektedir. Membranı oluşturan nanolif yoğunluğu, nanoliflerin birbirleri ile kesişmelerinin yoğunluğu, tek tek nanoliflerin yönelme durumları, polimer zincirlerinin oryantasyonu, gözenek boyutları ve gözenek yoğunluğu, bazı düzensiz bölgelerin varlığı, dallanmış nanolif yapıları membranların mekanik özellikler etkili olan önemli bazı faktörlerdir. Ayrıca, bazı katkı maddelerinin eklenmesi de, mekanik özellikleri etkilemektedir. Makromoleküller arası mesafeden daha küçük boyuta sahip ve polimer ile uyumluluk gösteren nanopartiküller, belli bir miktarda kullanılıp iyi disperse edildikleri zaman mekanik özellikleri güçlendirici etkiye sahip olmaktadır (Andrady, 2008). Fazla miktarda kullanıldıkları zaman, van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile nanopartiküller topaklanmaya başlamakta, topaklar ve çevrelerinde oluşan boşlukların, kuvvet altında zayıf noktalar olarak davranması ile mekanik özellikler olumsuz etkilenmektedir (Islam ve diğ, 2013; Yasmin ve diğ, 2003; Isik ve diğ, 2003). Nanokompozit membranların %100 PAN ile karşılaştırmalı mekanik özellikleri Çizelge 3.57'de görülmektedir.

Bu çalışmada, nanoweb yapısına TiO_2 eklenmiş ve % 1 oranında TiO_2 katkısında en yüksek mukavemet gözlenmiştir. Katkı oranının artması ile birlikte kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun, mukavemet testi esnasında stres noktası olarak davranan topaklanmadan ve topaklar etrafında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.57 : TiO₂ ve AgNO₃ katkılı kompozit PAN nanoweberinin %100 PAN nanoweb ile karşılaştırmalı mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	E-modülü (MPa)
%100PAN	1,56±0,23	17,24±2,41	12,64±1,77
PAN/%1TiO ₂	2,11±0,33	9,00±2,09	12,32±3,50
PAN/%3TiO ₂	1,85±0,31	9,75±2,89	10,14±2,21
PAN/%5TiO ₂	1,62±0,25	6,27±1,63	10,17±1,33
PAN/%7TiO ₂	1,55±0,29	13,73±0,97	14,71±4,13
PAN/%10TiO ₂	1,45±0,25	13,81±1,64	9,59±1,56
PAN/%1%AgNO ₃ -R	2,67±0,55	14,09±1,60	5,25±1,69
PAN/%3AgNO ₃ -R	1,27±0,35	16,21±4,06	3,23±0,85
PAN/1%TiO ₂ /1%AgNO ₃ - R	2,26±0,22	11,73±2,09	8,87±2,39
PAN/1%TiO ₂ /3%AgNO ₃ - R	1,50±0,22	12,25±2,30	15,22±3,66
PAN/3%TiO ₂ /1%AgNO ₃ - R	1,39±0,22	12,79±1,80	8,29±2,33

TiO₂ katkısı ile kopma uzamasında düşüş görülmektedir. Artan katkı oranı ile birlikte kopma uzamasındaki artış, filler etkisinin azaldığını ve TiO₂'nin artması ile birlikte yapıdaki boşlukların arttığını düşündürmektedir.

%1 AgNO₃ eklendiği zaman, mukavemette belirgin şekilde bir artış görülmektedir. Bu artış literatürde, gümüş nanopartiküller ile PAN moleküllerinin siyano grupları arasındaki olası etkileşime bağlanmaktadır. Ayrıca, ıslak bir işlem olan kimyasal indirgeme işleminin membran boyutlarında bir miktar büzölmeye sebep olduğu belirtilmiştir. Bu büzölme neticesinde membranlar daha kompakt bir yapı kazanmaktadır (Demirsoy ve diğ, 2016; Ucar ve diğ, 2015b). İletken bir katkı maddesinin eklenmesi neticesinde, elektroegirme çözeltisinin iletkenliğinin artması ve böylece nanoliflerin elektroegirme sırasında daha çok çekime maruz kalarak, makromoleküllerin daha fazla oryante olmaları da mukavemet artışını açıklayabilir. Elde edilen bu sonuç, mevcut literatür ile paraleldir (Rujitanaroj ve diğ, 2010). AgNO₃ miktarı arttığı zaman, mukavemet değerlerinde düşme gözlenmiştir.

TiO₂ ile birlikte %1 oranında AgNO₃ eklendiği zaman, gümüşün kopma mukavemetini arttırıcı etkisi görölmüştür. Kopma uzaması azalmıştır. Artan katkı malzemesi tipi ve oranı ile mukavemet azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik

Microtest LCR Meter 6370 (0,01 mΩ-100 MΩ) iki prob 4 nokta sistemi ile yapılan ölçümlerde elde edilen iletkenlik değerleri Çizelge 3.58'de verilmiştir.

Çizelge 3.58 : TiO₂ ve AgNO₃ katkılı nanoweblerin elektriksel iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
PAN/%1AgNO ₃ -R	3,65x10 ⁻⁸
PAN/%3AgNO ₃ -R	1,36x10 ⁻⁷
PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	1,94x10 ⁻⁷
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	1,76x10 ⁻⁷
PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	1,47x10 ⁻⁷

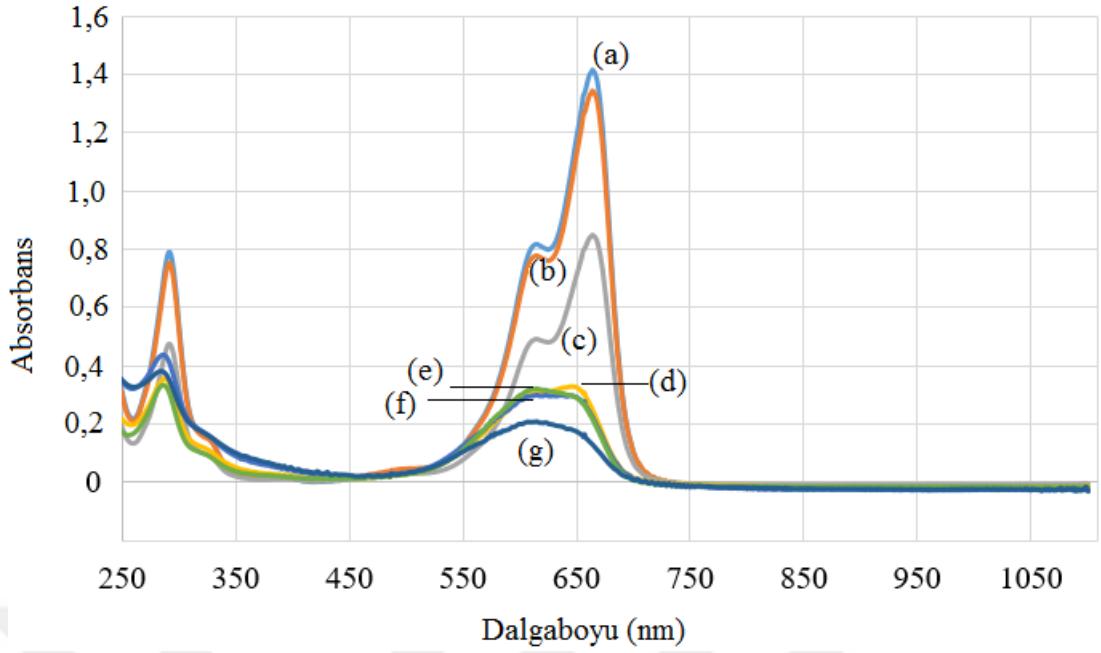
%100 PAN nanolif membranlar 10⁻¹² S/cm düzeyinde elektriksel iletkenliğe sahiptirler (Almuhammed ve diğ, 2012). TiO₂ katkılı membranların iletkenlik değerleri, kullanılan ölçüm cihazının ölçüm aralığı dışında kalırken, TiO₂ ve AgNO₃ katkısı ile üretilen nanolif membranların elektriksel iletkenlikleri ölçülebilmektedir. %1 AgNO₃ ilavesi ve gerçekleştirilen kimyasal indirgeme işlemi ile 10⁻⁸ S/cm düzeyine ulaşan iletkenlik değeri, eklenen AgNO₃ miktarının %3'e yükselmesi ile 10⁻⁷ S/cm düzeyine yükselmiştir. Ölçülen iletkenlik değerleri, yarıiletkenlik sınırları dahilindedir.

Fotodegradasyon etkinliği

Metilen mavisi çözeltisinin, UV- ışık kaynağına maruz bırakma öncesi ve sonrası absorbans değerleri, içerisine %100 PAN membran daldırılmış MB çözeltisinin UV ışığına 2 saat maruz bırakma sonrası absorbans değerleri ile içerisine kompozit nanowebler daldırılmış MB çözeltilerinin UV ışığına 2 saat maruz bırakma sonrası absorbans değerleri Çizelge 3.59'da, UV-görünür ışık spektroskopisi ile elde edilen spektrumlar Şekil 3.54'te görülmektedir.

Çizelge 3.59 : TiO₂ ve AgNO₃ katkılı kompozit nanoweblerin fotodegradasyon etkinlikleri.

Numuneler	MB azalma oranı (%)
MB fotoliz	5,00
%100 PAN	40,0
PAN/%1TiO ₂	81,7
PAN/%3TiO ₂	89,8
PAN/%5TiO ₂	91,3
PAN/%7TiO ₂	94,7
PAN/%10TiO ₂	90,2
PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃	83,6
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃	84,4
PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃	90,6



Şekil 3.54 : %100 PAN ve kompozit nanoweblerin UV-Visible spektrumu. (a)MB; (b) MB-UV; (c)MB-PAN; (d)MB-PAN/%1TiO₂; (e)MB-PAN/%1TiO₂/%1AgNO₃; (f)MB-PAN/%1TiO₂/%3AgNO₃; (g)MB-PAN/%3TiO₂/%1AgNO₃.

İçerisine hiçbir konulmamış MB çözeltisi, 2 saat boyunca UV-ışığa maruz bırakıldığı zaman %5 oranında metilen mavisi degradasyonu gerçekleşmiştir. Çözelti içerisine %100 PAN nanoweb konulduğu zaman, metilen mavisindeki azalmanın %40 olduğu görülmüştür. TiO₂ katkısı ile üretilen nanokompozit nanoweblar, metilen mavisi çözeltisinin içerisine konulup, bu çözeltiler UV-ışığa maruz bırakıldıkları zaman metilen mavisi çözeltilerindeki metilen mavisi miktarlarında belirgin şekilde azalma görülmüştür. Yapılan çalışma TiO₂ katkısı ile fotodegradasyon etkinliğine sahip nanoweb eldesinin mümkün olduğunu göstermiştir. %100 PAN nanoweb ilavesi ile absorbans değerinde meydana gelen %40'lık azalma metilen mavisinin absorpsiyonu sonucunda oluşurken, TiO₂ katkılı nanoweblerde bu değer %90 düzeylerine ulaşmıştır. TiO₂ beraberinde AgNO₃ katkısı neticesinde değerlerde artma ya da azalma şeklinde belirgin değişiklik olmamıştır.

Literatüre bakıldığı zaman, Jeun ve diğ. (2011) %100 TiO₂ içeren nanoweblar ile UV ışık altında 3 saat içerisinde % 58,6 oranında fotodegradasyon etkinliği elde etmişlerdir. Elektron demeti ışıması (e-beam irradiation) sonrası nanoweblerin fotodegradasyon etkinliğinin %72,5'e çıktığı belirtilmiştir. Jo ve Kang (2013) %5, 10, 50 ve 100 TiO₂ içerikli PAN nanoweblar üretmişler, benzen, toluen, etilbenzen ve ksileni degrade edebilme etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Fotodegradasyon etkinliklerinin, eklenen TiO₂ miktarı ile orantılı olduğunu belirtmişlerdir. 3 saat

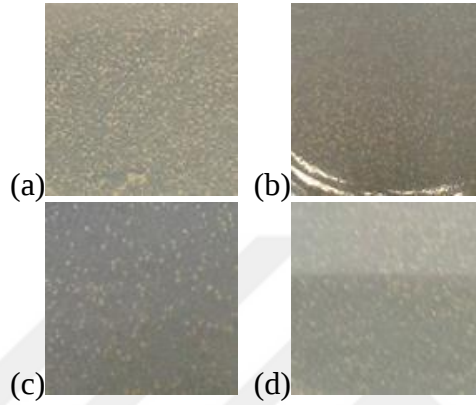
içerisinde test edilen tüm gazlara karşı %100'e yakın fotodegradasyon elde edilmiştir. Daels ve diğ (2014), ürettikleri TiO₂ içerikli poliamid nanoliflerin, UV ışık altında 2 saat içerisinde %84 fotodegradasyon etkinliğini gösterdiğini belirtmiştir. Bu oran, 6 saat sonunda %100'e ulaşmıştır. Cossich ve diğ. (2015) %20 oranında TiO₂ içeren poliamid 12 nanoliflerin, UV ışık altında, 100 dakika içerisinde %100 fotodegradasyon etkinliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, mevcut literatür ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Antibakteriyel etkinlik

Antibakteriyel özelliğe sahip nanoweberler, filtrasyon uygulamaları için özellikle önerilmektedir (Jayakumar ve diğ, 2012). Antibakteriyel olmaları sayesinde, filtrelerde önemli bir problem olan bakteri birikmesinin önleneyeceği, filtrelerin kirlenmesinin önüne geçileceği ve böylece gerekli olan temizlik işlemlerinin azalması ile birlikte önemli maliyet avantajları sağlanabileceği belirtilmektedir. Özellikle gümüş nanopartikül katkılı nanoweberlerin yoğun şekilde araştırıldıkları görülmektedir (De Vrieze ve diğ, 2011; Demirsoy ve diğ, 2016; Ucar ve diğ, 2015b; Kong ve Jang, 2008; Faheem ve diğ, 2009). Lala ve diğ (2007), gümüş içerikli selüloz asetat, poliakrilonitril ve polivinilklorid nanoliflerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel etkinlik gösterdiğini belirtmiştir. De Vrieze ve diğ (2011), farklı antibakteriyel maddeleri ilave ederek poliamid nanolifler üretmişler ve gümüş içerikli poliamid nanoliflerin hastane atık sularında bakteri kolonilerini yok edebilmeleri açısından diğerlerine nazaran daha yüksek etkinlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Zhang ve diğ. (2011), ürettikleri gümüş içerikli PAN nanoliflerin, yüksek oranda antimikrobiyal etkinliğe sahip olduklarını göstermişler ve hava filtrasyonunda kullanılabileceklerini belirtmişlerdir. Chaudhary ve diğ (2014), ürettikleri gümüş içerikli PAN nanoweberleri, bakteriyel enfeksiyonların gelişmesine açık hastane vb ortamların hava filtrasyonu için önermişlerdir. Ayrıca, nanoweb üzerinde mikroorganizmaların gelişiminin önlendiği ve daha hijyenik filtreler elde edildiği belirtilmiştir. Shalaby ve diğ (2015) gümüş içerikli PAN nanoliflerin *E. coli*'ye karşı mükemmel antibakteriyel etkinlik gösterdiğini ve içme suyu arıtmasında, hava filtrasyonunda, yaşam alanı ve endüstriyel havalandırma sistemleri, antibakteriyel ambalaj malzemelerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. TiO₂ nanopartiküller, özellikle fotodegradasyon etkinlikleri nedeni ile tercih edilmeleri ve araştırılmalarına

rağmen, antibakteriyel özelliğe sahip oldukları da bilinmektedir (Kubacka ve diğ, 2014; Charpentier ve diğ, 2012; Joost ve diğ, 2015; Xing ve diğ, 2012).

Bu çalışmada, TiO_2 ve AgNO_3 , PAN nanolif yapısına birlikte eklenmiştir. Antibakteriyel etkinlik analizi, ASTM D 2149-10 standardına göre yapılmıştır. İnokulum karşılaştırmaları Şekil 3.55'te, belirlenen antibakteriyel etkinlik değerleri Çizelge 3.60'da, görülmektedir.



Şekil 3.55 : %100 PAN ve kompozit nanoweberin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları. (a) referans çözelti; (b) %100 PAN; (c) PAN/%1 TiO_2 ; (d) PAN/%3 TiO_2 .

Çizelge 3.60 : %100 PAN ve kompozit PAN nanoweberin antibakteriyel etkinlikleri.

Numuneler	Antibakteriyel etkinlik (%)
%100 PAN	9,26
PAN/%1 TiO_2	63,70
PAN/%3 TiO_2	82,78
PAN/%1 AgNO_3 -R	45,00
PAN/%3 AgNO_3 -R	99,99

%100 PAN antibakteriyel değilken, %1 ve %3 TiO_2 katkısı ile antibakteriyel etkinlik gelişmiştir. Antibakteriyel etkinliğin TiO_2 katkı oranına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. TiO_2 oranı %1'den %3'e yükseltildiği zaman, antibakteriyel etkinlik %63,7'den 82,8'e çıkmıştır. Ancak 'ürünler antibakteriyeldir' denilecek düzeyde değildir. %3 AgNO_3 katkısı ile antibakteriyel nanoweber elde edilmiştir (Demirsoy ve diğ, 2016; Ucar ve diğ, 2015b). Dolayısı ile TiO_2 ve %3 AgNO_3 katkılı kompozit nanoweber de antibakteriyeldir.

3.4 TiO₂ ve AgNP Katkılı Kompozit PAN Filamentlerin Üretimi ve Analizi

Literatürde, TiO₂ nanopartiküllerin kullanılması ile fotokatalitik etkinliğe sahip nanokompozit yapılı nanoliflerin geliştirilmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur. TiO₂ nanopartiküller halihazırda sentetik lif üretiminde liflere matlık kazandırmak amacıyla çok düşük oranlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmemesine de dikkat edilerek katkı oranı bir miktar artırılarak fotokatalitik etkinliğe sahip nanokompozit poliakrilonitril filamentlerinin üretimine ve analizine yönelik çalışılmıştır. Ayrıca TiO₂ ile birlikte lif yapısına gümüş nanopartiküllerin de eklenmesi suretiyle filamentlerin hem fotokatalitik etkinlik, hem de antibakteriyel etkinlik göstermeleri hedeflenmiştir.

3.4.1 Malzeme

Lif üretiminde, poliakrilonitril elyafı (Dralon L900 Bright 3.3 dtex), TiO₂ (Sigma Aldrich, 634662, nanopowder<100nm, rutil ve anataz karışımı), AgNO₃ (Alfa Aesar Premion, 10858), ve DMF kullanılırken, indirgeme işleminde hidrazinyum hidroksit ve saf su kullanıldı.

3.4.2 Metot

Yaş lif çekim çözeltilerinin hazırlanması

100 g DMF içerisine Çizelge 3.61’de belirtilen miktarlarda sadece TiO₂ ya da TiO₂ ve AgNO₃ birlikte eklenerek 15 dakika ultrasonik uç ile ve ardından 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Elde edilen dispersiyona 23,45 g PAN yavaş yavaş eklenerek, 40°C’de karıştırılarak PAN’in tamamen çözünmesi sağlandı.

Çizelge 3.61 : TiO₂ ve AgNP katkıli kompozit PAN filament üretimine yönelik hazırlanan numunelerin kompozisyonları.

Numuneler
%100 PAN
PAN/%1TiO ₂
PAN/%3TiO ₂
PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R
PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R
PAN/%3TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R

Lif çekimi

%100 PAN ve nanokompozit yapılı (TiO_2 ve Ag içeren) PAN filamentler, şematik resmi Şekil 3.29’da verilen laboratuvar tipi, 3 tekneli, yaş çekim makinasında 8 delikli nozül (delik çapı: 0,5 mm) kullanılarak üretildi. Yaş lif çekimi esnasında, farklı proses parametreleri (hız, çekim, farklı koagülasyon banyosu içeriği, koagülasyon banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığı, koagülasyon süresi vs..) ile çalışılarak lif eğrilebilirliği açısından optimum ayarlar belirlendi. İlk tekne 80:20 DMF:saf su ile doldurularak oda sıcaklığında bırakılırken, 2. tekne 50:50 DMF:saf su ile doldurularak 60 °C’ye, 3. tekne saf su ile doldurularak 80 °C’ye ısıtıldı. İlk godet çiftinin hızı 8 d/dk, ikinci godet çiftinin hızı 16 d/dk, üçüncü godet çiftinin hızı ise 32 d/dk olarak ayarlanarak, toplam 4 çekim ile lif üretimi yapıldı ve üretilen filamentler ortam koşullarında bırakılarak kurumları sağlandı. AgNO_3 içeren filamentlere kimyasal indirgeme işlemi uygulandı.

Kimyasal indirgeme

Kompozit filamentler 1:20 hidrazinyum hidroksit:saf su karışımına daldırılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek, gümüş iyonlarının gümüş nanopartiküllere indirgenmesi sağlandı. 2 kez 100 ml’lik saf su ile yıkandıktan sonra ortam şartlarında sabit tartıma gelene dek kurumaya bırakıldılar (Wang ve diğ, 2005). İndirgeme işlemine tabi tutulan filamentler, isimlerinin yanında R harfi ile belirtilmişlerdir.

Karakterizasyon

Üretilen filamentlerin genel görünümelerini görüntülemek için fotoğraf makinası ile resimleri çekildi. Püskürtme yöntemine göre kaplama yapan Quorum - SC7620 cihazı kullanılarak vakum altında altın ile kaplama yapıldıktan sonra, Philips FEI - Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak filamentlerin yüzeylerinden SEM görüntüleri alındı. 25.000 büyütme ile çekilen PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 kompozit filamentinin SEM görüntüsünden, Image J programı ile 100 adet nanopartikül topağının çapı ölçüldü ve ortalama nanopartikül topak boyutu $\text{Ort.} \pm s$ olarak belirtildi.

Kompozit filamentlerin yapısındaki ağırlıkça Ti ve Ag oranları Philips FEI - Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobuna bağlı olarak çalışan EDAX enerji dağılım spektroskopisi cihazı ile ölçülürken, nanopartiküllerin dispersiyon kalitelerinin belirlenmesine yönelik olarak PAN/%1 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R ve PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R kompozit filamentlerine elemental haritalama yapıldı.

% 100 PAN ve kompozit filamentlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, TA Q Series DSC Q10) kullanarak, nitrojen ortamında 30°C ila

400°C aralığında 20°C/dk ısıtma hızı ile ölçüldü. Her bir numune için elde edilen termogramlardan siklizasyon sıcaklığı (T_c) ve siklizasyon entalpisi (ΔH) belirlendi.

% 100 PAN ve kompozit filamentlerin kristal yapıları ve kristaliniteleri Bruker® AXS D8 Advance X-Işınları Kırınımı Sistemi ile nikel ile filtrelenmiş CuK_α ışınması kullanılarak (λ, 0,15406 nm), 40 kV voltaj ve 40 mA akımla ölçüldü. Tarama her açı için 10 adımda yapılırken, ekvatorial X-ışını kırınımları 2θ 5-40° aralığında toplandı. Kristalinite yüzdesi, 2θ 5-40° aralığında görülen piklerin alanlarının, elde edilen grafiğin toplam alanına oranlanması ile elde edildi (Hindeleh ve Johnson, 1978). Elde edilen XRD eğrilerinin çözümlenmesinde (üst üste gelen piklerin analizinde) Hindeleh ve Johnson (1978) tarafından geliştirilen eğri uydurma (curve fitting) yöntemi kullanıldı.

Mukavemet ve kopma uzaması yüzdesi değerleri, ASTM D3822 standardına göre, çeneler arası 50 mm ve koparma hızı 30 mm/dk olarak ayarlanmış olan kopma-uzama cihazında 70 mm uzunluğundaki numunelerin test edilmesi ile belirlendi. Her bir numuneden en az 10 ölçüm alınarak, ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı, sonuçlar Ort.±s şeklinde ilgili tablolarda verildi.

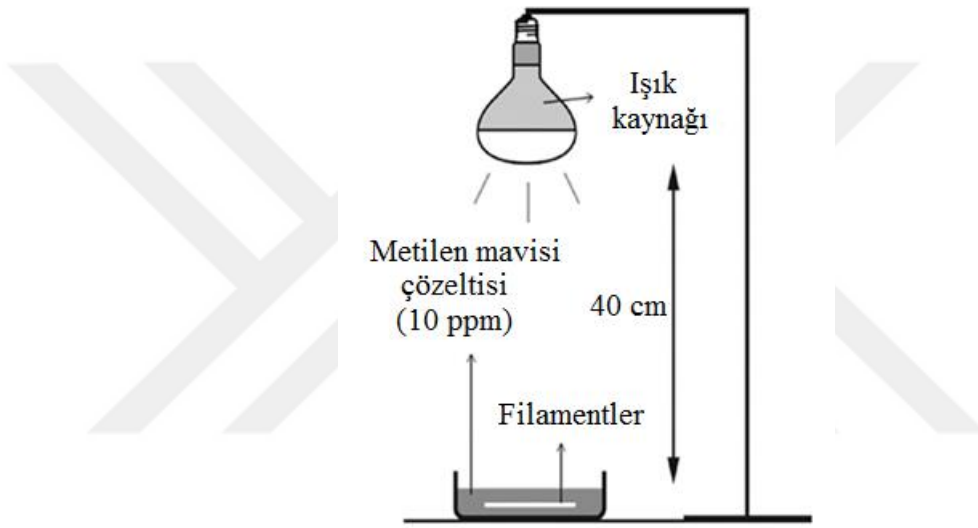
Kompozit filamentlerin direnç ölçümleri, 0,01 mΩ-100 MΩ aralığında ölçüm yapabilen Microtest 6370 LCR ölçere bağlı iki metal kısıkaç ile yapıldı. Kısıkaçlar filament üzerine 2 cm mesafede yerleştirilerek direnç değerleri ölçüldü. Her bir numuneden en az 7 ölçüm yapıldı. Ölçülen direnç değerleri, ölçüm mesafesi (2 cm) ve filament kesit alanı kullanılarak denklem 3.16'ya göre elektriksel iletkenlik değerleri (S/cm) hesaplandı (ASTM D257; ASTM D4496 standartları). Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

$$S = \frac{t}{A \times R} \quad (3.16)$$

Bu denklemde; S, filament elektriksel iletkenliğini (S/cm); t, ölçüm esansında kullanılan iki kısıkaç arasındaki mesafeyi (cm); A, filamentin kesit alanını (cm²); R, ölçülen direnç değerini (Ohm) göstermektedir.

Fotodegradasyon etkinliği metilen mavisinin su ile hazırlanan 50 g'lık 10 ppm (10 mg/litre) çözeltisine 0,2 g ağırlığında filamentlerin daldırılıp, 2 saat süre ile UV-ışığa maruz bırakılması ve metilen mavisi çözeltisinin absorbans değerindeki değişimin UV-Visible spektrometre ile ölçülmesi ile değerlendirildi. Işığa maruz bırakma işlemi

alüminyum folyo kaplı kutu içerisinde yapılırken, ışık kaynağı ile çözeltiler arasındaki mesafe 40 cm olarak ayarlandı. Çözeltilerin konsantrasyonları UV-PharmaSpec 1700 UV-Vis spektrofotometre ile 200-800 nm aralığında tarama yapılarak belirlenirken, fotodegradasyon etkinliğinin değerlendirilmesinde 665 nm'deki bandın şiddetindeki değişim esas alındı. İçerisinde filament bulunan ve UV ışığa maruz bırakılan çözeltinin 665 nm'deki absorbans değeri ile metilen mavisi çözeltisinin absorbans değeri arasındaki fark (degrade olan metilen mavisi miktarı), metilen mavisinin 665 nm'deki absorbans değerine oranlanarak kompozit filamentler için fotodegradasyon etkinliği yüzdesi hesaplanmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.56'da görülmektedir.



Şekil 3.56 : Fotodegradasyon deney düzeneği.

Antibakteriyel etkinlik ASTM D2149'a göre belirlendi.

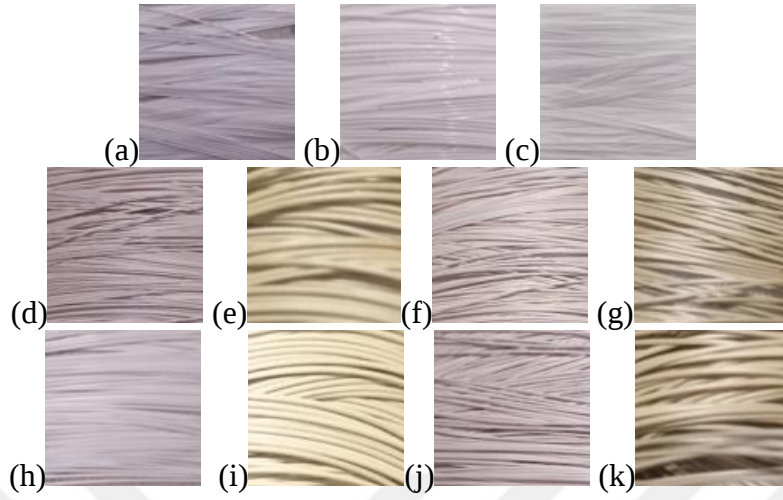
3.4.3 Sonuçlar

Morfoloji

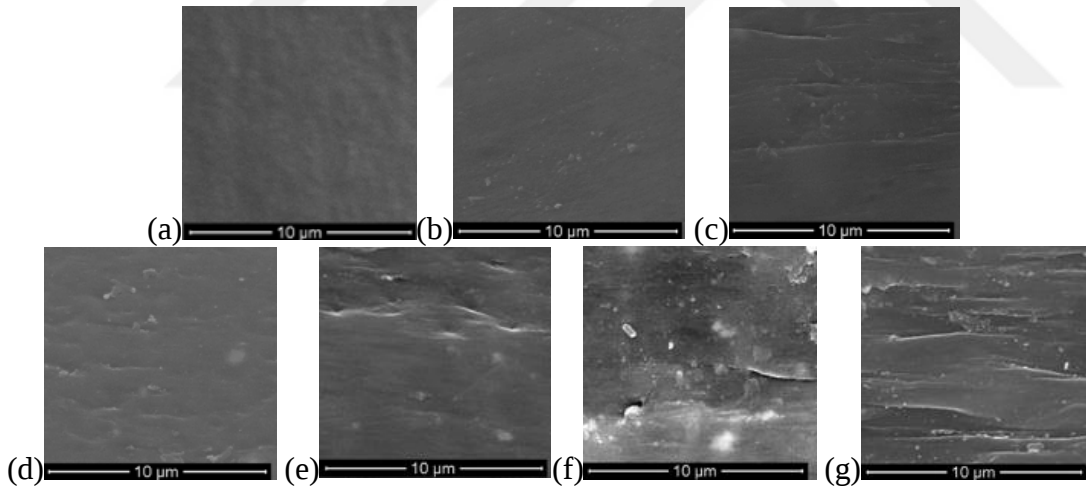
%100 PAN ve kompozit yapıları filamentlerin resimleri Şekil 3.57'de, SEM görüntüleri Şekil 3.58'de görülmektedir. Üretilen %100 PAN ve kompozit filamentlerin uniform yapıya sahip oldukları görülmüştür.

TiO₂ katkısı filamentlerin sarımtırak olan renginin beyazlaşması yönünde etkili olurken, filamentlerin rengi gümüş nitrat katkısı sonrasında gümüş iyonlarının bir kısmının DMF'in indirgen etkisi nedeni ile proses sırasında gümüş nanopartiküllerine dönüşmesi ile kahverengiye dönmüş, uygulanan kimyasal indirgeme işlemi sonrasında ise belirgin şekilde koyulaşmıştır. Gümüş ile birlikte %3 TiO₂ nanopartiküller içeren

filamentlerde indirgeme işlemi sırasında daha az renk değişimi olmuş, filamentlerin rengi %1 TiO₂ içeren filamentlere göre daha açık kalmıştır.



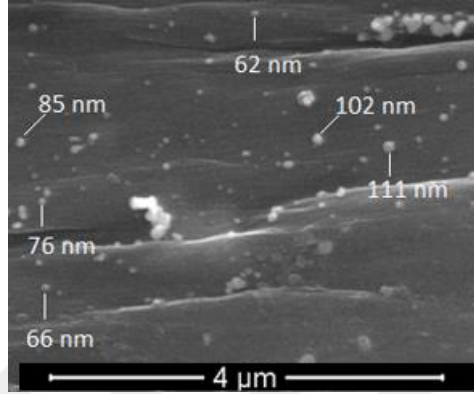
Şekil 3.57 : (a)%100PAN filamenti ve (b)PAN/%1TiO₂; (c)PAN/%3TiO₂; (d)PAN/%1TiO₂/1%AgNO₃; (e)PAN/%1TiO₂/1%AgNO₃-R; (f)PAN/%1TiO₂/3%AgNO₃; (g)PAN/%1TiO₂/3%AgNO₃-R; (h)PAN/%3TiO₂/1%AgNO₃; (i)PAN/%3TiO₂/1%AgNO₃-R; (j)PAN/%3TiO₂/3%AgNO₃; (k)PAN/%3TiO₂/3%AgNO₃-R kompozit filamentlerin resimleri.



Şekil 3.58 : (a) %100 PAN filamenti ve (b) PAN/%1TiO₂; (c) PAN/%3TiO₂; (d) PAN/%1TiO₂/1%AgNO₃-R; (e) PAN/%1TiO₂/3%AgNO₃-R; (f) PAN/%3TiO₂/1%AgNO₃-R; (g) PAN/%3TiO₂/3%AgNO₃-R kompozit filamentlerinin 10 kX ile çekilen SEM görüntüleri.

Kompozit filamentlerin yüzeylerindeki nanopartiküller SEM görüntülerinde görülmektedir. %100 PAN filamentler düzgün yüzeye sahipken, kompozit filamentlerin yüzeyleri filament yapısına eklenen nanopartiküller ile pürüzlü hale gelmişlerdir. Filament yapısına eklenen nanopartikül miktarındaki artış ile filamentlerin yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Filamentlerin yüzeyinde, çekim yönünde

yarıklar gözlenmiştir. Bu yarıkların nanopartiküllerin eklenmesi ile oluşan boşlukların çekim sırasında uzaması neticesinde oluştukları düşünülmektedir. Lif yapısına eklenen nanopartiküllerin topaklandıkları SEM görüntülerinden görülmektedir. PAN/%3TiO₂/ %3AgNO₃-R kompozit filamentlerin 25 kX büyütmeli SEM görüntüsünden alınan çap ölçümlerinden ortalama nanopartikül topak boyutu 92,28±26,64 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 3.59).



Şekil 3.59 : PAN/%3TiO₂/ %3AgNO₃-R kompozit filamentlerin 25 kX büyütmeli SEM görüntüsü.

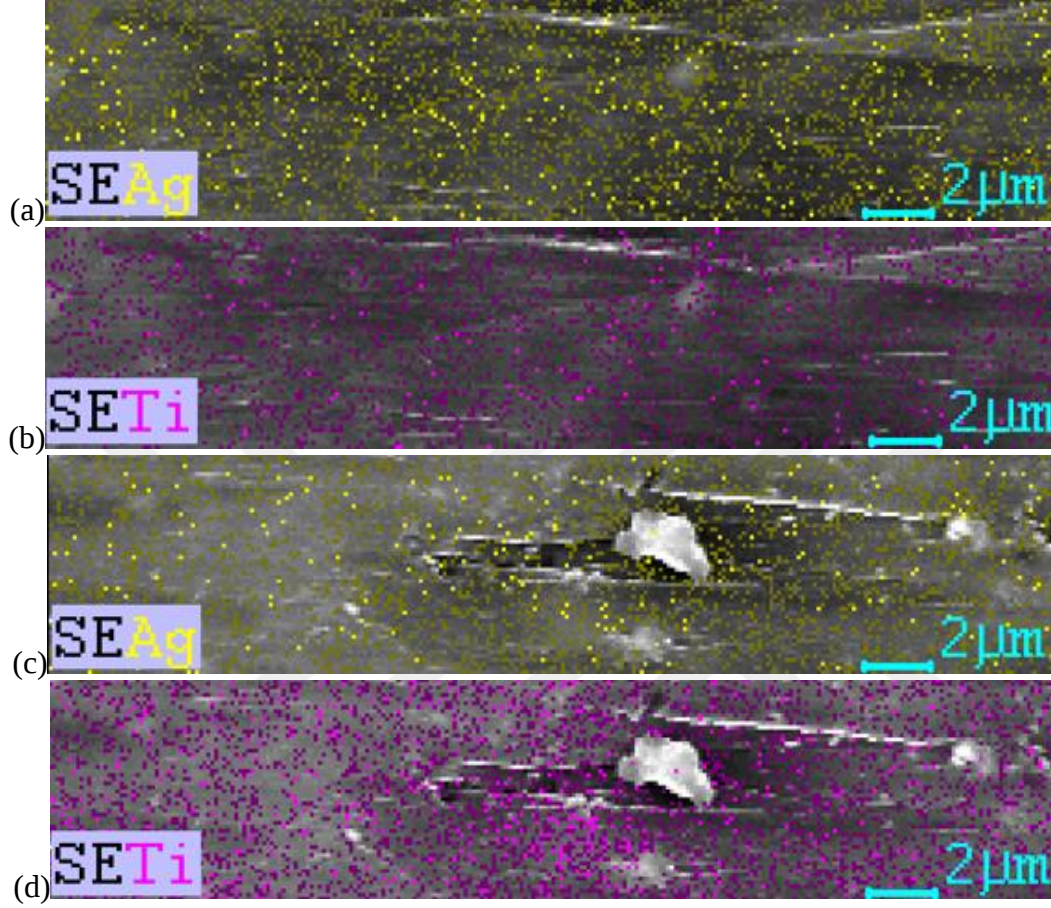
Elemental analiz

Kompozit filament yapısındaki Ti ve Ag elementlerinin varlığı EDS ile doğrulanmıştır. PAN/%1TiO₂/ %3AgNO₃-R ve PAN/%3TiO₂/ %3AgNO₃-R kompozit filamentlerinden yapılan elemental analizden elde edilen sonuçları Çizelge 3.62’de görülmektedir. Filament yapısına eklenen TiO₂ miktarı % 1’den % 3’e çıkarıldığında, EDS ile ölçülen Ti miktarı % 0,65’ten % 1,70’e çıkmıştır. Artan TiO₂ miktarı ile yüzeyde ölçülen Ag miktarı % 1,46’dan % 1,23’e düşmüştür. Eklenen gümüş nitrat oranı test edilen iki filamentte de aynı olmasına rağmen, hem haritalama ile elde edilen resimlerde, hem de ağırlıkça elemental analiz sonuçlarında %3 TiO₂ içeren filamentlerde Ag oranının bir miktar düşük olduğu görülmektedir. TiO₂ varlığı ile gümüş nanopartiküllerin filament yüzeyinde azalmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.62 : PAN/%1TiO₂/ %3AgNO₃-R ve PAN/%3TiO₂/ %3AgNO₃-R kompozit filamentlerin elemental analiz sonuçları.

Numuneler	Ağırlıkça element yüzdeleri (%)				
	C	N	O	Ag	Ti
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	73,96	15,91	8,01	1,46	0,65
PAN/%3TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	73,69	14,90	8,48	1,23	1,70

Ayrıca TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin filament yapısı içerisindeki dispersiyonları elemental haritalama ile belirlenmiştir. Elemental haritalama (Şekil 3.60), nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılmış olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.60 : Elemental haritalama ile elde edilen nanopartikül dağılımları:

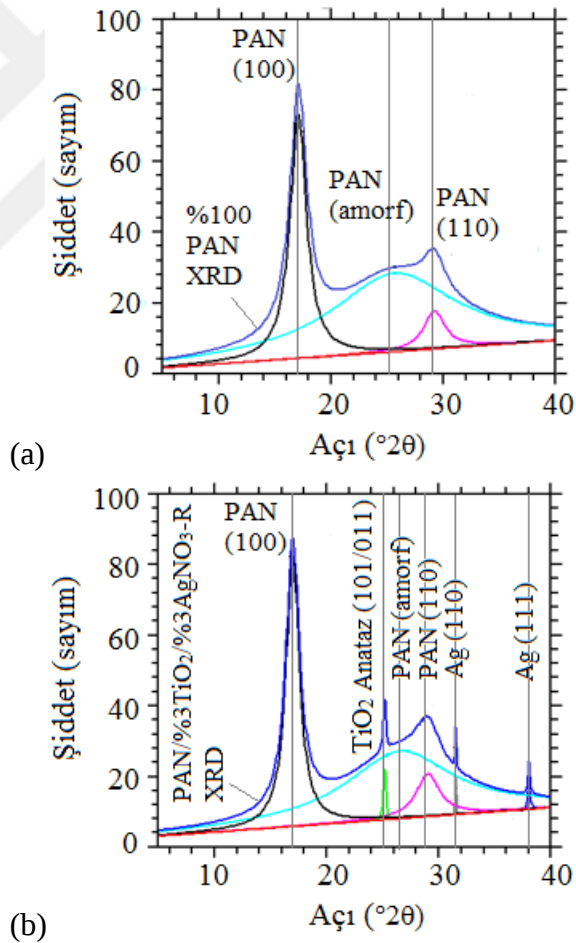
- (a) PAN/%1 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R filamentindeki Ag dağılımı;
- (b) PAN/%1 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R filamentindeki TiO_2 dağılımı;
- (c) PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R filamentindeki Ag dağılımı;
- (d) PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R filamentindeki TiO_2 dağılımı.

X-Işımları kırınımı spektroskopisi

Kompozit filamentlerin kristal yapısını incelemek ve kristaliniteyi (%) belirlemek üzere XRD kullanılmıştır. Elde edilen XRD grafikleri Şekil 3.61'de, kristalinite değerleri ve piklerin gözleendiği kırınım açıları Çizelge 3.63'te verilmiştir.

% 100 PAN filamentinin XRD grafiği incelendiği zaman, 16,7, 26,7 ve 29,2° kırınım açıları (2θ) görülür. 16,7 ve 29,2 ° kırınım açıları 0,52 ve 0,3 nm mesafelerine karşılık gelmektedir ve altıgen kristal birimin (100) ve (110) olarak indeksli, $a=b=0,6$ nm ölçülerine karşılık gelmektedirler (Hu ve diğ, 1995). 26,7 ° derecede gözlenen geniş pik, 0,34 nm mesafesine karşılık gelmektedir ve polimer içerisindeki amorf yapıyı

göstermektedir. PAN filamentlerinin tipik kırınımları, tüm numunelerde gözlenmiştir. TiO_2 , üç farklı kristal yapıda bulunabilmektedir: Anataz (tetragonal, $a = b = 0,3785$ nm, $c = 0,9514$ nm), rutil (tetragonal, $a = b = 0,4593$ nm, $c = 0,2959$ nm) ve brokit (ortorombik, $a = 0,9182$ nm, $b = 0,5456$ nm, $c = 0,5143$ nm) (Dastjerdi ve Montazer, 2010; Howard, 1991). Kullanılan TiO_2 'in anataz ve rutil karışımı olduğunun bilinmesi nedeni ile, XRD taramasının yapıldığı $5-40^\circ 2\theta$ aralığında, $25,32^\circ$ 'de 101/011 olarak indeksli anataz piki ve $27,45^\circ$ 'de 110 indeksine sahip rutil pikinin görülmesi beklenmiştir. Fakat sadece anataz kristal formuna ait $2\theta = 25.3475^\circ$ piki gözlenmiştir. Rutil fazın XRD cihazı tarafından tespit edilemeyecek şekilde düşük oranda olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, Ag nanopartikül içeren filamentlerin XRD grafiklerinde $2\theta=31,01^\circ$ ve $2\theta=38,08^\circ$ 'de görülen pikler, Ag kristal yapısındaki (110) ve (111) düzlemlerini göstermektedir (Demirsoy ve diğ, 2016).



Şekil 3.61 : (a) %100 PAN ve (b) PAN/%3TiO₂/ %3AgNO₃-R kompozit filamentin XRD spektrumları ve spektrum çözümlemeleri.

Çizelge 3.63 : Kompozit filamentlerin %100 PAN ile karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları.

Numuneler	Kristalinite (%) PAN	PAN (100) (°2θ)	PAN (Amorf) (°2θ)	PAN (110) (°2θ)	TiO ₂ Anataz 101/011	Ag 110	Ag 111
%100 PAN	29,7	16,95	26,70	29,20	-	-	-
PAN/%1TiO ₂	27,9	16,95	26,71	29,19	25,35	-	-
PAN/%3TiO ₂	26,3	17,02	26,71	29,28	25,35	-	-
PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	23,0	17,00	26,71	29,28	25,35	-	-
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	28,0	17,00	26,71	29,28	25,35	31,01	38,07
PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	21,4	16,97	26,71	29,28	25,35	-	38,08
PAN/%3TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	29,1	17,03	26,71	29,28	25,35	31,01	38,08

Ölçülen kristalinite değerleri, TiO₂ nanopartiküllerin kristal yapıyı bozduğunu, Ag nanopartiküllerin ise çalışılan oranlarda, eklenen miktar ile doğru orantılı şekilde kristaliniteyi arttırdığını göstermiştir. Örneğin, %100 PAN filamentin kristalinitesi %27,9 iken, filament yapısına %1 TiO₂ eklendiği zaman, kristalinite %27,9'a düşmüş, TiO₂ oranı %3'e yükseldiğinde, %26,3 olmuştur. Literatüre bakıldığında zaman, Han ve Yu (2006), PET filament yapısına TiO₂ eklendiğinde kristalinitenin düştüğünü göstermişlerdir. TiO₂ ve Ag nanopartikülleri filament yapısına birlikte eklendikleri zaman, kompozit filamentlerin kristalinite değerlerinin, eklenen katkı miktarları ile ilişkili olduğu görülmüştür. Genel olarak, TiO₂ ve Ag nanopartiküllerinin filamentlerin kristal yapısını olumsuz etkiledikleri söylenebilir çünkü üretilen kompozit filamentlerin tümünün kristalinite değerlerinin % 100 PAN filamentinden daha düşük olduğu görülmüştür. Filament yapısına eklenen nanopartikül oranlarının artması ile kristal yapının bozulmasını beklenmektedir ancak, Ag nanopartiküllerin PAN'in nitril grupları ile bağ kurması, homojen bir şekilde dağılmalarını sağlamaktadır (Wang ve diğ, 2005). Ag nanopartiküllerin homojen dağılmaları ve PAN'in nitril gruplarına bağlanması ile bağlantılı bir şekilde PAN makromoleküllerinin yerleşimini olumlu etkilediği ve kristaliniteyi arttırıcı etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. TiO₂ varlığında, % 1 AgNO₃ eklenmesi, kristaliniteyi düşürürken; % 3 AgNO₃ eklenmesi ile kristalinite yükselmiş ve %100 PAN'in kristalinite düzeyine ulaşmıştır.

Mekanik özellikler

Farklı oranlarda TiO₂ ve AgNO₃ içeren filamentlerin mekanik özellikleri Çizelge 3.64'te görülmektedir.

Nanokompozit polimerlerin mekanik özellikleri katkı maddeleri, katkı maddelerinin şekilleri, boyutları, miktarları, yapı içerisindeki homojen dağılıp dağılmadıkları,

oryantasyonları, polimer ile aralarındaki etkileşimler gibi pek çok faktöre bağlıdır (Selvin ve diğ, 2004; Mareri ve diğ, 1998; Kausch ve diğ, 2000; Patra ve diğ, 2012).

Çizelge 3.64 : TiO₂ ve AgNO₃ katkılı kompozit filamentlerin mekanik özellikleri.

Numuneler	Kopma Mukavemeti (cN/tex)±s	Kopma Uzaması (%)±s
%100 PAN	5,88±0,87	14,92±1,40
PAN/%1TiO ₂	5,03±0,23	14,35±1,17
PAN/%3TiO ₂	4,89±0,29	13,10±1,39
PAN/%1TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	5,52±0,75	19,83±1,20
PAN/%1TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	8,72±2,15	19,75±5,65
PAN/%3TiO ₂ / %1AgNO ₃ -R	5,38±0,42	24,13±2,19
PAN/%3TiO ₂ / %3AgNO ₃ -R	6,91±1,30	21,19±3,06

Filament yapısına TiO₂ eklenmesi sonucunda kopma mukavemeti ve kopma uzaması azalmıştır. Bu sonuç, literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Han ve Yu, 2006; Selvin ve diğ, 2004). Bu durumun, mukavemet testi esnasında stres noktaları olarak davranan nanopartikül topraklarından ve topraklar etrafında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Yazdanshenas ve ark, 2012). Ayrıca, TiO₂ ilavesi ile kristalinitenin azalmış olması nedeni ile TiO₂ nanopartiküllerinin, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi azaltmış olabileceği düşünülmektedir (Han ve Yu, 2006). TiO₂ ilavesi ve artan TiO₂ ile kopma uzamasının azalması, literatürde TiO₂ nanopartiküllerinin makromoleküllerin hareket kabiliyetini azaltması ile açıklanmaktadır (Shayestehfar ve diğ, 2014). Gümüş katkısı ile kopma mukavemeti artarken, kopma uzaması azalmıştır. %1 TiO₂ içeren kompozit filamentlerin mukavemeti, %1 AgNO₃ ilavesi ile 5,03 cN/tex’ten 5,52 cN/tex’e, % 3 AgNO₃ ilavesi ile 8,72 cN/tex’e yükselmiştir. Benzer eğilim, %3 TiO₂ içeren kompozit filamentlerde de gözlenmiştir.

Ag katkısı ile oluşan mekanik özelliklerde iyileşme, Ag nanopartiküllerinin PAN’ın nitril gruplarına koordinasyon bağlarıyla bağlanması ile açıklanmaktadır (Wang ve diğ, 2005). Ayrıca yine bu bağlar neticesinde makromoleküllerin hareket edebilme kabiliyeti azalmakta, dolayısı ile kopma uzaması azalmaktadır. TiO₂’in kopma mukavemetini azaltıcı etkisi hem TiO₂ hem de AgNO₃ içeren kompozit liflerde de belirgindir. Katkı oranının artması ile kopma uzamasının artış göstermesi katkı malzemeleri neticesinde yapıda meydana gelen boşlukların sünme etkisine sahip olmasından kaynaklanabilir.

Elektriksel iletkenlik

TiO₂ ve AgNO₃ içeren kompozit yapıları filamentlerde ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.65'te görülmektedir.

Çizelge 3.65 : TiO₂ ve AgNO₃ katkıları kompozit filamentlerin elektriksel iletkenlikleri.

Numuneler	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
%100PAN	-
PAN/%1TiO ₂	$1,95 \times 10^{-4} \pm 1,74 \times 10^{-5}$
PAN/%3TiO ₂	$1,68 \times 10^{-4} \pm 2,33 \times 10^{-5}$
PAN/%1TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R	$1,36 \times 10^{-4} \pm 2,21 \times 10^{-5}$
PAN/%1TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R	$2,77 \times 10^{-4} \pm 2,78 \times 10^{-5}$
PAN/%3TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R	$1,28 \times 10^{-4} \pm 3,65 \times 10^{-5}$
PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R	$2,48 \times 10^{-4} \pm 5,11 \times 10^{-5}$

%100 PAN filamentlerde elektriksel iletkenlik değeri ölçülemezken, kompozit filamentlerdeki elektriksel iletkenlik 10⁻⁴ S/cm düzeylerinde ölçülmüştür. Filamentler TiO₂ ve gümüş nanopartiküllerin eklenmesi ile yarıiletken hale gelmişlerdir (Url-21; Url-22). Kompozit filamentlerin renginde oluşan farklılıklar, SEM görüntüleri, elemental analiz eklenen katkı miktarındaki artışa paralel olarak, filamentlerin yapısındaki nanopartikül miktarında artış olduğunu doğrulamasına rağmen, artan katkı oranlarının elektriksel iletkenlik değeri üzerine önemli düzeyde bir etkisi olmamıştır.

Termal özellikler

Termal özellikler DSC analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen siklizasyon sıcaklığı ve siklizasyon entalpi değerleri Çizelge 3.66'da verilmiştir.

Çizelge 3.66 : TiO₂ ve AgNO₃ katkıları kompozit PAN filamentlerin siklizasyon sıcaklıkları ve entalpi değerleri.

Numune	Siklizasyon sıcaklığı T _c (°C)	Siklizasyon Entalpisi (ΔH)
%100PAN	330,00	406,8
PAN/%1TiO ₂	331,83	353,1
PAN/%3TiO ₂	329,65	337,4
PAN/%1TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R	340,00	315,1
PAN/%1TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R	339,08	289,1
PAN/%3TiO ₂ /%1AgNO ₃ -R	338,46	276,4
PAN/%3TiO ₂ /%3AgNO ₃ -R	341,06	260,5

DSC grafikleri incelendiği zaman, 330 °C civarında, genellikle PAN yapısındaki siklizasyona bağlanan, nispeten geniş ekzotermik bir tepe görülmektedir (Fitzer ve

Muller, 1975; Ji ve diğ, 2008; Karacan ve Erdogan, 2012). Siklizasyonun gerçekleştiği sıcaklık değeri, filament yapısına TiO_2 eklenmesi ile değişmezken, AgNO_3 ilavesi ve izleyen kimyasal indirgeme ile artış göstermiştir.

Siklizasyon sıcaklığındaki artış, termal stabilitenin arttığını göstermektedir. Siklizasyon sıcaklığındaki artışın, yapıdaki termal iletkenlik değerleri yüksek malzemelerin ısıyı öncelikle kendileri üzerinde ilettikleri ve polimerin daha geç etkilenmesi ile açıklanmaktadır (Nurul ve Mariatti, 2011). Ayrıca, yapıya eklenen nanopartiküllerin makromoleküllerin daha düzgün yerleşmelerini sağlamaları siklizasyon için gerekli enerji miktarını azaltmış olabilir. Siklizasyon reaksiyonları sırasında ortaya çıkan ısı miktarını gösteren siklizasyon entalpi değeri ise katkı oranlarının ve katkı malzemelerinin artışı ile azalmıştır. Entalpi değerinin azalması, nitril grupları arasında bulunan nanopartiküllerin siklizasyon reaksiyonunu engellemiş olabileceğini düşündürmektedir (Mikołajczyk ve ark, 20010b). Ayrıca, PAN'in yapısında, nanopartiküllerin katalizör görevi üstlenmesi neticesinde, oda sıcaklığı koşullarında bir miktar siklizasyon gerçekleşmiş olabilir ki bu durum DSC testi sırasında daha az siklizasyon oluşması ile sonuçlanmaktadır.

Fotodegradasyon etkinliği

UV-Vis ölçümü neticesinde metilen mavisinin karakteristik absorbans bandı olan 663 nm'de ölçülen absorbans değerleri ve hesaplanan metilen mavisi eliminasyon yüzdesi değerleri Çizelge 3.67'de görülmektedir.

Çizelge 3.67 : TiO_2 ve AgNO_3 katkılı kompozit PAN filamentlerinin fotodegradasyon etkinlikleri.

Çözelti	Absorbans (663 nm)	Metilen mavisi eliminasyon yüzdesi (%)
Metilen mavisi çözeltisi (referans)	1,41	-
Metilen mavisi çözeltisi (UV sonrası)	1,34	5,00
%100PAN	0,81	42,7
PAN/%1 TiO_2	0,61	56,9
PAN/%3 TiO_2	0,42	70,2
PAN/%1 TiO_2 /%1 AgNO_3 -R	0,41	70,9
PAN/%1 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R	0,48	66,2
PAN/%3 TiO_2 /%1 AgNO_3 -R	0,36	74,1
PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R	0,50	64,2

%100 PAN filamentlerin daldırıldığı çözeltide 2 saatlik UV-ışığa maruziyet sonrasında %42,7 oranında metilen mavisi eliminasyonu gerçekleşmiştir. Bu

eliminasyon, fotoliz ve metilen mavisinin filamentler tarafından absorbe edilmesi ile ilgilidir. Filament yapısına TiO_2 eklenmesi ile fotodegradasyon etkinliği elde edilmiştir ve artan TiO_2 miktarı ile fotodegradasyon etkinliği de artmıştır. TiO_2 katkılı filamentlerin, çalışılan şartlarda %30'a kadar fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu söylenebilir. TiO_2 ile birlikte AgNO_3 eklendiği zaman bir fotokatalitik etkinlikte bir miktar düşme meydana gelmiştir. Bu durum dispersiyon kalitesinin olumsuz etkilenmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

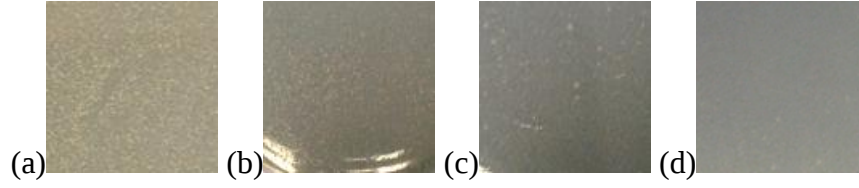
TiO_2 içeren kompozit filamentlerin yapısına % 1 AgNO_3 ilave edildiği zaman fotodegradasyon etkinliğinin %56,9'dan %70,9'a çıktığı görülmüştür. Gümüş nitrat miktarı arttırıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte bir miktar düşme meydana gelmiştir. Benzer eğilim, %3 TiO_2 içeren filamentlere AgNO_3 eklendiği zaman da görülmüştür. Gümüş nanopartiküllerin fotokatalitik etkinliğe sahip olmamakla beraber, TiO_2 ile birlikte kullanıldıkları zaman, elektronları çekerek, elektron-delik ayrılmasını ve bölgesel elektrik alan oluşturarak elektron hareketini kolaylaştırmaktadır (Dastjerdi ve Montazer, 2010). Artan AgNO_3 miktarı ile fotodegradasyon etkinliğinin düşmesinin, dispersiyon kalitesinin olumsuz etkilenmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Antibakteriyel etkinlik

ASTM D2149-10'a göre belirlenen antibakteriyel etkinlik değerleri Çizelge 3.68'de, inokulum karşılaştırmaları Şekil 3.62'de görülmektedir.

Çizelge 3.68 : Kompozit yapıları filamentlerin antibakteriyel etkinlikleri.

Numuneler	Başlangıç bakteri sayısı	Uygulama sonrası bakteri sayısı	Antibakteriyel etkinlik (%)
%100PAN	540000	460000	14,82
PAN/%1 TiO_2	540000	98000	81,85
PAN/%3 TiO_2	540000	75000	86,11
PAN/%1 TiO_2 /%1 AgNO_3 -R	540000	780	99,86
PAN/%1 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R	540000	10	99,99
PAN/%3 TiO_2 /%1 AgNO_3 -R	540000	880	99,84
PAN/%3 TiO_2 /%3 AgNO_3 -R	540000	48	99,99



Şekil 3.62 : %100 PAN ve kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesine yönelik inokulum karşılaştırmaları: (a)referans çözelti; (b)%100PAN; (c)PAN/%1TiO₂; (d) PAN/%1TiO₂/%1AgNO₃-R.

PAN antibakteriyel etkinlik göstermezken (Song ve diğ, 2013), Ag nanopartiküller tek başlarına ya da polimerlerin içine eklendikleri zaman antibakteriyel etkinlik göstermektedirler (Rujitanaroj ve diğ, 2010; Sichani ve diğ, 2010; Shi ve diğ, 2011; Mahapatra ve diğ, 2012). Antibakteriyel etkinlik mekanizmaları tam olarak bilinmemekle birlikte, literatürde pek çok teori görülmektedir. Gümüş nanopartiküllerin, hücre duvarına yapışıp zarar vererek hücrenin ölümüne neden oldukları, teorilerden bir tanesidir (Sondi ve Salopek-Sondi, 2004; Prabhu ve Poulouse, 2012). Önerilen bir diğer mekanizmaya göre, gümüş nanopartiküller bakteriye temas ettiği zaman, hücre zarına veren serbest radikaller oluşmaktadır (Danilcauk ve diğ, 2006; Kim ve diğ, 2007). Ayrıca, gümüş nanopartiküllerden salınan gümüş iyonları ile hücre zarında bulunan sülfür grupları ve hücre DNA'sı arasında gerçekleşen reaksiyonların da bakterilerin ölümü ile sonuçlandığı belirtilmiştir (Feng ve diğ, 2008; Morones ve diğ, 2005). TiO₂ nanopartiküllerin de antibakteriyel etkinlik gösterdikleri bilinmektedir (Kubacka ve diğ, 2014; Charpentier ve diğ, 2012; Joost ve diğ, 2015; Xing ve diğ, 2012). TiO₂ nanopartiküllerin antibakteriyel etkinlikleri, fotoaktivasyon sonucunda oluşan hidroksil radikalleri ve diğer reaktif oksijen ürünlerine bağlanmaktadır (Kubacka ve diğ, 2014). Bazı araştırmacılar; hidroksil radikallerinin, mikroorganizmaların hücre duvarına zarar verdiklerini, koenzim-A'ya bağlı enzim aktivitelerinde değişikliğe sebep olduklarını ve sonrasında hücre DNA'sına zarar verdiklerini belirtmişlerdir (Foster ve diğ, 2011; Kiwi ve Nadtochenko, 2005; Maness ve diğ, 1999; Vohra ve diğ, 2005; Gogniat ve Dukan, 2007).

%100 PAN antibakteriyel değilken, %1 ve %3 TiO₂ katkısı ile antibakteriyel etkinlik gelişmiştir. TiO₂ eklenmesi ile elde edilen antibakteriyel etkinliğin TiO₂ miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. %1 TiO₂ ilavesi ile % 81,8 antibakteriyel etkinlik elde edilirken, oranı %3'e çıkarılması ile antibakteriyel etkinliğin % 86,1'e yükseldiği görülmüştür. Nanopartiküllerin antibakteriyel etkinlikleri, nanopartiküllerin kimyasal yapıları (Adams ve diğ, 2006), konsantrasyonu (Kim ve diğ, 2007), boyutları (Liu ve

diğ, 2010), şekilleri (Pal ve diğ, 2007) ve mikroorganizmaların türüne (Huang ve diğ, 2008) bağlı olarak değişmektedir. TiO_2 nanopartiküllerin antibakteriyel etkinliklerinin, belli bir kritik değere kadar, miktar ile doğru orantılı olarak arttığı belirtilmektedir (Carré ve diğ, 2014). Gümüş nanopartiküllerin de eklenmesi ile antibakteriyel etkinlik artmış, gümüş katkı oranının artışı ile %100'e yaklaşmıştır.

En yüksek antibakteriyel etkinlik oranına, TiO_2 ve Ag nanopartiküllerin birlikte kullanılması ile ulaşıldığı görülmektedir. Nanopartiküllerin birlikte kullanılması sureti ile üretilen tüm filamentler % 99'un üzerinde antibakteriyel etkinlik göstermişlerdir. Bu filamentler, FTTS-FA-002 standardına göre antibakteriyel materyaller olarak adlandırılabilirler.

3.5 Nanokil Katkılı Kompozit PAN Nanolif Üretimi ve Analizi

Nanokiller katmanlı mineral silikatları yapısında nanopartiküllerdir. Araştırma çalışmalarında en çok kullanılan bentonit tipi nanokillerin yapıtaşı olan montmorillonittir. Yüksek saflıkta olup, fiyatı nispeten düşüktür ve kolayca modifiye edilebilmektedir. Doğal killer, genelde alkilfosfonyum ve alkilamonyum kanyonları ile modifiye edilirler ve uygulanan modifikasyon işlemi neticesinde hidrofobik yapı kazanarak, polimerler içerisinde kolayca dispers edilebilirler (Arao, 2015).

Polimer yapısına nanokil ilave edildiğinde, mekanik özellikler, termal stabilite, güç tutuşurluk ve bariyer özelliklerinin iyileşmesi beklenir (Jeong ve diğ, 2006). Özellikle güç tutuşur polimerlerin elde edilmesi amacı ile kullanılmaktadırlar. Çok miktarlarda (%2-5) nanokil ilavesinde güç tutuşurluk sağladıkları ve polimerlerin ısıya direncini arttırdıkları belirtilmektedir (Gilman ve diğ, 1998). %5'ten daha az nanokil ilavesi ile üretilen nanokompozit bir ticari ürün de mevcuttur (Morgan, 2006). Yanma esnasında, kompozit yapı polimerlerin yapısında baloncukların oluştuğu, bu baloncukların yüzeye harekete etmeye çalışırken, nanokil partiküllerini yüzeye itmesi sonucunda koruyucu izolasyon tabakası oluşturduğu, bu koruyucu tabakanın ise ısı yayılma hızını düşürerek güç tutuşurluk sağladığı düşünülmektedir (Qin ve diğ, 2005).

Tüm nanopartiküllerde olduğu gibi, nanokiller için de en büyük problem topaklanmalarıdır. Kompozit yapıda belli miktarın üzerinde kullanıldıkları zaman, van der Waals kuvvetlerinin etkisi, hidrofilik yapıları ve polimer ile olası uyumsuzlukları neticesinde topaklanırlar. Nanokil topakları içinde bulundukları polimerin

makromoleküllerinin düzgün bir şekilde yerleşmesine engel teşkil ederek, polimer yapısını ve özelliklerini olumsuz olarak etkilerler (Litchfield ve Baird, 2008; Sarasanantham ve diğ, 2010).

Bu çalışmada, poliakrilonitril nanoliflere güç tutuşurluk kazandırılmasına yönelik, nanolif yapısına bentonit nanokil eklenmiştir. Üretilen nanokil katkılı PAN nanoliflerin yanma davranışını belirlemek amacı ile Limit Oksijen İndeksi (LOI) değerleri belirlenmiştir. Güç tutuşurluk elde edilmesi için gerekli nanokil katkı yüzdesinin belirlenmesinden sonra, lif yapısına hem nanokil, hem de gümüş nanopartiküllerin eklenmesi ile güç tutuşur ve antibakteriyel özelliklere sahip multifonksiyonel PAN nanoliflerinin üretilmesi hedeflenmiştir.

3.5.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliakrilonitril (PAN) (Sigma Aldrich, 181315, ortalama M_w :150.000g/mol), Nanomer® nanokil (Sigma Aldrich, 682659, hidrofilik bentonit), dimetilformamid (DMF) kullanılarak hazırlandı.

Bentonit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ yapısındadır ve 360,31 g/mol molekül ağırlığına sahiptir.

3.5.2 Metot

3.5.2.1 Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Referans numune üretiminde ağırlıkça %7'lik PAN/DMF çözeltisi kullanıldı. Çözelti, 18,6 gram DMF içerisine 1,4 g PAN eklenip, 40 °C sıcaklıkta, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak hazırlandı.

Kompozit nanoweb üretimi için çözeltiler hazırlanırken; DMF içerisine %3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, ve 50 oranlarında nanokil eklenerek 10 dakika ultrasonik uç ile, ardından 45 dakika ultrasonik banyoda homojenize edildi. Hazırlanan dispersiyona ağırlıkça %7 olacak şekilde PAN eklenerek, 40 °C'de, 300 d/dk hızda 2,5 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

3.5.2.2 Elektroegirme

Nanolif üretimi, döner toplayıcı yatay elektroegirme düzeneğinde, küt uçlu, 1,25 mm dış çapa sahip Ultradent iğne kullanılarak, 1 ml/sa besleme hızında, 15 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, 10 cm olarak ayarlandı.

3.5.2.3 Karakterizasyon

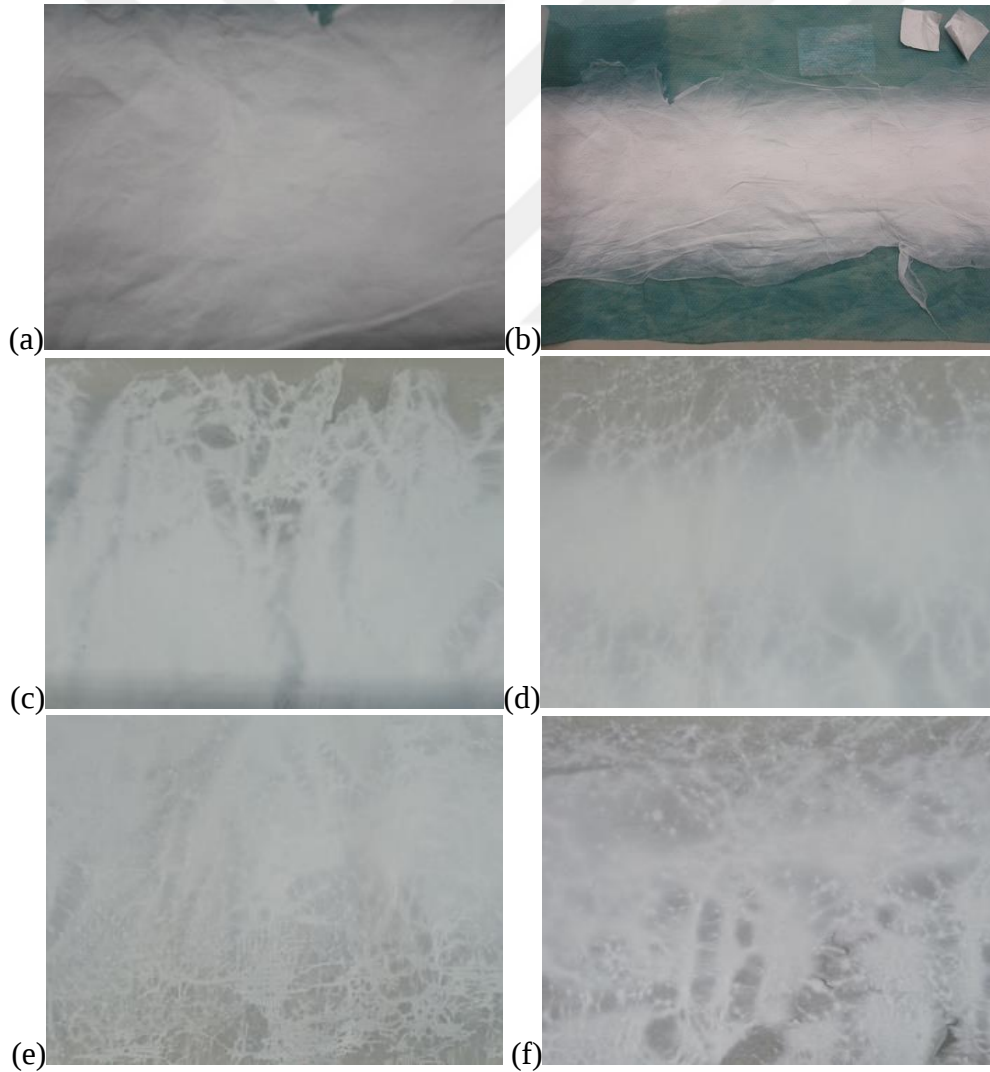
Üretilen nanoweblerin fotoğraf makinası ile resimleri çekildi ve geç tutuşurluk özelliğinin belirlenmesine yönelik, %100 PAN ve %3 nanokil içeren kompozit PAN nanoweb LOI değerleri ASTM 2863-13 standardına göre belirlendi.

3.5.3 Sonuçlar

Nanokil eklenen çözeltilerin çok stabil olmadıkları, çözelti içerisinde ultrasonik uç ve banyo uygulamaları ile dispers edilen nanokilllerin çok kısa sürede çözeltinin dibine çöktükleri gözlenmiştir.

Lif görünümü

Üretilen nanoweblerin resimleri Şekil 3.63'te görülmektedir.



Şekil 3.63 : %100 PAN ve nanokil katkılı kompozit nanoweblerin resimleri:
(a)%100PAN; (b) PAN-%3 nanokil; (c) PAN-%10 nanokil; (d) PAN-%20 nanokil;
(e) PAN-%30 nanokil; (f) PAN-%50 nanokil.

Nanokil katkısı ile nanoweb renginde çok belirgin bir değişim olmamıştır. %100 PAN nanoweb düzgün bir yapıya sahipken, nanokil eklenmesi ile lif yapısında bozulmalar meydana geldiği, topaklanmaların arttığı gözlenmiştir. Düşük katkı oranlarında lif yapısı korunurken, %10, %20, %30, %50 nanokil ilaveleriyle nanoweb yapısında çıplak gözle görülebilen topaklar gözlenmiştir. Uygulanan dispersiyon işlemleri ile topaklanmanın giderilmesi mümkün olmamıştır. Bu durumun kullanılan nanokilin hidrofil yapılı olması ile ilgili olabileceği ve uygulanabilecek bir modifikasyon işlemi ile hidrofob yapı kazandırılarak nispeten azaltılabileceği düşünülmektedir. Yüksek orandaki nanokil ilavesinde, lif yapısının bozulması ile birlikte nanoweb yapısının da etkilendiği, nanowebin toplayıcı üzerinde homojen bir yapıda oluşmadığı görülmüştür.

Kompozit nanolifin yanma davranışı (Limit oksijen indeksi)

%3 katkı oranının pek çok fonksiyonel özellik açısından yeterli olması ve daha yüksek katkı oranlarında nanolif mukavemetinin belirgin şekilde olumsuz etkilenmesi nedeni ile %3 nanokil içerikli nanowebin LOI değeri ölçülmüş ve PAN nanowebin LOI değeri ile kıyaslanmıştır.

%100 PAN nanowebin LOI değeri 16,8 ölçülürken, %3 nanokil ilavesi ile üretilen kompozit PAN nanowebin LOI değerinde bir artış görülmemiştir. Yüksek nanokil içerikli kompozit PAN nanowebler, nanokil ilavesi neticesinde lif yapısı ve nanoweb yapısının olumsuz etkilenmiş olmasında dolayı yanma davranışları açısından test edilmemişlerdir.

Çok yüksek katkı oranlarında lif yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Güç tutuşurluk özelliği için çok yüksek nanokil katkısı gerekmektedir ancak lif yapısı bozulmaktadır. Mekanik özelliklerin ve lif yapısının korunduğu düşük nanokil katkı oranlarında güç tutuşurluk elde edilemediği için, çalışmanın multifonksiyonellik elde edilmesine yönelik aşaması gerçekleştirilmemiş, çalışma sonlandırılmıştır.

3.6 PA6(Öz)-PA/TiO₂(Kabuk) Koaksiyal Nanolif Üretimi ve Analizi

Tezin bu bölümünde izoproturona karşı fotokatalitik degradasyon etkinliği gösteren uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerin üretilmesi hedeflendi. Yapılanlar 7 ayrı bölümde ele alındı.

İlk bölümde farklı çözelti hazırlama yöntemlerinin TiO₂'nin nanolif yapısı içerisinde dağılımı yönünden etkinlikleri incelendi. İkinci bölümde, farklı oranlarda TiO₂ içeren

uniaksiyal nanolifler üretilirken, üçüncü bölümde öz olarak %100 PA 6 çözeltisi, kabuk olarak farklı oranlarda TiO_2 içeren kompozit PA 6 çözeltileri kullanılarak koaksiyal nanolifler üretildi. Dördüncü bölümde, kabuk kısmında kullanılan TiO_2 oranları arttırılarak koaksiyal elektroğirmenin bir kaplama yöntemi olarak kullanılmasına yönelik çalışıldı. Beşinci bölümde üretilen kompozit nanolifler SEM ve FTIR ile karakterize edilip, SEM görüntülerine göre nispeten düzgün lif yapısına sahip olan ve FTIR sonuçlarına göre en yüksek TiO_2 absorbanı (447 nm) gösteren nanolifler belirlenip, elektroğirme makinasında homojen ağırlığa sahip geniş nanowebler üretilerek, izoproturona karşı fotokatalitik degradasyon etkinlikleri belirlendi. Elde edilen fotokatalitik etkinlik sonuçları, fotoliz, %100 PA 6'nın fotokatalitik etkinliği ve TiO_2 kaplamalı PA 6 nanoliflerin fotokatalitik etkinlikleri ile karşılaştırıldı. Altıncı bölümde, %60 TiO_2 içeren %13'lük PA 6 çözeltisinden uniaksiyal nanolifler ve öz olarak %13'lük PA 6, kabuk olarak %60 TiO_2 içeren %13'lük PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanolifler döner toplayıcı üzerine üretildiler ve yönlenmiş kompozit koaksiyal nanolifleri içeren nanowebler mekanik özellikleri açısından değerlendirildiler. Yedinci bölümde ise, özünde AgNO_3 , kabuk kısmında TiO_2 içeren PA6 koaksiyal nanolifleri üretilerek, morfolojik ve izoproturona karşı fotokatalitik etkinlik açısından değerlendirildiler.

3.6.1 Çözelti hazırlama yöntemlerinin nanoweb yapısındaki TiO_2 dağılımına etkisinin incelenmesi

3.6.1.1 Malzeme

Elektroğirme çözeltileri poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO_2) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanılarak hazırlandı.

3.6.1.2 Metot

Elektroğirme çözeltilerinin hazırlanması

Literatürde 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisinde hazırlanan %13 ila 20 aralığında konsantrasyona sahip PA 6 çözeltilerinin elektroğirme ile nanolif üretiminde optimum şartlarda uniform nanoliflerin oluşumunu sağladıkları görülmektedir. Buna bağlı olarak, çözelti konsantrasyonu %16 olarak belirlendi. %16'lık PA 6 çözeltisine %50 TiO_2 eklendiği zaman artan çözelti viskozitesi nedeni

ile şırınga içerisine çekilemedi ve dolayısı ile düzgün bir şekilde elektroğirme bölgesine beslenemedi. Daha düşük viskoziteye sahip bir çözelti elde edilmesine yönelik olarak çözelti konsantrasyonu %13'e düşürüldü ve konsantrasyonun %13'e düşürülmesi, %50 TiO₂ eklenebilmesine olanak verdi.

Referans olarak %100 PA6 nanoweb'in üretimi için gerekli miktarda PA6, 50:50 formik asit: asetik asit çözeltisine eklendi ve manyetik karıştırıcıda (Phoenix RSM-01S) 3 saat karıştırılarak PA6'nın çözünmesi sağlandı. TiO₂ içeren kompozit elektroğirme çözeltilerinin hazırlanmasında aşağıda açıklandığı şekilde 5 farklı prosedür uygulanırken (Çizelge 3.69), çözeltilere PA 6 ağırlığına göre %50 TiO₂ eklendi.

Çizelge 3.69 : PA 6/%50TiO₂ çözeltisinin hazırlanmasında uygulanan farklı çözelti hazırlama yöntemleri.

Yöntem	Uygulanan yöntem
1	TiO ₂ nanopartikülleri, PA6 çözeltisine eklenip; 30 dk manyetik karıştırıcı, 10 dk ultrasonik banyo.
2	TiO ₂ nanopartikülleri, PA6 çözeltisine eklenip; 30 dk manyetik karıştırıcı, 2 saat ultrasonik banyo.
3	TiO ₂ nanopartikülleri formik asit: asetik asit karışımına eklenip 2 saat ultrasonik banyo; sonra PA6 eklenip, 3 saat manyetik karıştırma.
4	TiO ₂ nanopartikülleri, formik asit: asetik asit karışımına eklenip 2 saat ultrasonik banyo; sonra PA6 eklenip, sırayla 3 saat manyetik karıştırma ve 30 dk ultrasonik banyo.
5	TiO ₂ nanopartikülleri, formik asit: asetik asit karışımına eklenip; 18 saat manyetik karıştırıcı ve 2 saat ultrasonik banyo; sonra PA6 eklenip, 3 saat manyetik karıştırıcı

İlk yöntemde; %13'lük PA6 çözeltisi hazırlandı, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak PA 6'nın çözünmesi sağlandı. Bu çözeltiye TiO₂ nanopartikülleri eklenip, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve sonrasında 10 dk ultrasonik banyoda (1510 Branson) homojenize edildi.

İkinci yöntemde; %13'lük PA6 çözeltisi hazırlandı, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak PA 6'nın çözünmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiye TiO₂ nanopartikülleri eklenip, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve ardından 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildi.

Üçüncü yöntemde; TiO_2 nanopartikülleri, formik asit: asetik asit karışımına eklenip, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra, PA 6 eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı.

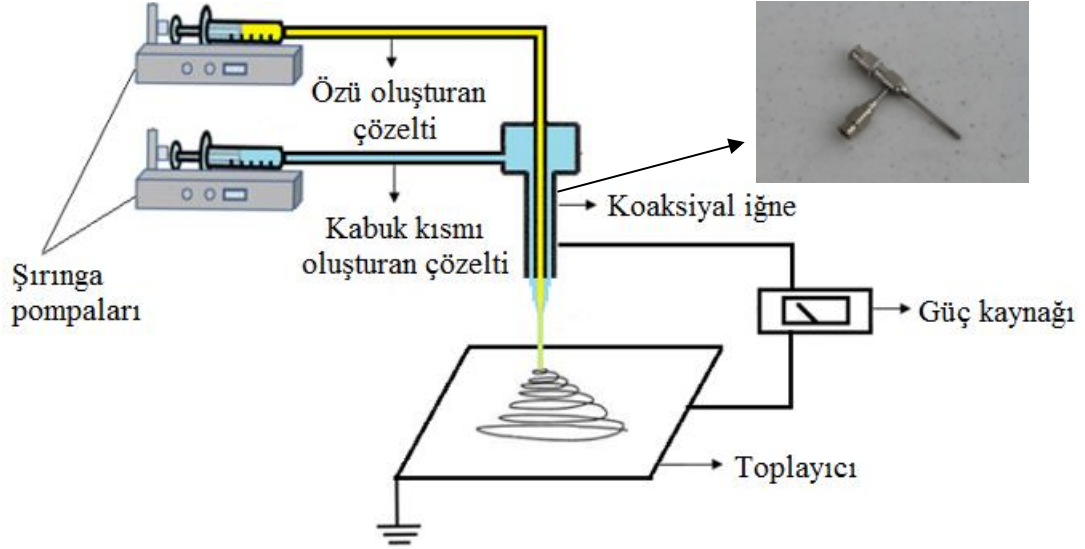
Dördüncü yöntemde; TiO_2 nanopartikülleri, formik asit: asetik asit karışımına eklenip, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra, PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. İlaveten 30 dk ultrasonik banyoda homojenize edildi.

Beşinci yöntemde; TiO_2 formik asit: asetik asit karışımına eklenip, 18 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildi. Daha sonra PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı.

Elektroegirme

Hazırlanan çözeltiler hem uniaksiyal (konvansiyonel), hem de koaksiyal nanolif üretiminde kullanıldı. Uniaksiyal nanolif üretimi için, bir adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış sabit toplayıcıdan oluşan konvansiyonel elektroegirme düzeneği kullanılırken; çözeltiler 10 ml şırıngalara dolduruldu ve PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile ucu 90° aşağıya doğru eğrilen metal uniaksiyal iğneye (Sigma Aldrich, Z261351-1EA, paslanmaz çelik 316 şırınga iğnesi, düz uçlu, 18 gauge) beslendi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm, çözelti besleme hızı 0,5 ml/sa, voltaj 20 ila 22 kV aralığında değiştirilerek stabil elektroegirme elde edilmeye çalışıldı.

Koaksiyal nanolif üretimi Şekil 3.64'te görülen, yukarıdan aşağıya nanolif oluşumunu sağlayan, iki adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış sabit toplayıcıdan oluşan konvansiyonel elektroegirme düzeneği ile üretildi. Öz ve kabuğu oluşturacak çözeltiler 10 ml şırıngalara doldurulup, PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile koaksiyal iğneye (Raméhart Custom Needle, 100-10-COAXIAL-2016, dış iğne dış çapı: 1,7 mm, iç iğne dış çapı: 0,9 mm) beslendi. 50:50 Formik asit: asetik asit içerisinde hazırlanan ağırlıkça %13'lük PA6 çözeltisi öz olarak beslenirken, yine 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde hazırlanan PA6/%50 TiO_2 çözeltisi kabuk olarak kullanılarak koaksiyal yapıli nanolifler üretildi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm, öz çözeltinin besleme hızı 0,1 ml/sa, kabuk çözelti besleme hızı 0,5 ml/sa, voltaj 20-23 kV olarak ayarlandı.



Şekil 3.64 : Koaksiyal elektroğirme düzeneğinin şeması.

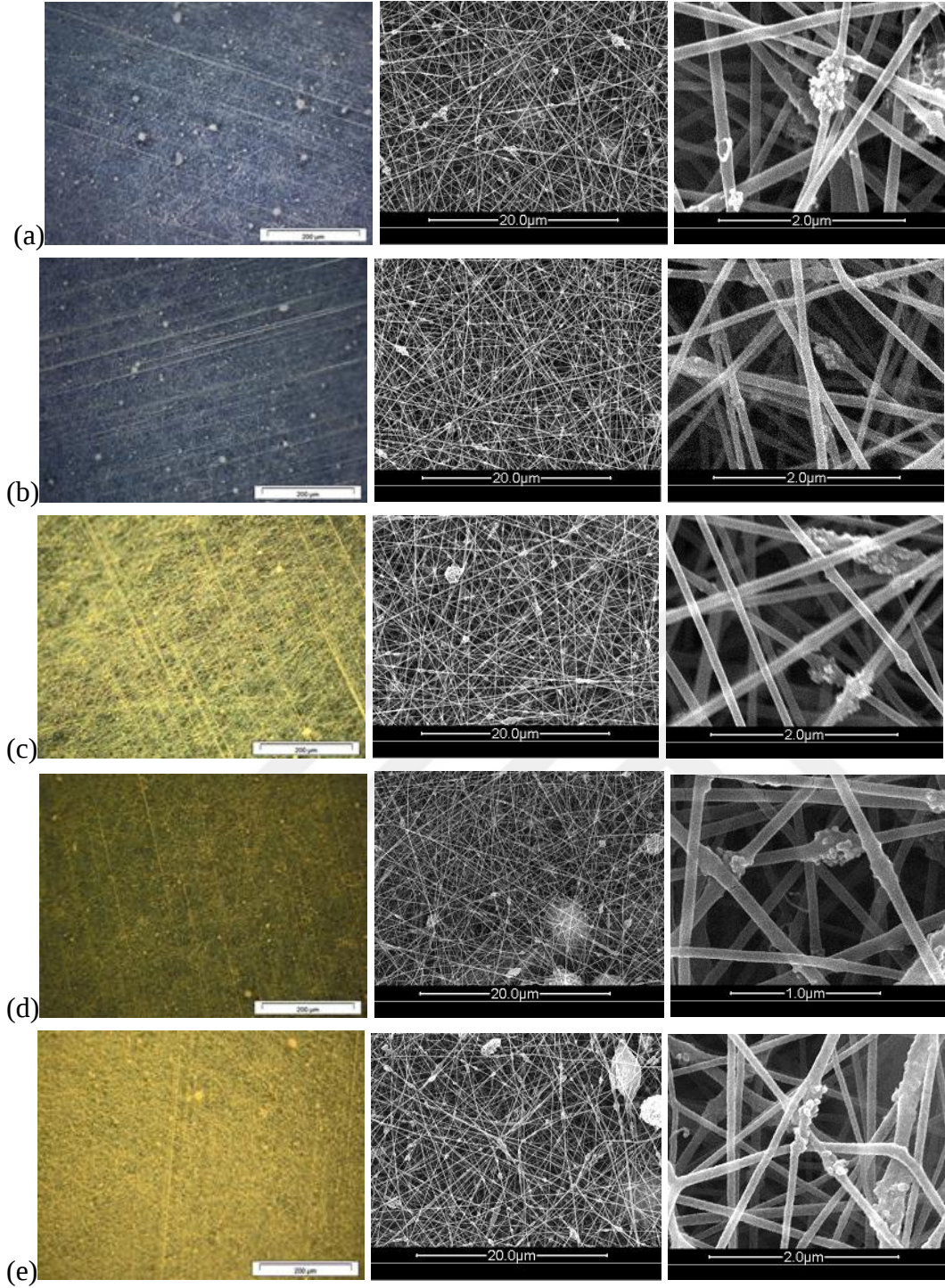
Karakterizasyon

Üretilen nanoliflerin morfolojileri optik mikroskop (Olympus BX51SEM) ve SEM (Jeol Quanta 200 FESEM) ile analiz edildi. Optik mikroskop görüntülerinden nanoweblerin genel görünüm değerlendirilirken, SEM görüntülerinden hem lif yapısı değerlendirildi, hem de çap ölçümleri yapılarak ortalama lif çapları hesaplandı. SEM analizi öncesinde nanoliflere Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapıldı. SEM görüntülerinden Image J programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

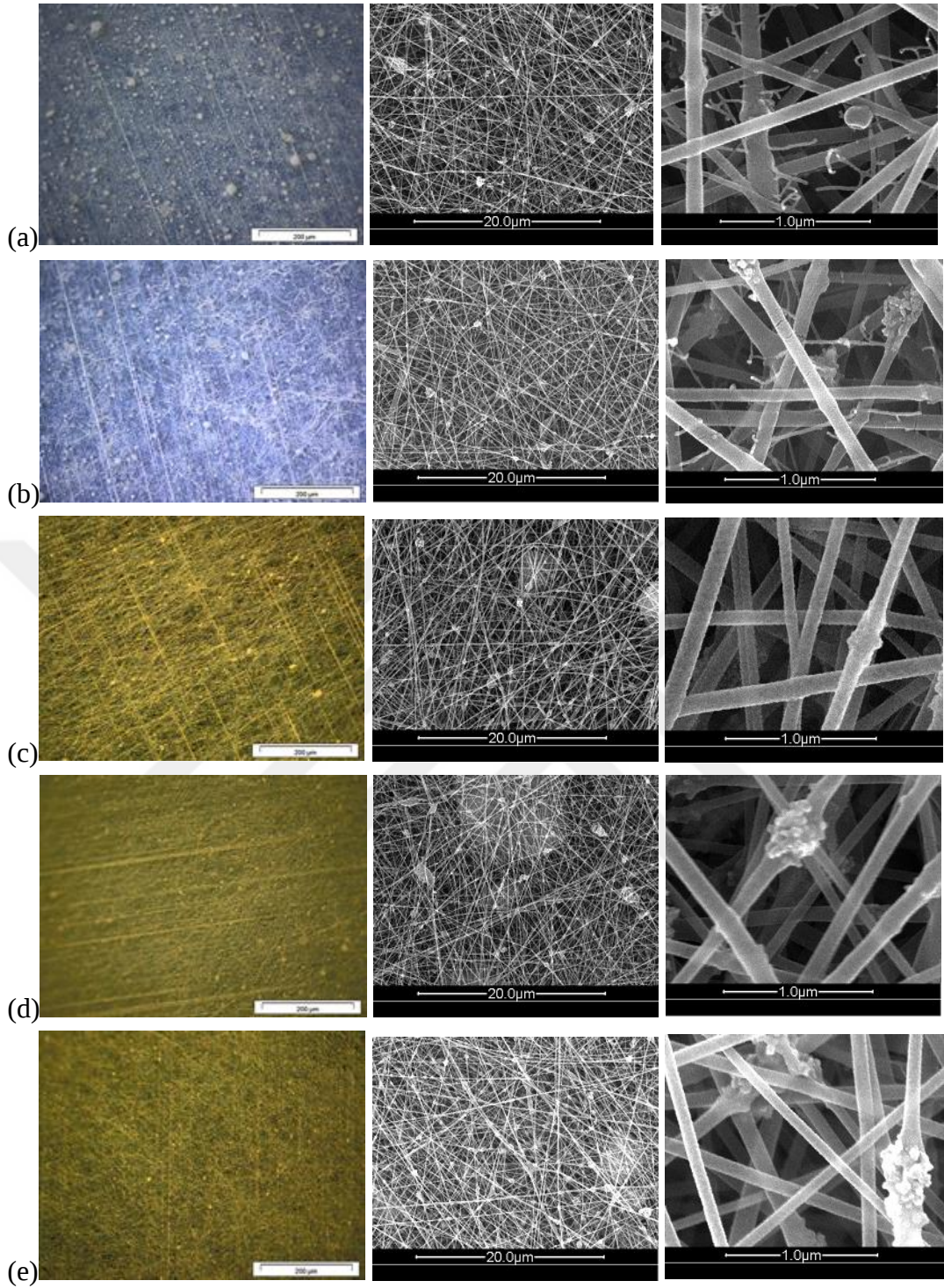
3.6.1.3 Sonuçlar

Morfoloji

Şekil 3.65'te çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan uniaksiyal nanoliflerden (PA6/50wt%TiO₂) alınan optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranları ile çekilen SEM görüntüleri verilirken; Şekil 3.66'da çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan öz (%100 PA6) – kabuk (PA6/%50TiO₂) koaksiyal nanoliflerden (Mesafe: 10 cm; öz besleme hızı: 0,1 ml/sa; kabuk besleme hızı: 0,3 ml/sa; voltaj: 20-23kV) alınan optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranları ile çekilen SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.65 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan PA6/%50TiO₂ uniaksial nanoliflerin 20 kat büyütme ile çekilen optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri: (a) 1. yöntem; (b) 2. yöntem; (c) 3. yöntem; (d) 4. yöntem; (e) 5. Yöntem.



Şekil 3.66 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan öz (100% PA6) – kabuk (PA6/50wt%TiO₂) koaksiyal nanoliflerin 20 kat büyütme ile çekilen optik mikroskop görüntüleri ve farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri: (a) 1. yöntem; (b) 2. yöntem; (c) 3. yöntem; (d) 4. yöntem; (e) 5. Yöntem.

Nanopartikül topraklarının küçük parçalara bölünmesinde bölünme, erozyon ve dağılma şeklinde 3 farklı mekanizma etkindir. Bölünme (rupture), büyükçe bir nanopartikül topağının, aynı ya da farklı boyutlarda daha sonra tekrar daha küçük parçalara bölünebilecek küçük toplara bölünmesidir. Erozyon (erosion), büyükçe

nanopartikül topraklarının yüzeyinden daha sonra bir değişikliğe uğrayamayacak temel partiküller ya da irili ufaklı toprakların ayrılmasıdır. Dağılma (shattering) ise, büyükçe bir topağın büyük bir enerji ile tek seferde küçük partiküllere ayrışmasıdır (Othman ve diğ, 2012; Ozcan-Taskin ve diğ, 2009). Ultrasonik homojenizasyon, nanopartiküllerin dispersiyonlarının hazırlanmasında en çok kullanılan, verimli olarak görülen bir yöntemdir. Ultrasonik homojenizasyon uygulamalarında, bölünme ve erozyon mekanizmaları aktiftir (Othman ve diğ, 2012). Mandzy ve diğ. (2005), devam eden ultrasonik homojenizasyonun, tekrar topraklaşmaya neden olduğunu göstermişlerdir. Ticari kullanımda olan nanopartiküllerin hiç birisi, temel parçacık boyutlarında değildir. Optik mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiğinde, çözelti hazırlanmasında kullanılan 3. yöntemin, TiO_2 nanopartiküllerinin nanoweb yapısı içerisinde dağılmasında nispeten daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Üretilen nanoliflerin ortalama çap değerleri Çizelge 3.70’de verilmiştir. Uygulanan farklı çözelti hazırlama yöntemlerinin nanoliflerin ortalama çap değerleri üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 3.70 : Çözeltileri farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan PA6/50w% TiO_2 uniaksial nanolifler ve öz (100% PA6) - kabuk (PA6/50wt% TiO_2) koaksiyal nanoliflerin ortalama lif çapları.

Çözelti hazırlama yöntemi	PA6/%50 TiO_2 uniaksial nanoliflerin çapları (nm)	Öz (%100 PA6) kabuk (PA6/%50 TiO_2) koaksiyal nanoliflerin çapları (nm)
Yöntem 1	98,22±17,96	93,98±22,19
Yöntem 2	86,09±15,26	96,97±18,83
Yöntem 3	97,35±15,30	114,40±17,53
Yöntem 4	80,35±16,39	86,70±14,51
Yöntem 5	88,37±25,91	94,08±14,62

Çalışmanın devamında üretilen numunelerin çözeltileri hazırlanırken 3. yöntem uygulanmıştır.

3.6.2 TiO_2 oranlarının uniaksial nanolif oluşumuna etkisinin incelenmesi

Bu bölümde uniaksial nanolif yapısına eklenen TiO_2 oranları arttırılmaya çalışıldı (% 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70) ve artan TiO_2 oranlarının nanolif yapısı ve elektroğrilebilirliğe etkileri incelendi.

3.6.2.1 Malzeme

Elektroegirme çözeltileri, poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO₂) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanılarak hazırlandı.

3.6.2.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Elektroegirme çözeltileri hazırlanırken gerekli miktarda (%10, 20, 30, 40, 50, 60, ve 70) TiO₂ nanopartikülleri, 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisine eklenip, bu dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildi. Daha sonra PA6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak PA6'ın çözünmesi sağlandı.

Referans nanoweb üretiminde kullanılmak üzere 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde ağırlıkça %13'lük PA6 çözeltisi hazırlandı. Bunun için, gerekli miktarda PA6, 50:50 formik asit: asetik asit solvent karışımına eklendi ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Elektroegirme

Uniaksiyal nanolif üretimi için, bir adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış sabit toplayıcıdan oluşan konvansiyonel elektroegirme düzeneği kullanıldı. Çözeltiler 10 ml şırıngalara doldurularak, PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile ucu 90° aşağıya doğru eğrilen metal uniaksiyal iğneye (Sigma Aldrich, Z261351-1EA, paslanmaz çelik 316 şırınga iğnesi, düz uçlu, 18 gauge) beslendi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, voltaj 15 kV olarak ayarlandı. Çözelti besleme hızı %10-50 aralığında TiO₂ içeren numunelerin üretimi sırasında 0,5 ml/sa olarak ayarlanırken, %50'nin üzerinde TiO₂ içeren numunelerde 0,3 ml/sa olarak ayarlandı. Üretilen uniaksiyal nanoliflerin listesi Çizelge 3.71'de görülmektedir.

Karakterizasyon

Üretilen nanoliflerin morfolojileri optik mikroskop (Olympus BX51SEM) ve SEM (Jeol Quanta 200 FESEM) ile analiz edildi. Optik mikroskop görüntülerinden nanoweblerin genel görünüm değerlendirilirken, SEM görüntülerinden hem lif yapısı değerlendirildi, hem de çap ölçümleri yapılarak ortalama lif çapları hesaplandı. SEM analizi öncesinde nanoliflere Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapıldı. SEM görüntülerinden Image J programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı

ölçüldü. Ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplanarak, Ort.±s olarak belirtildi.

Thermo Scientific ATR-FTIR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile üretilen TiO₂ içerikli PA6 nanoliflerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekilerek kimyasal yapıları değerlendirildi. Her bir numune için 32 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturuldu ve her bir spektrum amid I bandına göre normalize edildi.

Çizelge 3.71 : Farklı oranlarda TiO₂ içeren uniaksiyal liflerin listesi.

Numuneler	Proses Parametreleri
PA/%10 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,5 ml/sa; 15 kV
PA/%20 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,5 ml/sa; 15 kV
PA/%30 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,5 ml/sa; 15 kV
PA/%40 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,5 ml/sa; 15 kV
PA/%50 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,5 ml/sa; 15 kV
PA/%60 TiO ₂ (%13'lük PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,3 ml/sa; 15 kV
PA/%70 TiO ₂ (%12'lik PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,3 ml/sa; 15 kV
PA/%100 TiO ₂ (%10'luk PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,3 ml/sa; 15 kV
PA/%100 TiO ₂ (%10'luk PA6 çözeltisi)	6 cm; 0,3 ml/sa; 15 kV

3.6.2.3 Sonuçlar

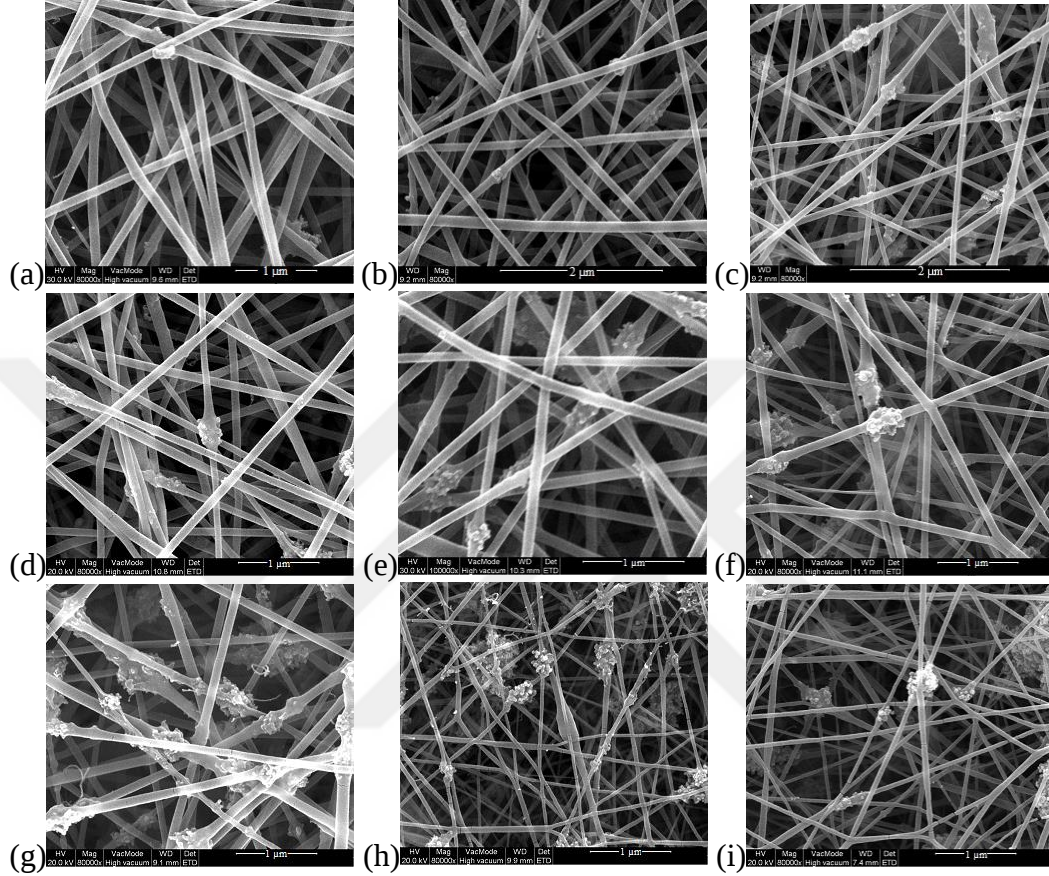
Morfoloji

Farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri eklenerek üretilen uniaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 3.67'de, ortalama çap değerleri Çizelge 3.72'de görülmektedir.

Uniaksiyal nanolif üretilirken, %13'lük PA6 çözeltisindeki TiO₂ katkı oranı %60'ın altında olduğu zaman stabil elektroegirme elde edilirken, %60 TiO₂ eklenmesi, elektroegirme prosesini olumsuz etkilemiştir. %70 TiO₂ eklendiğinde, elektroegirme çözeltisi iğne ucunda hızlıca katılaşarak iğnenin tıkanmasına sebep olmuştur. PA 6 çözeltisinin konsantrasyonu azaltılarak daha yüksek oranda TiO₂ eklenmesi mümkün olmuştur. %12'lik PA 6 çözeltisine %70 TiO₂ eklenmesi mümkün olurken, %10'luk PA 6 çözeltisine %150 oranında TiO₂ eklenerek elektroegirme ile nanolif üretilenmiştir.

TiO₂ oranı arttıkça, nanolif yapısındaki TiO₂ topaklarının sayısının arttığı ve topakların boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. Ortalama nanolif çapları incelendiğinde, %13'lük PA 6 çözeltisine %50'ye kadar TiO₂ eklendiği zaman nanolif çapının etkilenmediği görülmektedir. TiO₂ katkı oranı %60'a çıkarıldığında önemli düşme görülmüştür. Liflerin incelmesinin genel olarak TiO₂ katkı oranının artması ile

elektroegirme prosesinin stabilitesini kaybetmesi ve nanoliflerde oluşan yapısal deformasyonlara bağlı olduğu düşünülmektedir. Katkı oranlarının arttırılması, PA6 konsantrasyonunun azaltılmasını gerektirmiştir ki, bu da ortalama nanolif çapının azalması ile sonuçlanmıştır.



Şekil 3.67 : Farklı TiO_2 oranları ile üretilen uniaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri: (a)%10; (b) %20; (c) %30; (d)%40; (e)%50; (f)%60; (g) %70; (h)%100; (i)%150 TiO_2

Çizelge 3.72 : Farklı oranlarda TiO_2 içeren uniaksiyal nanoliflerin ortalama çapları.

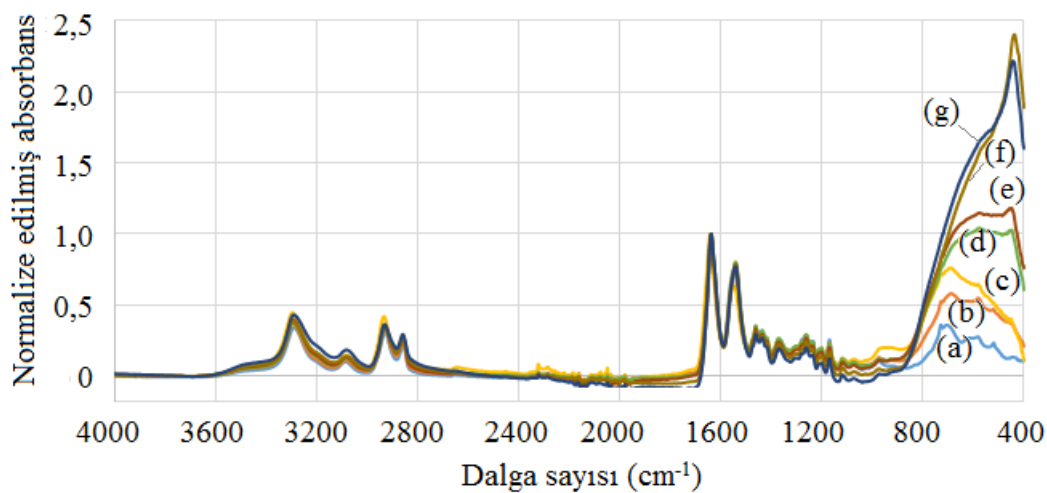
Numuneler	Ortalama lif çapı (nm) $\pm$ s
PA6 / %10 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	112,73 $\pm$ 16,66
PA6 / %20 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	100,54 $\pm$ 19,16
PA6 / %30 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	104,32 $\pm$ 21,23
PA6 / %40 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	100,87 $\pm$ 20,22
PA6 / %50 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	97,35 $\pm$ 15,30
PA6 / %60 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	76,27 $\pm$ 17,74 (Stabil değil)
PA6 / %70 TiO_2 (%13'lük PA6 çözeltisi)	Stabil değil.
PA6 / %70 TiO_2 (%12'lik PA6 çözeltisi)	93,12 $\pm$ 25,23
PA6 / %100 TiO_2 (%10'luk PA6 çözeltisi)	68,75 $\pm$ 32,12
PA6 / %150 TiO_2 (%10'luk PA6 çözeltisi)	65,18 $\pm$ 35,23

FTIR analizi

Farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri eklenerek üretilen uniaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 3.68’de, TiO₂ varlığını gösteren 447 nm’deki bandların absorbands değerleri Çizelge 3.73’te verilmiştir.

%100 PA 6 nanoliflerin FTIR spektrumlarında, 3300 cm⁻¹’deki band, hidrojen bağı yapmış N-H titreşimlerinden kaynaklanırken (Stachewicz ve diğ, 2012; Iwamoto ve Murase, 2003), 3066 cm⁻¹’deki band amid II bandının (N-H eğilme/C-N gerilme) overtonudur (Iwamoto ve Murase, 2003). 1625, 1530 ve 1364 cm⁻¹’teki bandlar sırası ile amid I (C=O gerilme) titreşimi, amid II (N-H eğilme/C-N gerilme) titreşimi ve/veya H-C-H asimetrik deformasyonu ve amid III (N-C=O iskelet yapısının titreşimi) titreşimi ve/veya H-C-H titreşimine karşılık gelmektedir (Mahmood ve diğ, 2013). 400-1000 cm⁻¹ aralığındaki kuvvetli absorpsiyon bandı Ti-O-Ti titreşimini göstermektedir (Oja ve diğ, 2004; Nolan ve diğ, 2009).

TiO₂ katkısı ile üretilen uniaksiyal kompozit nanoliflerin FTIR spektrumlarında, hem PA 6, hem de TiO₂ varlığını gösteren titreşim bandları görülmektedir. Düşük dalga sayısı bölgesindeki bandların TiO₂ miktarındaki değişime karşı hassas oldukları, bu bölgedeki bandların şiddetinin, nanolif yapısındaki TiO₂ oranı ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. %100 ve %150 TiO₂ içeren uniaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹’deki absorbands değerleri sırası ile 2,40 ve 2,22 olup, bu değerler, uniaksiyal nanoliflerde görülen en yüksek absorbands değerleridir.



Şekil 3.68 : (a)%100 PA6 nanoweb ve (b) PA6/%10TiO₂; (c)PA6/%30TiO₂; (d)PA6/%50TiO₂; (e)PA6/%70TiO₂; (f)PA6/%100TiO₂; (g)PA6/%150TiO₂ yapıları uniaksiyal nanoweberin FTIR spektrumları.

Çizelge 3.73 : Farklı oranlarda TiO₂ katkısı ile üretilen uniaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumlarında görülen 447 cm⁻¹'deki bandın absorbens değeri.

Numuneler	447 cm ⁻¹ 'deki absorbens değeri
%100 PA	0,18
PA6/%10 TiO ₂	0,43
PA6/%30 TiO ₂	0,47
PA6/%50 TiO ₂	1,03
PA6/%70 TiO ₂	1,29
PA6/%100 TiO ₂	2,40
PA6/%150 TiO ₂	2,22

3.6.3 TiO₂ oranlarının koaksiyal nanolif oluşumuna etkisinin incelenmesi

Bu bölümde koaksiyal nanolif yapısına eklenen TiO₂ oranları arttırılmaya çalışıldı (% 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70) ve artan TiO₂ oranlarının nanolif yapısı ve elektroğrilebilirliğe etkileri incelendi.

3.6.3.1 Malzeme

Elektroğirme çözeltileri, poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO₂) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanılarak hazırlandı.

3.6.3.2 Metot

Elektroğirme çözeltilerinin hazırlanması

Koaksiyal nanoliflerde öz olarak kullanılmak üzere 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde ağırlıkça %13'lük PA6 çözeltisi hazırlandı. Bunun için, gerekli miktarda PA6, 50:50 formik asit: asetik asit solvent karışımına eklendi ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri içeren elektroğirme çözeltileri hazırlanarak, koaksiyal nanolif üretiminde kabuk çözeltisi olarak kullanıldı. Kompozit elektroğirme çözeltileri hazırlanırken gerekli miktarda (% 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70) TiO₂ nanopartikülleri, 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisine eklenip, bu dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildi. Daha sonra PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak PA6'ın çözünmesi sağlandı.

Elektroegirme

Koaksiyal nanolif üretiminde, iki adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış sabit toplayıcıdan oluşan elektroegirme düzeneği kullanıldı. 50:50 Formik asit: asetik asit içerisinde hazırlanan ağırlıkça %13'lük PA6 çözeltisi öz olarak beslenirken, yine 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde hazırlanan farklı miktarda TiO_2 içeren kompozit elektroegirme çözeltileri kabuk olarak kullanılarak koaksiyal yapıli nanolifler üretildi. Öz ve kabuğu oluşturacak çözeltiler 10 ml şırıngalara doldurularak, PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile koaksiyal iğneye (Raméhart Custom Needle, 100-10-COAXIAL-2016, dış iğne dış çapı: 1,7 mm, iç iğne dış çapı: 0,9 mm) beslendi. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, öz ile kabuk çözeltilerinin besleme hızları ve uygulanan voltaj Çizelge 3.74'te görölmektedir.

Çizelge 3.74 : Kabuk kısmında farklı oranlarda TiO_2 içeren koaksiyal nanoliflerin listesi.

Numuneler	Proses parametreleri	Elektroegirme
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%10 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%20 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%30 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%40 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%50 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%60 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil
Öz:PA 6 –Kabuk: PA6/%70 TiO_2 (%13'lük PA 6)	6 cm; 0,3/0,5 ml/sa; 23 kV	Stabil değıl

Karakterizasyon

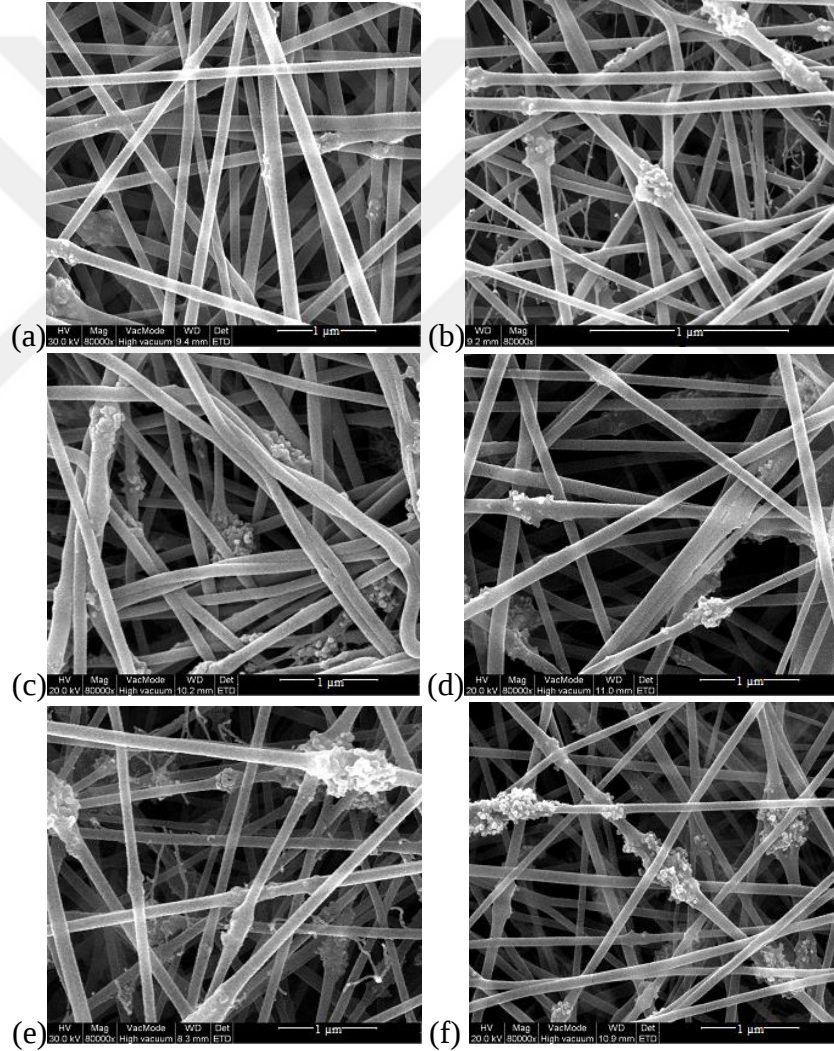
Üretilen nanoliflerin morfolojileri, optik mikroskop (Olympus BX51SEM) ve SEM (Jeol Quanta 200 FESEM) ile analiz edildi. Optik mikroskop görüntülerinden nanoweblerin genel görünüm değıerlendirilirken, SEM görüntülerinden hem lif yapısı değıerlendirildi, hem de çap ölçümleri yapılarak ortalama lif çapları hesaplandı. SEM analizi öncesinde nanoliflere Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapıldı. SEM görüntülerinden Image J programı kullanılarak en az 50 adet lifin çapı ölçüldü ve ölçümlerin ortalaması (Ort.) ve standart sapması (s) hesaplandı.

Thermo Scientific ATR-FTIR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile üretilen TiO₂ içerikli PA6 nanoliflerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekilerek kimyasal yapıları değerlendirildi. Her bir numune için 32 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturuldu ve her bir spektrum amid I bandına göre normalize edildi.

3.6.3.3 Sonuçlar

Morfoloji

Farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri eklenerek üretilen koaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 3.69’da, ortalama çap değerleri Çizelge 3.75’te görülmektedir.



Şekil 3.69 : %100 PA 6 öz ve farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri içeren kabuk çözeltileri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin SEM görüntüleri: (a)%10; (b) %20; (c) %30; (d)%40; (e)%50; (f)%60 TiO₂.

TiO₂ oranı arttıkça, nanolif yapısındaki TiO₂ topaklarının sayısının arttığı ve topakların boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. Ortalama nanolif çapları incelendiğinde, kabuk olarak beslenen %13'lük PA 6 çözeltisine %50'ye kadar TiO₂ eklendiği zaman nanolif çapının etkilenmediği görülmektedir. TiO₂ katkı oranı %60'a çıkarıldığında önemli düşme görülmüştür. Liflerin incelmesinin genel olarak TiO₂ katkı oranının artması ile elektroğirme prosesinin stabilitesini kaybetmesi ve nanoliflerde oluşan yapısal deformasyonlara bağlı olduğu düşünülmektedir.

Aynı oranda TiO₂ içeren uniaksiyal ve koaksiyal lifler kıyaslandığı zaman, ortalama nanolif çapı açısından farklılık görülmemiştir. %60 TiO₂ içeren %13'lük PA6 çözeltisinin uniaksiyal iğne ile stabil bir şekilde eğilmesi mümkün olmazken, aynı çözelti koaksiyal elektroğirmede kabuk çözeltisi olarak kullanılarak nanolif üretilmiştir. Bu sonuç, konvansiyonel elektroğirme ile nanolif çekilemeyecek çözeltilerin, koaksiyal elektroğirmede kabuk olarak kullanılabileceklerini göstermektedir.

Çizelge 3.75 : Kabuk kısmında farklı oranlarda TiO₂ nanopartikülleri içeren koaksiyal nanoliflerin ortalama çapları.

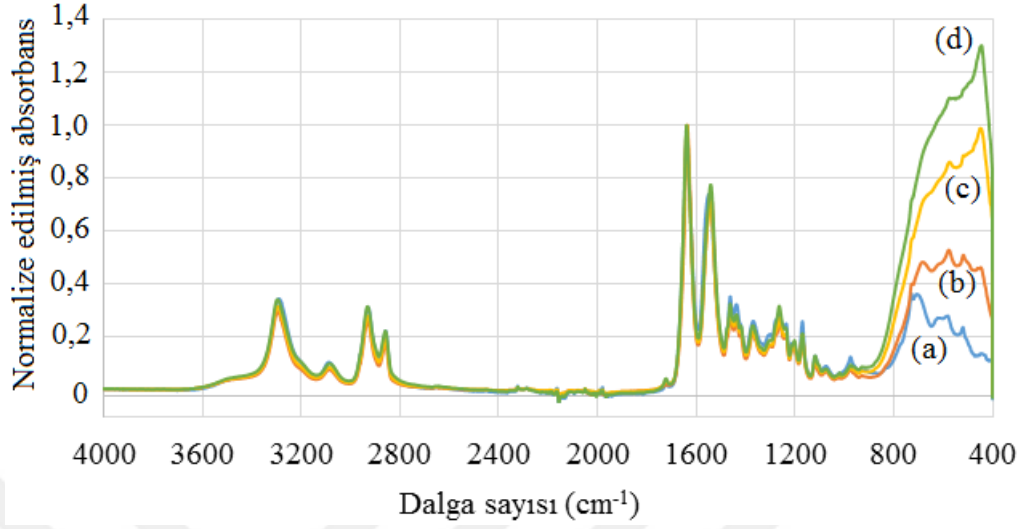
Numuneler	Ortalama lif çapı (nm) ± s
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %10 TiO ₂	115,84±18,67
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %20 TiO ₂	118,64±16,06
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %30 TiO ₂	122,36±17,49
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %40 TiO ₂	106,30±22,17
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %50 TiO ₂	114,40±17,53
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %60 TiO ₂	91,00±12,24
Öz: PA 6 - Kabuk: PA6/ %70 TiO ₂	Stabil değil

FTIR analizi

Kabuk kısmında %10, 20, 30, 40, 50 ve 60 oranlarında TiO₂ içeren koaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 3.70'te verilmiştir.

%100 PA 6 nanoliflerin FTIR spektrumlarında, 3300 cm⁻¹'deki band hidrojen bağı yapmış N-H titreşimlerinden kaynaklanırken (Stachewicz ve diğ, 2012; Iwamoto ve Murase, 2003), 3066 cm⁻¹'deki band amid II bandının (N-H eğilme/C-N gerilme) overtonudur (Iwamoto ve Murase, 2003). 1625, 1530 ve 1364 cm⁻¹'teki bandlar sırası ile amid I (C=O gerilme) titreşimi, amid II (N-H eğilme/C-N gerilme) titreşimi ve/veya H-C-H asimetrik deformasyonu ve amid III (N-C=O iskelet yapısının titreşimi) titreşimi ve/veya H-C-H titreşimine karşılık gelmektedir (Mahmood ve diğ, 2013).

400-1000 cm^{-1} aralığındaki kuvvetli absorpsiyon bandı Ti-O-Ti titreşimini göstermektedir (Oja ve diğ, 2004; Nolan ve diğ, 2009).



Şekil 3.70 : (a)%100 PA6 nanoweb ve (b) PA6-PA6/%10TiO₂; (c)PA6-PA6/%30TiO₂; (d)PA6-PA6/%50TiO₂ yapıli koaksiyal nanoweblerin FTIR spektrumları.

TiO₂ katkısı ile üretilen koaksiyal nanoliflerin FTIR spektrumlarında, hem PA 6, hem de TiO₂ varlığını gösteren titreşim bandları görölmektedir. Düşük dalga sayısı bölgesindeki bandların TiO₂ miktarındaki değişimine karşı hassas oldukları, bu bölgedeki bandların şiddetinin, nanolif yapısındaki TiO₂ oranı ile doğru orantılı olarak değiştiği görölmektedir. Kabuk kısmında %50 TiO₂ içeren nanoliflerin 447 cm^{-1} 'deki absorbans değerleri 1,35 civarındadır.

3.6.4 TiO₂ oranlarının arttırılması ve koaksiyal elektroeğirmenin kaplama yöntemi olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar

Bu bölümde, koaksiyal nanolif yapısına maksimum oranda TiO₂ nanopartikülü eklemek ve koaksiyal elektroeğirme yöntemini bir kaplama yöntemi olarak kullanarak PA 6 nanolifleri %100 TiO₂ ile kaplamak amaçlandı. Ayrıca, kabuk besleme hızı ve öz besleme hızının değişimlerinin FTIR spektrumlarına etkileri incelendi.

3.6.4.1 Malzeme

Elektroeğirme çözeltileri, poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO₂) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanılarak hazırlandı.

3.6.4.2 Metot

Elektroegirme cözeltilerinin hazırlanması

Koaksiyal nanoliflerde öz olarak kullanılmak üzere 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde ağırlıkça %16, %18 ve 20'lik PA6 cözeltileri hazırlandı. Bunun için, gerekli miktarda PA6, 50:50 formik asit: asetik asit solvent karışımına eklendi ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak cözünmesi sağlandı.

Koaksiyal nanolif üretiminde kabuk cözeltisi olarak kullanılmak üzere aşağıda belirtilen cözeltiler hazırlandı.

- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 cözeltisi.
- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 cözeltisi.
- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 400 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 cözeltisi.
- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 450 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 cözeltisi.
- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 1000 TiO₂ içeren %1'lik PA 6 cözeltisi.
- ✓ 50:50 formik asit: asetik asit içinde % 100 TiO₂.

Kompozit elektroegirme cözeltileri hazırlanırken gerekli miktarda (%200, 300, 400,...) TiO₂ nanopartikülleri, 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisine eklenip, bu dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildi. Daha sonra PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak PA6'ın cözünmesi sağlandı.

Ayrıca 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisine sadece TiO₂ eklenip, ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildikten sonra kabuk cözeltisi olarak kullanılarak koaksiyal elektroegirme ile %100 TiO₂ ile kaplı nanolifler üreilmeye çalışıldı.

Elektroegirme

Hazırlanan %100 PA 6 cözeltileri öz olarak, TiO₂ içerikli kompozit cözeltiler kabuk olarak beslenerek koaksiyal nanolif üretimi gerçekleştirildi.

Koaksiyal nanolif üretiminde, iki adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış sabit toplayıcıdan oluşan elektroegirme düzeneği kullanıldı. Öz ve kabuğu oluşturacak cözeltiler (%18 veya %20'lik PA6 cözeltisi) 10 ml şırıngalara doldurularak, PTFE borular (dış çapı: 1,6 mm) yardımı ile koaksiyal iğneye (Raméhart Custom Needle, 100-10-COAXIAL-2016, dış iğne dış çapı: 1,7 mm, iç iğne dış çapı: 0,9 mm) beslendi. Koaksiyal nanoliflerin kabuk kısmındaki TiO₂ miktarını arttırma amacı ile üretilen koaksiyal nanolifler ve üretimleri esnasında kullanılan proses parametreleri Çizelge 3.76'da verilmiştir.

Çizelge 3.76 : Koaksiyal nanoliflerin kabuk kısmındaki TiO₂ miktarını arttırma amacı ile üretilen nanoliflerin kompozisyonları.

Numuneler
Öz: %18 PA6 -Kabuk: %5PA6/%200 TiO ₂
Öz: %18 PA6 -Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂
Öz: %20 PA6 -Kabuk: %5PA6/%300 TiO ₂
Öz: %20 PA6 -Kabuk: %5PA6/%400 TiO ₂
Öz: %20 PA6 -Kabuk: %5PA6/%450 TiO ₂
Öz: %20 PA6 -Kabuk: %1PA6/%1000 TiO ₂
20w%PA/100%TiO ₂

Her bir numunenin üretimi esnasında farklı proses parametreleri denenerek stabil bir şekilde devam eden elektroëğirme prosesi elde edilmeye çalışıldı. Farklı proses parametreleri ile koaksiyal nanolif üretiminin optimize edilmesine yönelik örnek bir çalışma Çizelge 3.77’de görölmektedir.

Karakterizasyon

Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapılan nanoliflerin Jeol Quanta 200 FESEM taramalı elektron mikroskobu ile SEM resimleri çekilerek morfolojileri değeriendirildi.

Thermo Scientific ATR-FTIR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile üretilen TiO₂ içerikli PA6 nanoliflerin 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ sinyal çözünürlüğü ile absorpsiyon spektrumları çekilerek kimyasal yapıları değeriendirildi. Her bir numune için 32 taramanın ortalaması alınarak spektrum oluşturuldu ve her bir spektrum amid I bandına göre normalize edildi.

3.6.4.3 Sonuçlar

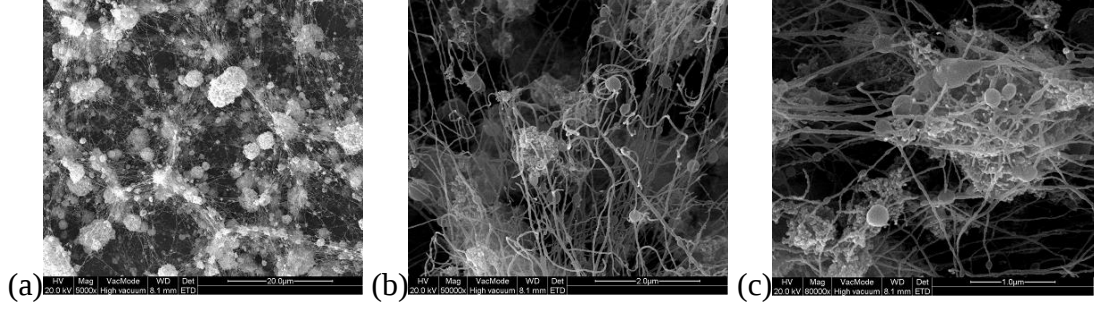
Hazırlanan kompozit elektroëğirme çözeltileri ile uniaksiyal elektroëğirme yapılamazken, %200 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 ve %300 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 çözeltilerinin kabuk çözeltisi olarak beslenerek koaksiyal nanolif üretilmesi mümkün olmuştur. %1000 TiO₂ içeren %1’lik PA 6 çözeltisinin viskozitesinin çok düşük olması nedeni ile stabil bir besleme sağlanamamıştır.

Morfoloji

%200 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroëğirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapılardan 5000, 50000 ve 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri sırası ile Şekil 3.71’de görölmektedir.

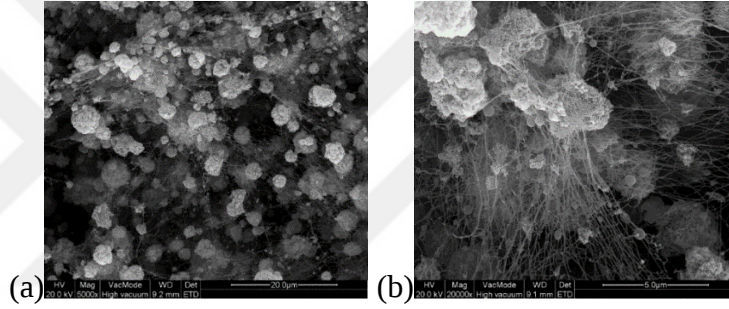
Çizelge 3.77 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak koaksiyal nanolif üretilmesine yönelik yapılan optimizasyon çalışması.

Numuneler	İğne ile toplayıcı arası mesafe	Öz besleme hızı (ml/sa)	Kabuk besleme hızı (ml/sa)	Voltaj	Yorumlar
1	6	2	0,8	25	Taylor konisi büyüdü.
2	6	2	0,8	30	Bir süre sonra numune ortasında ıslak bölge oluştu.
3	6	2	0,8	28	Bir süre sonra numune ortasında ıslak bölge oluştu.
4	6	2	0,6	25	Stabil.
5	6	2	0,4	25	Stabil.
6	8	2	0,8	28	Taylor konisi büyüdü.
7	6	1,5	*	20	Taylor konisi büyüdü.
8	6	1,5	*	23	Stabil.
9	6	1,5	0,1	23	Şeffaf öz çözelti Taylor konisinin ucunda görünür durumda. Kabuk tarafından tamamen örtülmüyor.
10	6	1,5	0,2	23	Stabil.
11	6	1,5	0,3	23	Stabil.
12	6	1,5	0,4	23	Taylor konisi biraz büyüdü. Voltajın arttırılması gerekiyor.
13	6	1,5	0,5	25	Stabil.
14	6	1,5	0,6	25	Stabil.
15	6	1,5	0,7	25	Taylor konisi biraz büyüdü. Voltajın arttırılması gerekiyor.
16	6	1,5	0,8	30	Stabil.
17	6	1,5	0,9	30	Stabil.
18	6	1,5	1,0	30	Stabil.
19	6	1,5	1,1	30	Stabil.
20	6	1,5	1,2	30	Kabuk çözelti iğne ucunda kurudu, toplayıcı üzerinde toplanan numune çapının azaldığı gözlemlendi. Elektroegirme bir süre öz çözelti ile devam etti.
21	6	1,5	1,3	30	Kabuk çözelti iğne ucunda kurudu.



Şekil 3.71 : %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroegirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapıdan (a)5000, (b)50000 ve (c) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.

%300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroegirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapıdan 5000 ve 20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.72'de görülmektedir.

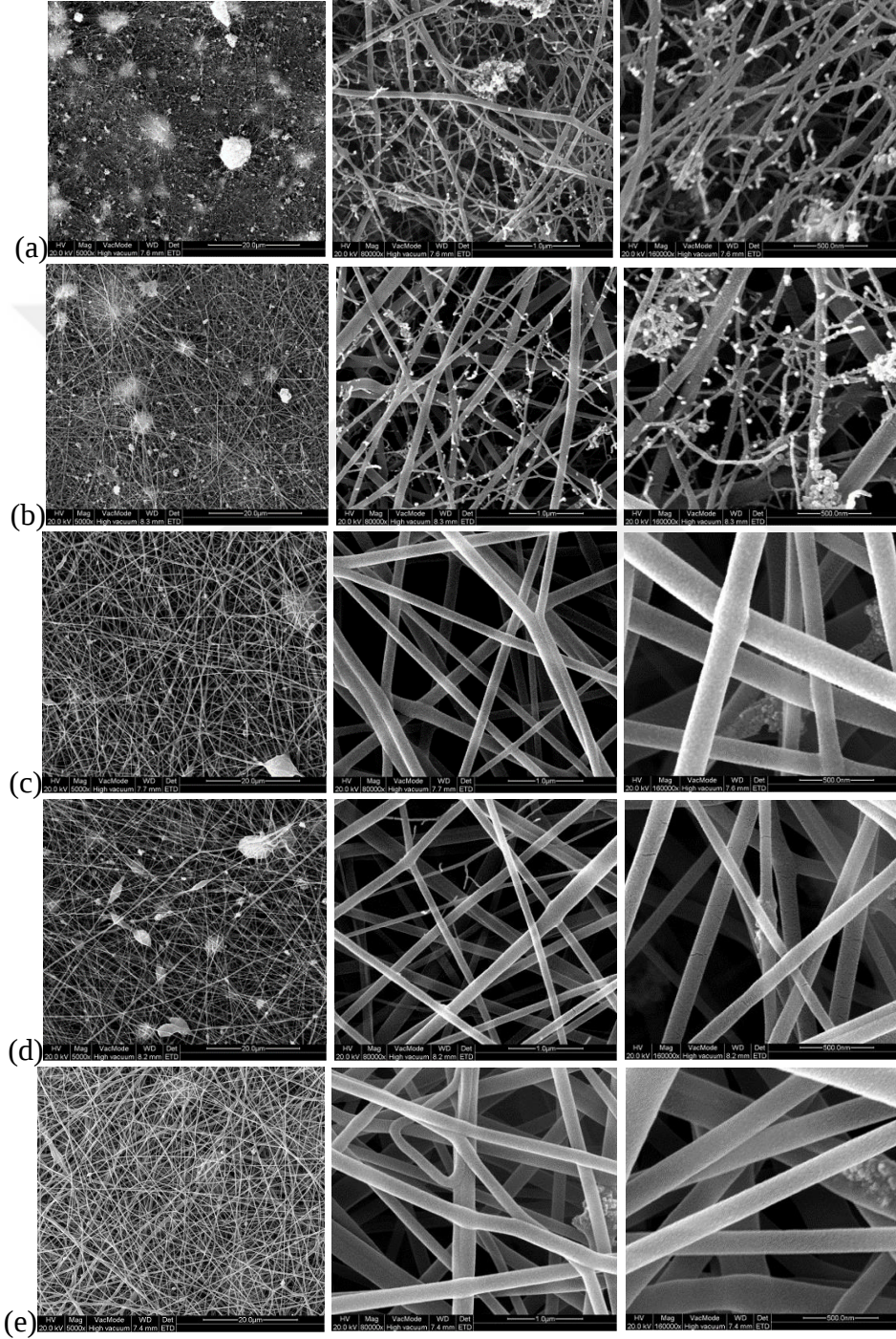


Şekil 3.72 : %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak uniaksiyal iğne ile elektroegirme yapıldığında, toplayıcı üzerinde biriken yapıdan (a)5000, ve (b)20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.

Şekil 3.71 ve 3.72'de görüldüğü üzere %200 ve %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltilerinden uniaksiyal iğne ile nanolif üretilmesi mümkün olmamıştır.

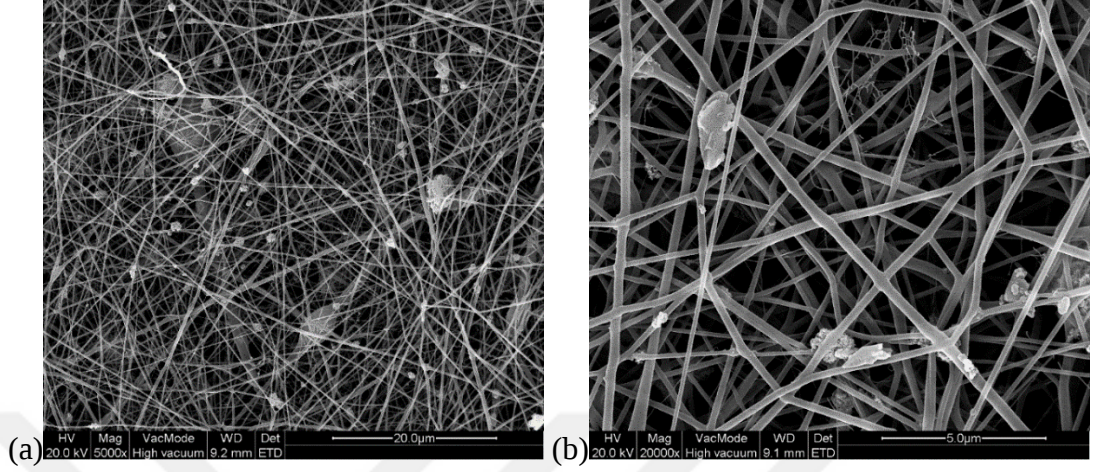
Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin sırası ile 5000, 80000 ve 160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.73'te verilmiştir. SEM resimleri incelendiğinde, koaksiyal elektroegirme sırasında uygulanan proses parametrelerinin nanolif yapısı üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmektedir. Öz ve/veya kabuk çözeltisinin besleme hızının yüksek olması ve voltajın yetersiz olması faz ayrımı ile sonuçlanmıştır (Şekil 3.73 (a) ve (b)). İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, öz çözeltinin besleme hızı 2 ml/sa, kabuk çözeltinin besleme hızı 0,4 ml/sa, voltaj 25 kV olarak ayarlandığında (Şekil 3.73 (c)) stabil elektroegirme elde edilirken, nanolif yapısının da nispeten uniform olduğu

görülmektedir. Kabuk çözeltisinin besleme hızı çok düşük olarak ayarlandığında lif yapısının çok düzgün olması, TiO_2 nanopartiküllerinin lif yapısına çok düşük oranda katılması ve üretilen nanoliflerin %100 PA 6 yapısına çok yakın özellikte olması ile ilgilidir. Şekil 3.73 (a) ile (d) kıyaslandığı zaman, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artırılmasının faz ayrımı üzerinde olumlu etkisi görülmektedir.

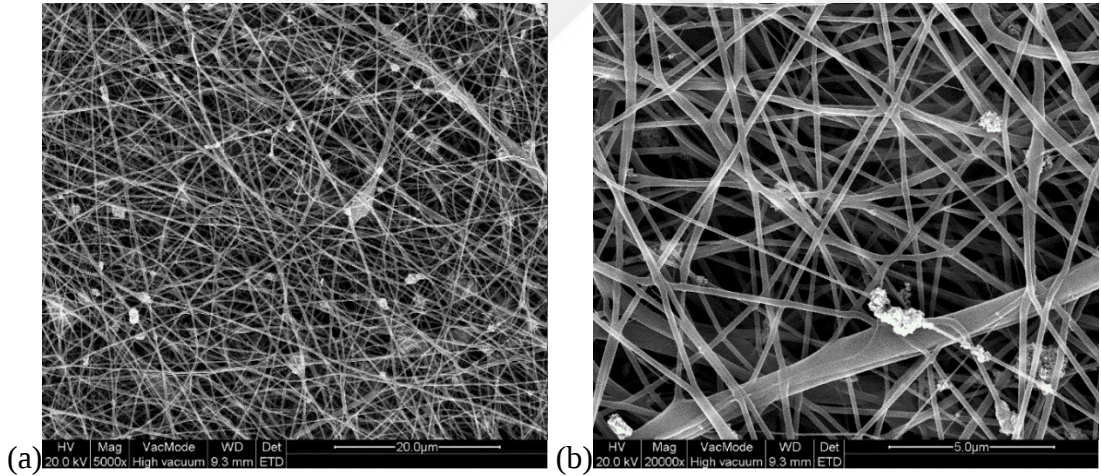


Şekil 3.73 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO_2 içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflerin 5000, 80000 ve 160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (a) 3; (b) 4; (c) 5; (d) 6; (e) 9; (f) 13; (g) 18 numaralı numuneler (Çizelge 3.77).

Öz olarak %18'lik PA 6 çözeltisi, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflere ait bazı örnek SEM görüntüleri Şekil 3.74 ve 3.75'te verilmiştir.

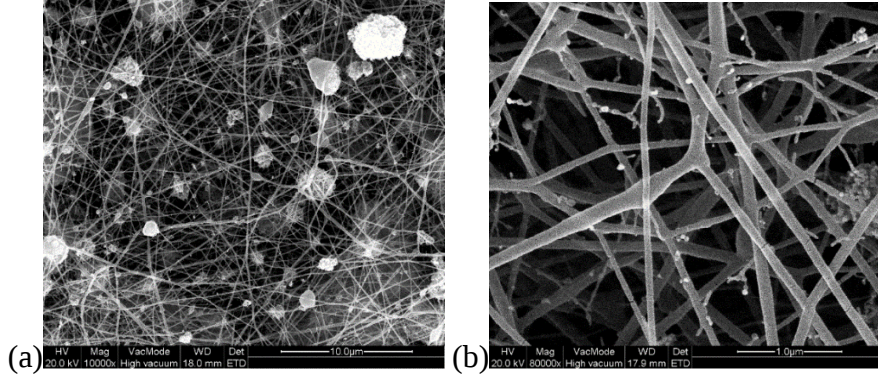


Şekil 3.74 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)5000; (b) 20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/0,4 ml/sa; Voltaj: 25 kV, FTIR spektrumunda 447 cm⁻¹'deki absorpsiyon: 0,65).

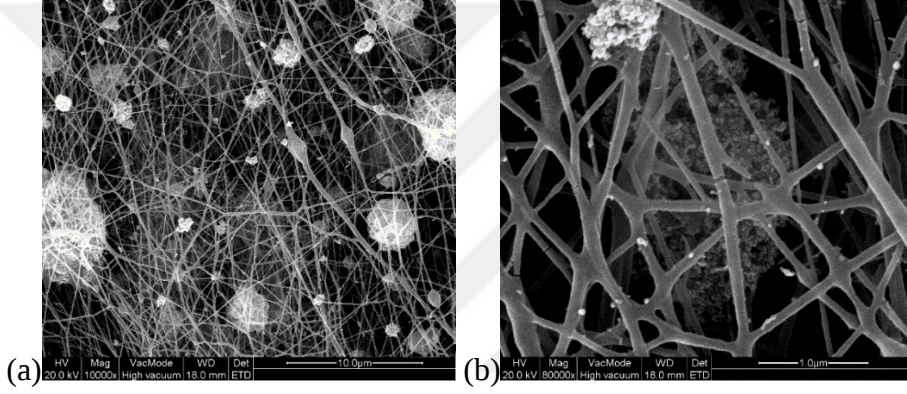


Şekil 3.75 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)5000; (b) 20000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 2,0/0,5 ml/sa; Voltaj: 25 kV, FTIR spektrumunda 447 cm⁻¹'deki absorpsiyon: 0,65).

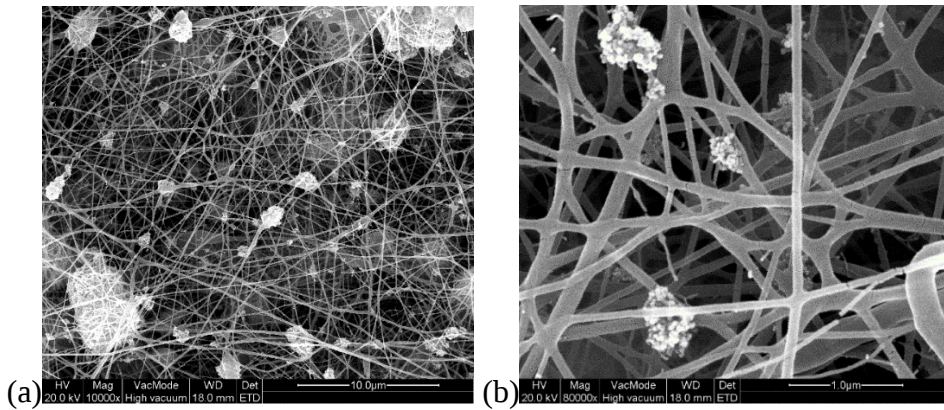
Öz olarak %20'lik PA 6 çözeltisi, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflere ait bazı örnek SEM görüntüleri Şekil 3.76, 3.77, 3.78 ve 3.79'da verilmiştir.



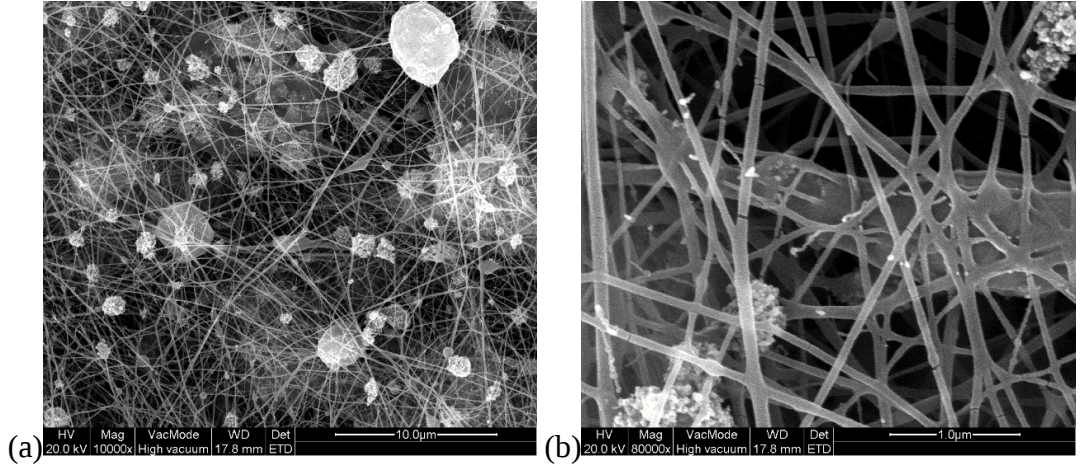
Şekil 3.76 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/1,8 ml/sa; Voltaj: 29 kV, FTIR spektrumunda 447 cm⁻¹'deki absorbands: 2,25).



Şekil 3.77 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,5/2,1 ml/sa; Voltaj: 31 kV, FTIR spektrumunda 447 cm⁻¹'deki absorbands: 2,14).



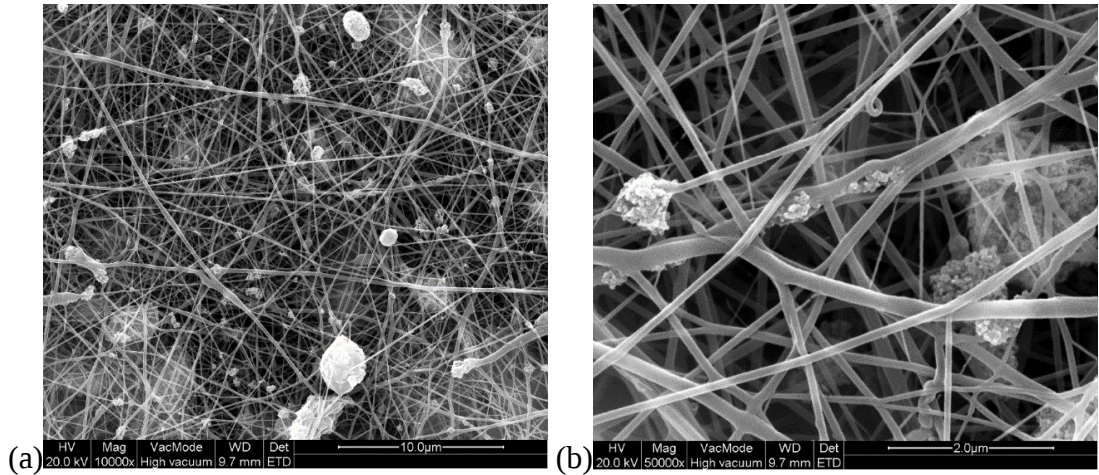
Şekil 3.78 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,8/1,8 ml/sa; Voltaj: 31 kV, FTIR spektrumunda 447 cm⁻¹'deki absorbands: 1,91).



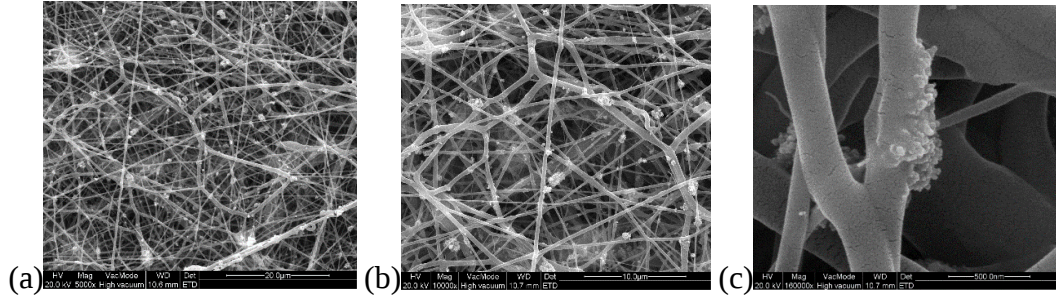
Şekil 3.79 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO_2 içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO_2) (a)10000; (b) 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 0,5/0,9 ml/sa; Voltaj: 25 kV, FTIR spektrumunda 447 cm^{-1} 'deki absorbands: 2,06).

%200 ve %300 TiO_2 içeren %5'lik PA 6 çözeltilerinden uniaksiyal iğne ile nanolif üretilemezken, bu çözeltiler koaksiyal elektroegirmede kabuk çözeltisi olarak kullanıldığında, koaksiyal nanoliflerin üretimi mümkün olabilmıştır.

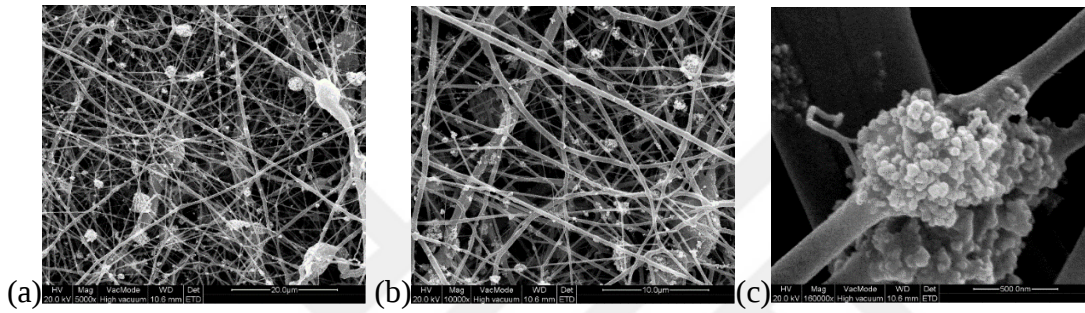
Öz olarak %20'lik PA 6, kabuk olarak %100 TiO_2 dispersiyonu kullanılarak farklı proses parametreleri ile üretilen koaksiyal nanoliflere ait bazı örnek SEM görüntüleri Şekil 3.80, 3.81 ve 3.82'de verilmiştir.



Şekil 3.80 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO_2 dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO_2 dispersiyonu) (a)10000; (b) 50000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 0,5/0,5 ml/sa; Voltaj: 23 kV, FTIR spektrumunda 447 cm^{-1} 'deki absorbands: 2,06).



Şekil 3.81 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO_2 dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO_2 dispersiyonu) (a)5000; (b) 10000; ve (c)160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk hızı: 2,0/1,0 ml/sa; Voltaj: 25 kV, FTIR spektrumunda 447 cm^{-1} 'deki absorbands: 1,51).

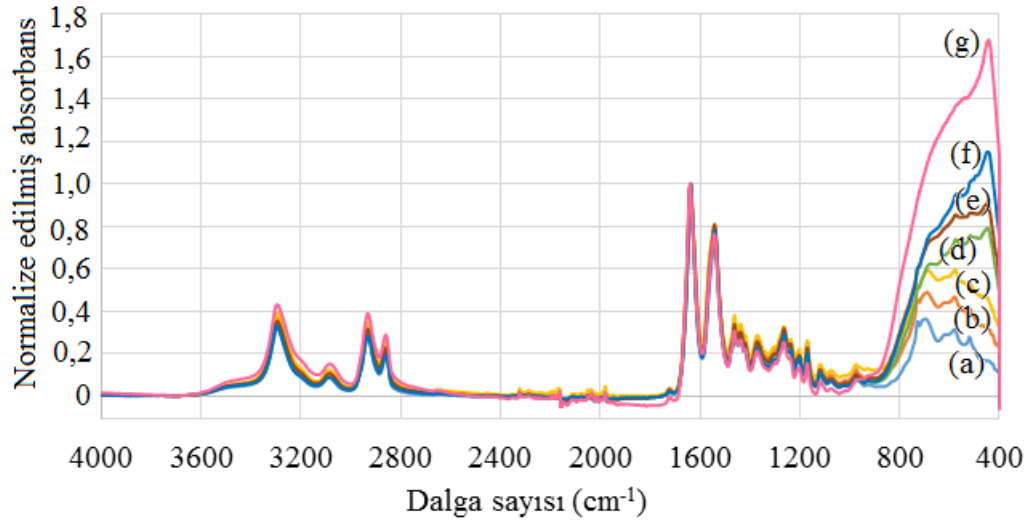


Şekil 3.82 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO_2 dispersiyonu kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: TiO_2 dispersiyonu) (a)5000; (b)10000; (c)50000; ve (d)160000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri (Mesafe: 6 cm; Öz/kabuk besleme hızı: 1,0/1,0 ml/sa; Voltaj: 23 kV, FTIR spektrumunda 447 cm^{-1} 'deki absorbands: 1,35).

%100 TiO_2 dispersiyonunun koaksiyal elektroegirmede kabuk çözeltisi olarak kullanılması mümkün olmuştur. Ancak, öz ve kabuk çözeltinin farklılıklarına bağlı olarak, farklı miktarda çekilebilmelerinden dolayı kabuk çözeltinin özü yoğun bir şekilde kaplamadığı ve TiO_2 nanopartiküllerinin nanoliflerin yüzeyinde aralıklı bir şekilde yerleştikleri görülmektedir.

FTIR analizi

Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO_2 içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak, öz çözeltisinin besleme hızı 1,5 ml/sa olarak sabit tutulup, kabuk çözeltisinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO_2) FTIR spektrumları Şekil 3.83'te, 447 cm^{-1} 'de gözlenen absorbands değerleri Çizelge 3.78'de verilmiştir.

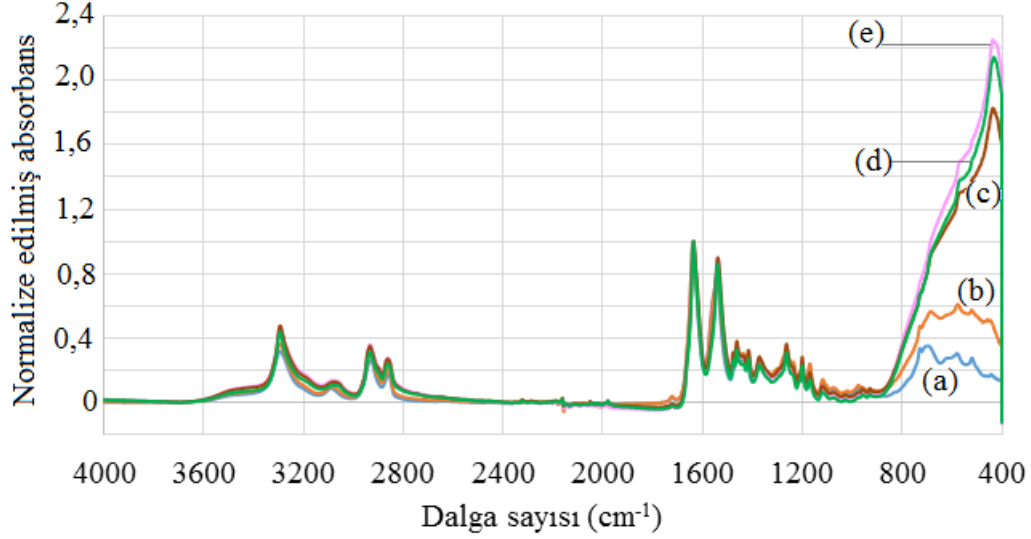


Şekil 3.83 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, kabuk besleme hızı değiştirilerek üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) FTIR spektrumları. Kabuk besleme hızları: (a) 0; (b)0,1; (c)0,3; (d)0,5; (e)0,7; (f)0,9; (g)1,1 ml/sa.

Çizelge 3.78 : Öz olarak %18 PA 6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, kabuk besleme hızı değiştirilerek üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %18 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹’deki absorbans değerleri.

Kabuk çözeltisinin besleme hızı (ml/sa)	447 cm ⁻¹ ’deki absorbans değeri.
0	0,17
0,1	0,32
0,3	0,46
0,5	0,79
0,7	0,90
0,9	1,15
1,1	1,68

Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5’lik PA 6 çözeltisi kullanılarak, öz çözeltisinin besleme hızı 1,5 ml/sa olarak sabit tutulup, kabuk çözeltisinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA 6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) FTIR spektrumları Şekil 3.84’te, 447 cm⁻¹’de gözlenen absorbans değerleri Çizelge 3.79’da verilmiştir.

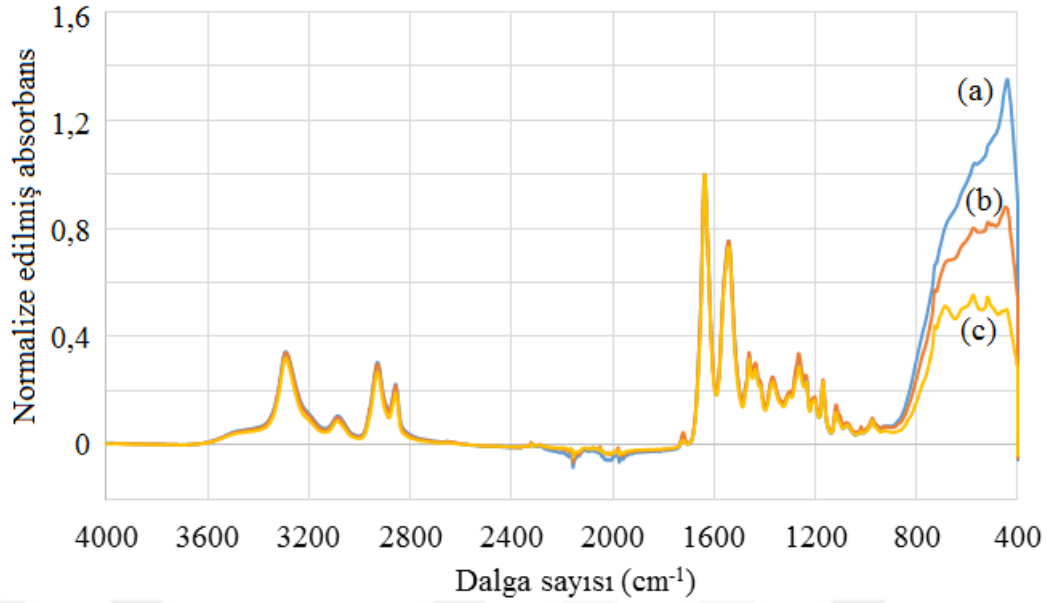


Şekil 3.84 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılıp, öz çözeltinin besleme hızı 1,5 ml/sa olarak ayarlanıp, kabuk çözeltinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) FTIR spektrumları. Kabuk çözelti besleme hızları: (a) 0; (b)0,3; (c)1,2; (d)1,5; (e)2,1 ml/sa.

Çizelge 3.79 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi kullanılarak üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %5PA6/%300 TiO₂) FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹'deki absorban değerleri.

Öz çözeltisinin besleme hızı (ml/sa)	447 cm ⁻¹ 'deki absorban değeri.
0,0 ml/sa	0,18
0,3 ml/sa	0,61
1,2 ml/sa	2,25
1,5 ml/sa	1,83
2,1 ml/sa	2,14

Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak %100 TiO₂ dispersiyonu kullanılarak, kabuk çözeltisinin besleme hızı 1,0 ml/sa olarak sabit tutulup, öz çözeltisinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA 6 - Kabuk: %100 TiO₂ dispersiyonu) FTIR spektrumları Şekil 3.85'te, 447 cm⁻¹'deki absorban değerleri Çizelge 3.80'de verilmiştir.



Şekil 3.85 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO₂ dispersiyonu kullanılarak, kabuk çözeltinin besleme hızı 1,0 ml/sa olarak ayarlanıp, öz çözeltinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %100 TiO₂ dispersiyonu) FTIR spektrumları.

Çizelge 3.80 : Öz olarak %20 PA 6, kabuk olarak TiO₂ dispersiyonu kullanılarak, kabuk çözeltinin besleme hızı 1,0 ml/sa olarak ayarlanıp, öz çözeltinin besleme hızının adım adım artırılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin (Öz: %20 PA6 - Kabuk: %100 TiO₂ dispersiyonu) FTIR spektrumlarında 447cm⁻¹'deki absorbans değerleri.

Öz çözeltisinin besleme hızı (ml/sa)	447 cm ⁻¹ 'deki absorbans değeri.
1,0	1,35
1,5	0,88
2,5	0,75

%100 PA 6 nanoliflerin FTIR spektrumlarında, 3300 cm⁻¹'deki band hidrojen bağı yapmış N-H titreşimlerinden kaynaklanırken (Stachewicz ve diğ, 2012; Iwamoto ve Murase, 2003), 3066 cm⁻¹'deki band amid II bandının (N-H eğilme/C-N gerilme) overtonudur (Iwamoto ve Murase, 2003). 1625, 1530 ve 1364 cm⁻¹'teki bandlar sırası ile amid I (C=O gerilme) titreşimi, amid II (N-H eğilme/C-N gerilme) titreşimi ve/veya H-C-H asimetric deformasyonu ve amid III (N-C=O iskelet yapısının titreşimi) titreşimi ve/veya H-C-H titreşimine karşılık gelir (Mahmood ve diğ, 2013). 400-1000 cm⁻¹ aralığındaki kuvvetli absorpsiyon bandı Ti-O-Ti titreşimini gösterir (Oja ve diğ, 2004; Nolan ve diğ, 2009).

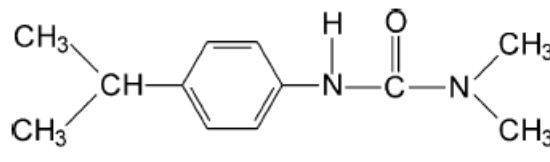
TiO₂ içerikli uniaksiyal kompozit nanoliflerin FTIR spektrumlarında, hem PA 6 ile ilgili hem de TiO₂ varlığını gösteren titreşim bandları görülmüştür. Düşük dalga sayısı

bölgesindeki bandların TiO_2 miktarındaki değişimine karşı hassas oldukları görülmüştür. Bu bölgedeki bandların absorbans değerleri, nanolif yapısındaki TiO_2 oranı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Kabuk çözeltisinin besleme hızı arttığında, oluşan koaksiyal nanoliflerin kabuk kısmındaki TiO_2 miktarındaki oluşan artışa paralel olarak, 447 cm^{-1} 'deki absorbans değerinin arttığı gözlenmiştir. Öz çözeltinin besleme hızının artması ile kabuk besleme hızı sabit kaldığında, 447 cm^{-1} 'deki absorbans değerinde azalma gözlenmiştir.

3.6.5 Üretilen kompozit nanoweberin izoproturona karşı fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi

Çalışmanın bu kısmında, SEM görüntüleri ve FTIR spektrumları dikkate alınarak seçilen bazı uniaksiyal ve koaksiyal nanolifler, elektroegirme makinasında daha büyük boyutta üretilmişler ve bir herbisit olan izoproturona (3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilüre) karşı fotokatalitik etkinlikleri incelenmiştir.

Su kaynaklarının zirai faaliyetlerde kullanılan herbisit ve pestisitler nedeni ile kirlenmesi önemli çevre problemlerinden bir tanesidir. Uzun süre suda kalırlar, toksisiteleri yüksektir, oldukça yüksek çözünürlükleri vardır ve fotokimyasal stabiliteleri yüksektir. Moleküler yapısı Şekil 3.86'da görülen izoproturon fenilüre sınıfına ait, seçici ve sistemik herbisittir. Yıllık otlar ve tahıllar arasında görülen geniş yapraklı zehirli otlara karşı kullanılır. İzoproturon ilgili çevre uygulamaları kapsamında standartlar oluşturulmuş ve sularda bulunabileceği maksimum miktarlar belirlenmiş durumdadır. Yüzey sularında kabul edilebilir yıllık ortalama konsantrasyon değeri $0,3 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Yüzey ve yeraltı sularında sıklıkla izin verilen maksimum değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu yüzden, sularda izoproturon miktarını azaltabilecek materyallerin geliştirilmesi önem arz eden bir konudur (López-Muñoz ve diğ, 2013).



Şekil 3.86 : İzoproturonun kimyasal yapısı (Sharma ve diğ, 2010).

TiO_2 nanopartikülleri UV ışığı absorbe ettiklerinde, yeterli enerjiye ulaşan elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler ve bu hareket ile değerlik bandında

delikler, iletkenlik bandında elektron fazlası oluşur. Değerlik bandındaki delikler, su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluştururlar. İletkenlik bandına geçen elektronlar, oksijen molekülü ile reaksiyona girerek superoksit anyonlarını oluştururlar. Oluşan hidroksil ve superoksit radikalleri organik kirleticiler ile reaksiyona girerek bozunmalarına sebep olurlar. Optimum şartlar altında, bu iki reaktif ürünün, organik kirleticiler ile reaksiyona girmesi sonucunda, organik kirleticilerin mineralize olarak CO₂, H₂O ve inorganik tuzlara dönüşmeleri beklenir (Daels ve diğ, 2014; Bedford ve Steckl, 2010; Deveau ve diğ, 2007; Yang ve diğ, 2005).

TiO₂'in atık su arıtmasında toz formunda (Haque ve Muneer, 2003) ya da bazı malzemeler üzerinde sabitlenmiş olarak (Sharma ve diğ, 2008a,b, 2009, 2010) izoproturona karşı kullanıldığı bazı çalışmalar mevcutken, nanolif yapısına eklenerek kullanılması ile ilgili çalışma görülmemiştir. Bu çalışmada kabuk kısmında TiO₂ içeren nanolifler üretilerek izoproturona karşı fotokatalitik etkinlikleri belirlenmiştir.

3.6.5.1 Malzeme

Nanolif üretiminde poliamid 6 (PA 6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO₂) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanıldı.

3.6.5.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Fotokatalitik degradasyon etkinliği belirlenmek üzere; nanolif yapıları ve FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹'de gözlenen absorpsiyon değerleri (Çizelge 3.81) gözetilerek

- ✓ %100 PA 6 (Konsantrasyon: %18),
- ✓ PA 6/ %50 TiO₂ (13'lük PA 6),
- ✓ PA 6 /%100 TiO₂ (%10'luk PA 6)
- ✓ Öz: %18 PA 6 - Kabuk: PA 6/%200 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5)
- ✓ Öz: %20 PA 6 - Kabuk: PA 6/%300 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5)

kompozisyonlarına sahip nanolifler seçildi.

Öz olarak %18'lik PA 6 ve %20'lik PA 6 çözeltileri hazırlanırken, 50:50 formik asit: asetik asit içerisinde gerekli PA6 eklenerek, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Kompozit elektroegirme çözeltileri hazırlanırken gerekli miktarda TiO₂, 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisinde eklenip, bu dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat

homojenize edildi. Daha sonra PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak PA6'ın çözünmesi sağlandı.

Elektroeğirme

Hazırlanan çözeltilerle elektroeğirme makinasında uniaksiyal iğne ve koaksiyal iğne kullanılarak 10 g/m² ağırlığında geniş uniaksiyal ve koaksiyal nanowebler üretildi. Nanoweb gramajı, hareket eden alüminyum folyonun hareket hızı değiştirilerek ayarlandı.

PA 6/ %50TiO₂ (%13'lük PA 6) ve PA 6 /%100 TiO₂ (%10'luk PA 6) çözeltileri kullanılarak uniaksiyal nanowebler üretildi. Koaksiyal elektroeğirmede %18'lik PA 6 ve %20'lik PA 6 çözeltileri öz olarak kullanılırken, PA 6/%200 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) ve PA 6/%300 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) çözeltileri kabuk olarak kullanılarak koaksiyal nanolifler üretildi. Proses parametreleri Çizelge 3.81'de verilmiştir.

Çizelge 3.81 : Fotokatalitik degradasyon etkinlikleri belirlenmek üzere üretilen TiO₂ içerikli nanowebler, proses parametreleri ve FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹'deki absorbens değerleri.

Numuneler	Proses parametreleri	447 cm ⁻¹ 'deki absorbens değeri.
100%PA	6 cm, 1.5 ml/h, 20 kV	*
13wPA50TiO ₂	6 cm, 0.5 ml/h, 15 kV	1,03
10wPA100TiO ₂	6 cm; 0.3 ml/h; 15 kV	2,40
Öz: %18PA6 Kabuk: PA6/%200TiO ₂ (%5'lik PA6)	6 cm, Öz: 2 ml/sa, Kabuk: 0.4 ml/h, 25kV	1,03
Öz: %20PA6 Kabuk: PA6/%300TiO ₂ (%5'lik PA6)	6 cm, Öz: 1.5 ml/sa, Kabuk: 1.8 ml/h, 29 kV	2,25

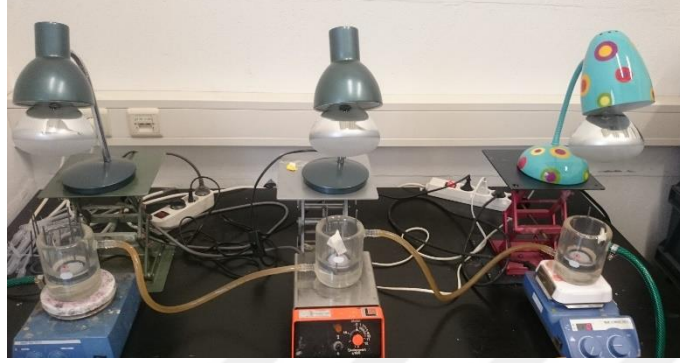
Elektroeğirme makinasında üretilen sabit gramajlı, homojen ve geniş nanoweb resmi Şekil 3.87'de görülmektedir.



Şekil 3.87 : Fotokatalitik etkinliği belirlenmek üzere elektroeğirme makinasında üretilen geniş nanoweb resmi.

Karakterizasyon

Üretilen uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan kompozit nanoweblerin izoproturona karşı fotokatalitik etkinlikleri Şekil 3.88’de resmi görülen deney düzeneğinde belirlendi.

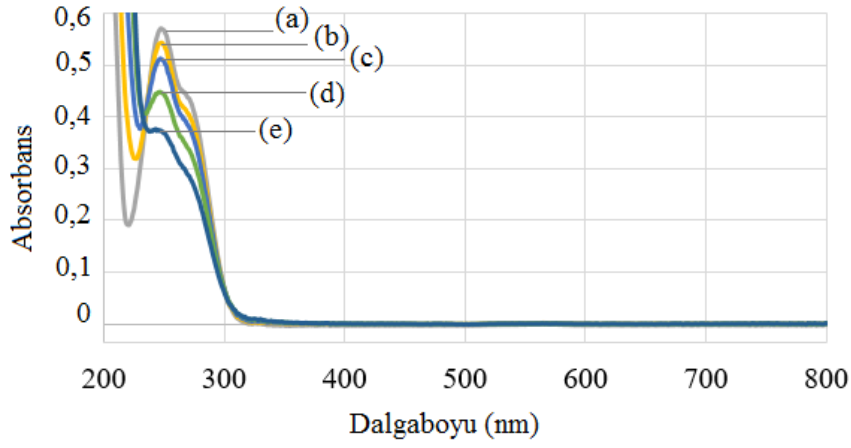


Şekil 3.88 : Fotokatalitik etkinlik ölçümü için hazırlanan deney düzeneği.

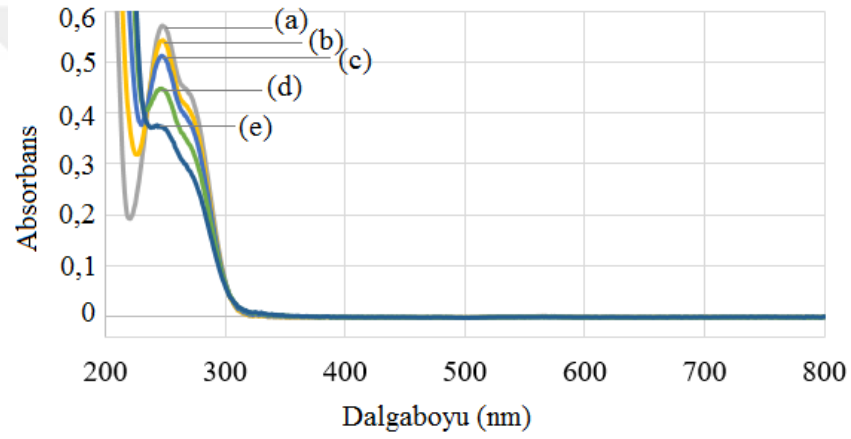
Her bir numuneden 3 adet 8 cm çapında daire şeklinde nanoweb parçası kesilip, özel tutuculara yerleştirilerek, 100 ml 5 ppm’lik izoproturon çözeltisi içerisine daldırıldı ve 24 saat karanlık odada bekletildiler. 24 saat sonra, 20 cm mesafeye yerleştirilen 300 W Osram Ultra Vitalux lambalar açılarak 1 saat UV-ışık uygulandı. 1 saatin sonundaki ölçüm 0. saat ölçümü olmak üzere 0, 1, 2, 4 ve 6. saatlerde UV-ışık altında bekletilen çözeltilerden numune alınarak UV-görünür ışık spektrofotometresi ile izoproturon konsantrasyonu ölçüldü. Perkin-Elmer Lambda 900 spektrofotometre ile 200 ile 800 nm aralığında tarama yapıldı. İzoproturon konsantrasyonundaki değişim 247 nm’deki bandın absorbans değerindeki değişimin izlenmesi ile takip edilirken, fotokatalitik etkinlik C/C_0 oranı ile belirtildi (C: belli bir zamanda ölçülen absorbans değeri; C_0 : başlangıçtaki absorbans değeri). Fotoliz ve %100 PA6 nanoweb’in fotokatalitik etkinliği de referans olarak ölçüldü.

3.6.5.3 Sonuçlar

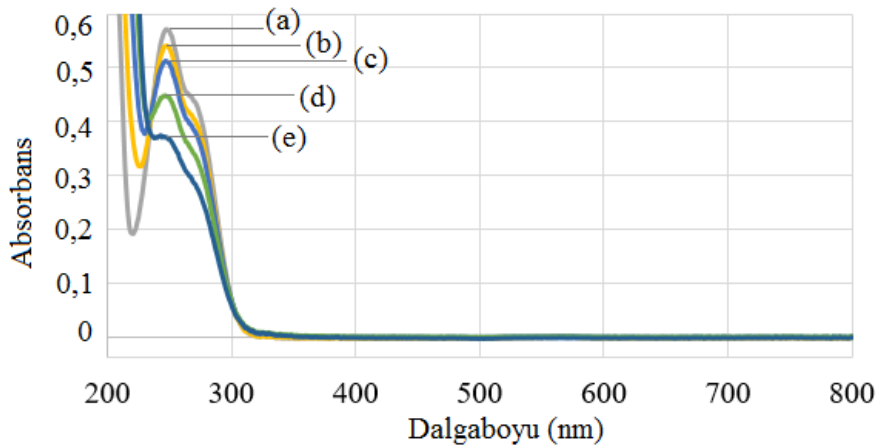
Üretilen nanoweb numunelerinin batırıldığı izoproturon çözeltilerinden 1, 2, 4, ve 6 sa UV-ışık maruziyeti sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları Şekil 3.89, 3.90 ve 3.91’de görülmektedir.



Şekil 3.89 : PA 6 /%100 TiO₂ (%10'luk PA 6) nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları.



Şekil 3.90 : Öz: %18 PA 6 – Kabuk: PA 6/%200 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) (Numune: 1705-7c) nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları.



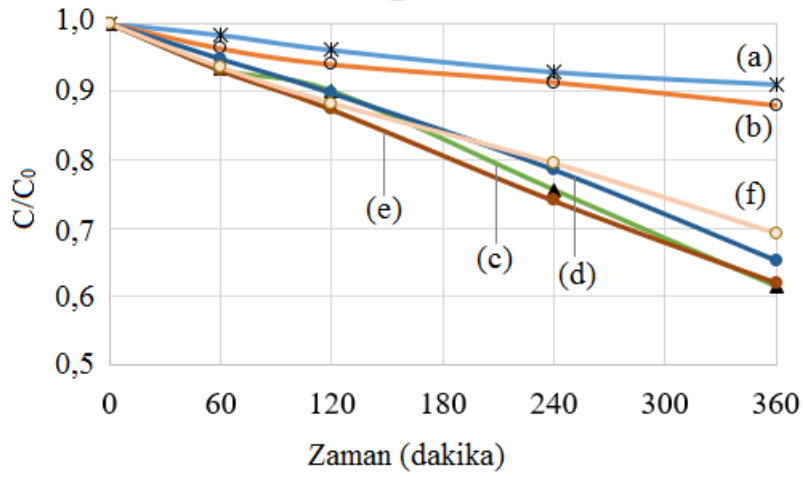
Şekil 3.91 : Öz: %20 PA 6- Kabuk: PA 6/%300 TiO₂ (PA 6 konsantrasyonu: %5) (Numune: 2706-7c) nanoweb numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden (a) 0 sa; (b) 1 sa;(c) 2 sa; (d) 4 sa; (e) 6 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları.

UV-görünür ışık spektrumlarında görülen 247 nm'deki bandın absorbans değerlerindeki değişim dikkate alınarak 1, 2, 4, ve 6. saatler için hesaplanan C/C_0 değerleri tablo olarak Çizelge 3.82'de ve grafik olarak Şekil 3.92'de görülmektedir.

Çizelge 3.82 : UV-görünür ışık spektrumlarında görülen 247 nm'deki bandın absorbans değerlerindeki değişim dikkate alınarak 1, 2, 4, ve 6. saatler için hesaplanan C/C_0 değerleri.

Numuneler / Süre (dk)	0	60	120	240	360
İzoproturon fotolizi	1	0,983	0,961	0,928	0,910
100% PA6	1	0,963	0,940	0,913	0,880
Uniaksiyal:PA6/%2,5TiO ₂ (%16'lık PA6)	1	0,964	0,931	0,857	0,793
Uniaksiyal:PA6/%50TiO ₂ (%13'lük PA6)	1	0,933	0,901	0,756	0,615
Uniaksiyal: PA6/%100TiO ₂ (%10'luk PA6)	1	0,948	0,898	0,786	0,653
Koaksiyal: Öz: %18PA6	1	0,931	0,874	0,740	0,620
Kabuk: PA6/%200TiO ₂ (%5'lik PA6)	1	0,936	0,883	0,794	0,691
Koaksiyal: Öz: %20PA6	1	0,936	0,883	0,794	0,691
Kabuk: PA6/%300TiO ₂ (%5'lik PA6)	1	0,936	0,883	0,794	0,691

İzoproturon çözeltisi, 6 saat boyunca UV-ışığa maruz bırakıldıktan sonra, %91 izoproturonun hala çözelti içerisinde bulunduğu görülmüştür. %9 oranında izoproturon fotoliz neticesinde bozunmuştur. İzoproturon çözeltisine %100 PA6 nanowebi daldırılıp UV-ışığa maruz bırakıldığında %9 fotolize ilaveten %3 izoproturonun PA6 nanoweb tarafından absorbe edilerek uzaklaştığı görülmüştür. Çok hızlı olmamakla birlikte TiO₂ içeren nanoweblar izoproturona karşı fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Uniaksiyal ve koaksiyal nanolifler arasında fotokatalitik etkinlik açısından belirgin bir fark görülmemiştir. Bunun sebebinin TiO₂ nanopartiküllerinin topaklanması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Öz: %18 PA 6 - Kabuk: PA 6/%200 TiO₂ ve Öz: %20 PA 6 - Kabuk: PA 6/%300 TiO₂ koaksiyal nanowebların yapılarında bulunan gerçek TiO₂ miktarları sırası ile %8,4 ve 37,6 olarak hesaplanmıştır. %8,4 TiO₂ içeren koaksiyal nanolifler, %50 TiO₂ içeren uniaksiyal nanolifler aynı düzeyde fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Bu sonuca dayanarak, koaksiyal nanolif üretiminin özellikle pahalı katkı maddeleri ile çalışırken, önemli maliyet avantajı sağlayabilecek bir yöntem olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3.92 : Uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan TiO_2 içerikli kompozit nanoweblerin, izoproturonun fotolizi ve %100 PA6'nın fotokatalitik etkinliği ile karşılaştırmalı fotokatalitik etkinlikleri: (a)Izopuroturonun fotolizi; ve (b)%100PA6; (c) PA6/%50 TiO_2 ; (d) PA6/%100 TiO_2 ; (e) Öz: %18PA6 - Kabuk: PA6/%200 TiO_2 ; (f) Öz: %20PA6 - Kabuk: PA6/%300 TiO_2 nanoweblerin fotokatalitik etkinlikleri.

3.6.6 Uniaksiyal nanolifler ile koaksiyal nanoliflerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

Bu bölümde, PA6/%60 TiO_2 uniaksiyal nanoweb ile öz olarak %20'lik PA6, kabuk olarak PA6/%60 TiO_2 (%13'lük PA 6) kullanılarak üretilen koaksiyal nanoweb mekanik özellikleri açısından karşılaştırılmıştır.

3.6.6.1 Malzeme

Poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO_2) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), formik asit (Sigma Aldrich, F0507), asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanıldı.

3.6.6.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

%20'lik PA 6 çözeltisi hazırlanırken, 50:50 formik ait: asetik asit içerisinde gerekli miktarda PA6 eklenerek, manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

PA6/%60 TiO_2 (%13'lük PA6) kompozit elektroegirme çözeltisi hazırlanırken, gerekli miktarda TiO_2 , 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisinde eklenip, bu dispersiyon ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildi. Daha sonra PA 6 eklenerek, manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı ve PA6'ın çözünmesi sağlandı.

Elektroeleğirme

Mekanik 6zellikleri kıyaslamak amacı ile 6retilen kompozit nanowebler, d6ner toplayıcıli elektroeleğirme d6zeneğinde, d6ner toplayıcı en y6ksek hızında d6nd6r6lerek 6retildiler.

PA 6/ %60TiO₂ (%13'l6k PA 6) 66zeltisi kullanılarak d6ner toplayıcıli elektroeleğirme d6zeneğinde uniaksiyal nanowebler 6retildi. Uniaksiyal nanolif 6retimi i6in, bir adet şiringa pompası (KD Scientific Pump Series 100), g66 kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış d6ner toplayıcıdan oluşan elektroeleğirme d6zeneği kullanılırken; 66zeltiler 10 ml şiringalara dolduruldu ve PTFE borular yardımı (dış 6apı: 1,6 mm) ile uniaksiyal iğneye beslendi. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, 66zelti besleme hızı 0,8 ml/sa, voltaj 28 kV olarak ayarlanarak nanolif 6retimi ger6ekleştirildi.

Koaksiyal elektroeleğirmede %20'lik PA 6 66zeltisi 6z olarak kullanılırken, PA 6/%60 TiO₂ (%13'l6k PA 6) 66zeltisi kabuk olarak kullanılarak koaksiyal nanolifler 6retildi. Koaksiyal nanolif 6retiminde, iki adet şiringa pompası (KD Scientific Pump Series 100), g66 kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış d6ner toplayıcıdan oluşan elektroeleğirme d6zeneği kullanılırken, 6z ve kabuğu oluşturan 66zeltiler 10 ml şiringalara dolduruldu ve PTFE borular yardımı (dış 6apı: 1,6 mm) ile koaksiyal iğneye (Ram6hart Custom Needle, 100-10-COAXIAL-2016, dış iğne dış 6apı: 1,7 mm, i6 iğne dış 6apı: 0,9 mm) beslendi. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, 6z 66zelti besleme hızı 0,4 ml/sa, kabuk 66zelti besleme hızı 0,6 ml/sa, voltaj 28 kV olarak ayarlanarak nanolif 6retimi ger6ekleştirildi.

Karakterizasyon

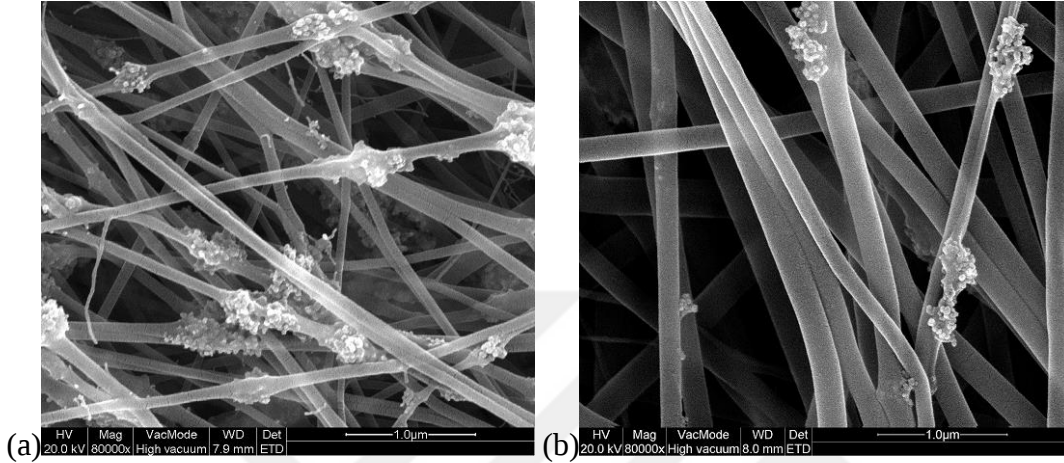
Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapılan nanoliflerin Jeol Quanta 200 FESEM taramalı elektron mikroskobu ile SEM resimleri 6ekilerek morfolojileri değerlendirildi.

Mukavemet, kopma uzama y6zdesi ve E-mod6l6 değerleri, 6eneler arası 50 mm ve koparma hızı 100 mm/dak olarak ayarlanmış olan, 10 N y6k h6creli kopma-uzama cihazında 100 mm x 10 mm 666ilerindeki numuneler test edilerek belirlendi. Numunelere 0,1 N 6n gerginlik uygulandı ve her bir numuneden 7'şer 6666m alındı.

3.6.6.3 Sonuçlar

Morfoloji

PA6/%60 TiO₂ uniaksiyal nanoweb ile öz olarak %20'lik PA6, kabuk olarak PA6/%60 TiO₂ (%13'lük PA 6) kullanılarak üretilen koaksiyal nanoweblerin SEM görüntüleri Şekil 3.93'te görülmektedir.



Şekil 3.93 : (a) PA6/%60 TiO₂ uniaksiyal nanoweb ve (b) Öz:%20'lik PA6-Kabuk:PA6/%60 TiO₂ (%13'lük PA 6) koaksiyal nanowebe ait 80000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiği zaman, koaksiyal nanoliflerin uniaksiyal nanoliflere nazaran daha kalın oldukları görülmektedir. TiO₂ topakları hem uniaksiyal hem de koaksiyal nanoliflerde görülürken, uniaksiyal nanoliflerde daha yoğun oldukları gözlenmiştir.

Mekanik özellikler

Uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan nanoweblerin mukavemet, kopma uzaması ve E-modülü değerleri Çizelge 3.83'te verilmiştir.

Çizelge 3.83 : PA6/%60 TiO₂ uniaksiyal nanoweb ve öz olarak %20'lik PA6, kabuk olarak PA6/%60 TiO₂ (%13'lük PA 6) kullanılarak üretilen koaksiyal nanowebe ait mukavemet, kopma uzaması ve E-modülü değerleri.

Numuneler	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması (%)	E-Modülü (0...5%) (MPa)
Uniaksiyal nanolifler (13wPA60TiO ₂)	101,18±9,41	6,91±0,46	13,74±0,36
Koaksiyal nanolifler (20wPA-13wPA60TiO ₂)	93,14±14,22	8,17±0,91	10,39±0,59

Uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan nanoweberlerin kopma mukavemeti değerleri arasında belirgin bir fark görülmemekle birlikte, koaksiyal nanolifler daha yüksek kopma uzaması ve daha düşük E-modülü göstermişlerdir ki bu uniaksiyal liflerin %60 TiO₂ katkısı ile daha fazla rijitleştiğini göstermektedir.

3.6.7 Kabuk kısmında TiO₂, öz kısmında AgNO₃ içeren koaksiyal nanoliflerin üretimi ve fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi

3.6.7.1 Malzeme

Nanolif üretiminde, poliamid (PA6) (Sigma Aldrich, 181110), titanyum (IV) dioksit (TiO₂) (Sigma Aldrich, 718467, Aeroxide® P25), gümüş nitrat (AgNO₃) (Alfa Aesar Premion 10858) formik asit (Sigma Aldrich, F0507) ve asetik asit (Sigma Aldrich, 33209) kullanıldı.

3.6.7.2 Metot

Elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması

Öz olarak %3 AgNO₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisi hazırlanırken, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi hazırlandı. Öz çözeltisi hazırlanırken %18'lik PA6 çözeltisi hazırlanıp, PA 6'nın ağırlığına göre %3 oranında AgNO₃ eklendi ve manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırıldı.

%200 TiO₂ içeren %5'lik PA6 çözeltisi hazırlanırken, gerekli miktarda TiO₂, 50:50 formik asit: asetik asit karışımı içerisine eklenip, ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edildikten sonra PA 6 eklendi ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak PA6'ın çözünmesi sağlandı.

Elektroegirme

%3 AgNO₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisinden uniaksiyal nanolif üretilerek stabil elektroegirme yapılabildiği görülmüştür. Uniaksiyal nanolifler, bir adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış hareketli toplayıcıdan oluşan elektroegirme makinasında üretilirken; çözeltiler 10 ml şırıngalara dolduruldu ve PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile uniaksiyal iğneye beslenmiştir. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, çözelti besleme hızı 0,8 ml/sa, voltaj 28 kV olarak ayarlanarak Pa6/%3AgNO₃ yapılı nanolif üretili.

%3 AgNO₃ içeren %18'lik PA 6 çözeltisi öz, %200 TiO₂ içeren %5'lik PA6 çözeltisi kabuk olarak kullanılarak koaksiyal nanolifler üretildi. Koaksiyal nanolifler, iki adet şırınga pompası (KD Scientific Pump Series 100), güç kaynağı (Glassman High Voltage Series), topraklanmış hareketli toplayıcıdan oluşan elektroğirme makinasında üretildi. Öz ve kabuğu oluşturacak çözeltiler 10 ml şırıngalara dolduruldu ve PTFE borular yardımı (dış çapı: 1,6 mm) ile koaksiyal iğneye (Raméhart Custom Needle, 100-10-COAXIAL-2016, dış iğne dış çapı: 1,7 mm, iç iğne dış çapı: 0,9 mm) beslendi. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe 6 cm, öz çözelti besleme hızı 0,4 ml/sa, kabuk çözelti besleme hızı 0,6 ml/sa, voltaj 28 kV olarak ayarlanarak Öz: PA6/5AgNO₃-Kabuk:PA6/%200TiO₂ koaksiyal nanolifler üretildi.

Karakterizasyon

Baljes Union SKD 030 kaplama cihazında altın kaplama yapılan nanoliflerin Jeol Quanta 200 FESEM taramalı elektron mikroskobu ile SEM resimleri çekilerek morfolojileri değerlendirildi.

Üretilen uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflerden oluşan kompozit nanoweblerin izoproturona karşı fotokatalitik etkinlikleri Şekil 3.94'te resmi görülen deney düzeneğinde belirlendi.



Şekil 3.94 : Fotokatalitik etkinlik ölçümü için hazırlanan deney düzeneği.

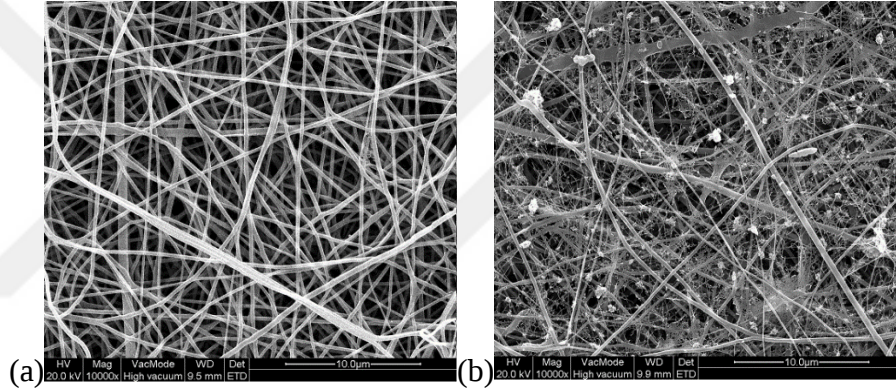
Her bir numuneden 3 adet 8 cm çapında daire şeklinde nanoweb parçası kesilip, özel tutuculara yerleştirilerek, 100 ml 5 ppm'lik izoproturon çözeltisi içerisine daldırıldı ve 24 saat karanlık odada bekletildiler. 24 saat sonra, 20 cm mesafeye yerleştirilen 300 W Osram Ultra Vitalux lambalar açılarak 1 saat UV-ışık uygulandı. 1 saatin sonundaki ölçüm 0. saat ölçümü olmak üzere 0, 1, 2, 4, 6 ve 24. saatlerde UV-ışık altında bekletilen çözeltilerden numune alınarak UV-görünür ışık spektrofotometresi ile izoproturon konsantrasyonu ölçüldü. Perkin-Elmer Lambda 900 spektrofotometre ile

200 ile 800 nm aralığında tarama yapıldı. İzoproturon konsantrasyonundaki değişim 247 nm'deki bandın absorbans değerindeki değişimin izlenmesi ile takip edilirken, fotokatalitik etkinlik C/C_0 oranı ile belirtildi (C: belli bir zamanda ölçülen absorbans değeri; C_0 : başlangıçtaki absorbans değeri). Fotoliz ve %100 PA6 nanoweb'in fotokatalitik etkinliği de referans olarak ölçüldü.

3.6.7.3 Sonuçlar

Morfoloji

%3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinden üretilen uniaksiyal nanolifler ve %3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO_2 içeren %5'lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerden çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.95'te görülmektedir.



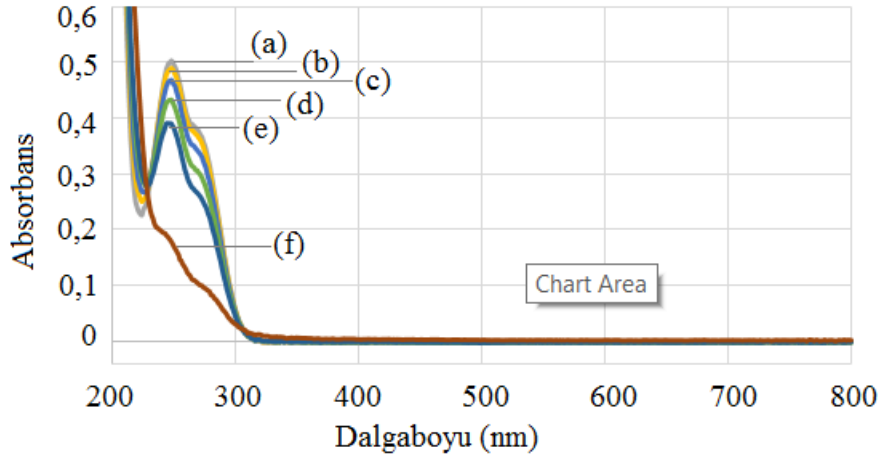
Şekil 3.95 : (a) %3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinden üretilen uniaksiyal nanolifler ve (b) %3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO_2 içeren %5'lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin 10000 kat büyütme ile çekilen SEM görüntüleri.

%3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinden uniaksiyal nanolif üretimi stabil bir şekilde sağlanabilirken, %3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisi öz, %200 TiO_2 içeren %5'lik PA6 çözeltisi kabuk olarak kullanıldığında elektroegirme stabil hale getirilememiştir. SEM görüntüleri incelendiği zaman, uniaksiyal nanoliflerin uniform lif yapısına sahip oldukları, ancak koaksiyal nanoliflerde faz ayrımı olduğu görülmektedir.

Fotokatalitik etkinlik

%3 AgNO_3 içeren %18'lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO_2 içeren %5'lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanolif numuneleri

batırılmış izoproturon çözeltilerinden UV ışık altında 1, 2, 4, 6 ve 24 sa bekledikten sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları Şekil 3.96’da görülmektedir.



Şekil 3.96 : %3 AgNO₃ içeren %18’lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO₂ içeren %5’lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanolif numuneleri daldırılan izoproturon çözeltisinden 1, 2, 4, 6 ve 24 sa UV-ışık uygulaması sonrasında alınan UV-görünür ışık spektrumları.

Öz kısmında AgNO₃, kabuk kısmında TiO₂ içeren koaksiyal nanoliflerin UV-görünür ışık spektrumlarında görülen 247 nm’deki bandın absorbans değerlerindeki değişim dikkate alınarak 1, 2, 4, 6 ve 24. saatler için hesaplanan C/C₀ değerleri Çizelge 3.84’te görülmektedir.

Çizelge 3.84 : %3 AgNO₃ içeren %18’lik PA 6 çözeltisinin öz, %200 TiO₂ içeren %5’lik PA6 çözeltisinin kabuk olarak kullanılması ile üretilen koaksiyal nanoliflerin fotokatalitik degradasyon etkinlikleri.

Numune	UV ışık altında bekleme süresi (dakika)					
	0	60	120	240	360	1440
Öz: PA6/%3 AgNO ₃ (%18’lik PA6)	1	0,976	0,932	0,864	0,780	0,361
Kabuk: PA6/%200 TiO ₂ (%5’lik PA6)						

Öz kısmında AgNO₃, kabuk kısmında TiO₂ içeren koaksiyal nanoliflerin UV ışık altında izoproturona karşı fotokatalitik etkinliğe sahip oldukları görülmüştür. 6 saat sonunda izoproturon konsantrasyonu %22 oranında azalırken, 24 saat sonunda %64 oranında azalmıştır. Yapısında sadece TiO₂ bulunan uniaksiyal ve koaksiyal nanoliflere nazaran, 6 saat sonunda daha düşük fotokatalitik etkinlik gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tezinin konusu, nanokompozit nanolif ve liflerin tasarımı ve geliştirilmesidir. Yapılarında farklı nanopartiküllerin (karbon nanotüpler, gümüş, titanyumdioksit, nanokil, ..) ve PANI ve benzeri iletken polimerlerin farklı kombinasyonlarda birlikte kullanılması ile ((PAN/PANI/CNT/Ag), (PAN/TiO₂/Ag), (PAN/nanokil/Ag), vb.) poliakrilonitril liflerine çok fonksiyonluluk (iletkenlik, antibakteriyellik, kendi kendini temizleme, UV koruma, güç tutuşurluk, mekanik özellik geliştirme vb.) kazandırılması amaçlanmıştır. Ayrıca, özde PA 6, kabukta PA 6/TiO₂, kullanılarak koaksiyal nanolif üretilmiş, daha düşük oranda TiO₂ kullanımı ile daha yüksek fotokatalitik etkinlik sağlanması hedeflenmiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile hem akademik dünyanın, hem de lif üretimi konusunda çalışan firmaların, kişilerin, Ar-Ge kuruluşlarının ilgisini çekebilecek önemli sonuçlar elde edilmiştir.

PAN nanolif yapısına iletken polimer PANI eklenerek, elde edilen kompozit nanoliflerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri incelendiğinde, farklı dopant (CSA, DBSA(isopropanol içerisinde), DBSANA⁺) ve solvent (NMP, DMF, DMSO) kullanımının, elektroegirme çözeltilerinin hazırlanması sırasında uygulanan farklı yöntemlerin, tekrarlı doplamanın ve PANI katkı oranının kompozit nanoliflerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri üzerine önemli etkileri olduğu görülmüştür. %100 PAN beyaz renkli iken, PANI ilavesi ile üretilen numunelerin, doplanma derecesine de bağlı olarak gri ve farklı tonlarda yeşil renk aldıkları görülmüştür. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen kompozit nanoliflerin renginin koyu yeşil olması, en etkin doplamanın bu kombinasyon ile elde edildiğini göstermiştir. Etkin doplamanın elde edilmesi ile birlikte, liflerdeki yönelmenin arttığı görülmüştür. Dikkat çekici bir diğer nokta da, DMSO ile üretilen nanoweblerin daha boşluksuz bir yapıya sahip olmasıdır. Bunun sebebi, geç uzaklaşan DMSO sayesinde liflerin relakse olmaları ve liflerin kalınlaşmaları sonucunda, aralarındaki boşlukların azalmasıdır. NMP kullanılarak üretilen nanoweblerde boncuklu ve ağsı bir lif yapısı görülmektedir. NMP solventi ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin ortalama çaplarının 502 nm ila 1293 nm aralığında, DMF solventi ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin ortalama çaplarının

276 nm ila 1229 nm aralığında, DMSO solvent ile üretilen PAN/PANI nanoliflerin ortalama çaplarının 465 nm ila 1137 nm aralığında değiştiği görülmüştür. DMF ile üretilen nanoliflerin çaplarının DMSO ve NMP ile üretilen nanoliflerin çaplarından daha küçük olduğu görülmektedir. DMF, DMSO ve NMP'ye nazaran daha kolay buharlaşmakta ve elektroegirme sırasında nanolif yapısından hızlı bir şekilde uzaklaşmaktadır. DMSO ve NMP ile üretilen nanoliflerin elektroegirme sonrası ıslak kaldıkları gözlenmiştir. Nanoweb yapısında DMF'e nazaran daha uzun süre kalan DMSO ve NMP, nanoweb yapısı içerisinde liflerin relakse olmalarına sebep olmakta ve bunun sonucu olarak da lif çapları kalınlaşmaktadır. Tüm solventler içerisinde, DBSNa⁺ dopantının kullanımı daha kalın lif oluşumu ile sonuçlanmıştır. PAN/PANI nanoliflerin FTIR spektrumunda PAN'in karakteristik bandlarına ilaveten PANI'e ve kullanılan dopantlara ait karakteristik bandlar görülmektedir. Üretilen PAN/PANI kompozit nanowebler mekanik özellikler açısından kıyaslandığında, kullanılan dopant-solvent kombinasyonuna göre nanoweblerin mekanik özelliklerinin farklı oldukları görülmüştür. NMP ile üretilen nanoweblerin çok kırılğan olmasından dolayı çok zor ölçüm alınabilmiştir. NMP ile üretilen liflerin SEM görüntüleri incelendiği zaman ağsı bir lif yapısı dikkat çekmektedir ki; bu yapı nedeni ile NMP solventi ile hazırlanan çözeltilerden hazırlanan nanoweblerin rijitliklerinin artmış olabileceği düşünülmektedir. Mukavemet artışında diğer bir etken ise, elektroegirme sonrasında ıslaklık nedeni ile liflerin kesişme noktalarında solventin varlığı nedeni ile oluşan çözünmelere bağlı olarak yapışmaların olmasıdır. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweblerin SEM resimleri de, liflerin kesişim yerlerinde yapıştıkları izlenimini oluşturmaktadır. Elektroegirme sonrası uzun süre ıslak kalmaları nedeni ile liflerin kesişim yerlerinde kaynaşma olduğu ve mukavemet artışının bir sebebinin bu olabileceği düşünülmektedir. DMF ve NMP kullanıldığında, nanolif yapısına PANI katılması ile kopma uzaması değerleri düşmüştür. Bu durum PANI'nin rijit yapısından kaynaklanmaktadır. DMSO ile üretilen PAN/PANI kompozit nanoweblerin daha yüksek kopma uzaması göstermelerinin, liflerin yapı içerisindeki yönlendirilmiş yerleşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Uygulanan kuvvet, öncelikle liflerin birbirleri üzerinden kaymalarına sebep olmakta, bu ise kopma uzaması değerinin yükselmesine sebep olmaktadır. PANI katkısı ile iletkenlik geliştirilmiştir. DMF ve farklı dopantların kullanımı ile 10⁻⁹ S/cm düzeyinde iletkenlik gözlenirken, NMP'den hazırlanan nanoliflerde iletkenlik değeri DMF'ten çekilen nanoliflere göre 10 kat fazla olduğu görülmüştür. DMSO kullanılan nanoliflerde daha

yüksek iletkenlik (CSA ile doplanmış nanoliflerde $4,81 \cdot 10^{-6}$ S/cm, DBSANA⁺ ile doplanmış nanoliflerde $5,41 \cdot 10^{-6}$ S/cm) ölçülmüştür ki, bu değerler elektrostatik deşarj uygulamaları için gerekli koşulları sağlamaktadır. En yüksek iletkenliğin ölçüldüğü CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile PAN/PANI nanolif üretiminde, çözeltilerin hazırlanması esnasında manyetik karıştırma işlemine ilaveten mekanik karıştırma da yapıldığında, nanoweb yapısı içerisinde nanoliflerin yönlenmesinin bir miktar daha arttığı, ortalama lif çapının bir miktar azaldığı, mekanik özelliklerin iyileştiği gözlenirken, iletkenlik özelliğinde ve nanoweb renginde önemli bir farklılık görülmemiştir. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile PAN/PANI nanolif üretiminde, çözeltilerin hazırlanması esnasında, çözme süresi arttırıldığı zaman çözünen ve yapıya katılan PANI miktarındaki artışa bağlı olarak lif çapında artış gözlenirken, manyetik karıştırmaya ilaveten ultrasonik homojenizasyon yapıldığında homojen bir çözelti elde edilmesi ve viskozitenin azalmasına bağlı olarak lif çapında azalma görülmüştür. Çözme süresinin arttırılması ve manyetik karıştırmaya ilaveten ultrasonik homojenizasyon uygulanmasının iletkenlik üzerine etkisi olmazken, PANI'nin yapı içerisinde daha iyi bir şekilde dağılmasına bağlı olarak mekanik özelliklerde iyileşme görülmüştür. CSA-DMF dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweblere tekrarlı doplama uygulanırken, 2. doplamada nanoweb parçalanırken, CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweblere 3 kez doplama yapılabilmiş ve uygulanan tekrarlı doplama işlemi sonucunda, nanoweb yapısında herhangi bir bozulma gözlenmezken, ortalama çap değerlerinde de önemli bir değişiklik olmamıştır. Kopma mukavemetinde önemli bir değişiklik görülmezken, doplama işlemi sırasında yapının kompaktlaşması ve web yapısındaki boşlukların azalması neticesinde kopma uzamasında azalma gözlenmiştir. HCl ile uygulanan ilk doplama işleminde, CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen nanoweb'in elektriksel iletkenliğinde 10 kat artış sağlanırken, izleyen doplama işlemlerinde (2. ve 3. doplamalarda) beklendiği üzere iletkenlikte bir artış görülmemiştir. CSA-DMSO dopant-solvent kombinasyonu ile üretilen PAN/PANI nanoweblerde, PANI katkısı nanoweb renginin yeşil olmasına sebep olurken, PANI katkı miktarındaki artış ile rengin koyulaştığı görülmüştür. Lif çapında %5 PANI oranına kadar artış gözlenirken, %5'in üzerinde PANI katkısı lif çapında azalmaya neden olmuştur. Üretilen kompozit nanoweblerin kristalinite değerleri incelendiği zaman, PANI katkısı ile kristalinite değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca PANI oranı arttıkça, kristalinite değerlerinde artış gözlenmektedir. Rijit benzen halkaları

içeren PANI makromoleküllerinin PAN makromoleküllerinin yerleşimini iyileştirdiği ve böylece kristal yapı oluşumunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca çözelti iletkenliklerinin artması ve elektroegirme sırasında makromoleküllerin daha yüksek çekime uğraması da kristalinitenin iyileşmesini sağlamış olabilir. SEM görüntülerinde dikkat çeken bir diğer nokta artan PANI oranı ile liflerdeki yönelmenin artmasıdır. Bu da artan PANI oranı ile birlikte iletkenliğin artışı ile açıklanabilir. PANI katkısı ile genel olarak kopma mukavemetinde düşme gözlenmiştir. Bu durum, literatürde görülen diğer çalışmalarda da gözlenen bir durumdur. % 0,5 ve 1 PANI katkısında, mukavemette düşme eğilimi gözlenirken %3 PANI katkısı ile bir miktar artış gözlenmiş ve %3'ten itibaren artan PANI oranlarında yine azalma eğilimi görülmüştür. %3'te gözlenen artışın iletkenlik artışına bağlı olarak artan lif yönelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kopma uzamasında %5 katkı oranına kadar artış gözlenmiş, sonrasında düşme görülmüştür. %5 oranına kadar artış gözlenmesi, iletkenlik artışına bağlı olarak yönelmenin artması ile açıklanabilir. Liflerin yönlendiği durumda, kuvvet uygulandığı zaman lifler birbirleri üzerinden kayarak karşı koymakta ve bunun sonucu olarak da kopma uzaması değeri artmaktadır. Diğer taraftan, kompozit yapı içerisinde polimerlerin uyumsuzluğuna ve topak oluşumuna bağlı olarak oluşmuş olabilecek boşluklar, kompozit nanoliflerin kuvvet altında sünmelerine neden olmuş olabilir. Dolayısı ile belli bir PANI katkısına kadar daha yüksek kopma uzaması değerleri görülmüştür. PANI katkısı ile tüm numunelerin iletkenliğinde artış görülmüştür. PANI oranındaki %3'e kadar olan artışlarda iletkenlik değerlerinde hızlı bir artış gözlenirken, %3'ten itibaren artış yavaşlamış, %30 PANI oranında ise %10'a göre bir miktar düşme gözlenmiştir. Yapıdaki iletken madde miktarında artış ile iletkenlik artışı gözlenmesi beklenen bir durumdur. PANI'in belli bir katkı oranında (%3) yalıtkan PAN lifi içerisinde ağsı bir yapı oluşturulabildiği düşünülmektedir. Çok yüksek katkı oranlarında iletkenlikte gözlenen bir miktar azalmanın, homojen bir dağılımın sağlanamaması ile birlikte ağsı yapıda oluşan bozulmalar ve konjügasyonun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %3 PANI katkısı ile 10^{-6} S/cm düzeyinde iletkenlik gösteren nanolifler üretilmiştir. Bu liflerin elektrostatik deşarj özelliği gösteren malzemelerin üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

PAN nanolif yapısına CNT-NH₂ ve AgNO₃ birlikte eklendiğinde, üretilen nanoliflerin uniform oldukları görülmüştür. CNT-NH₂ katkısı ile üretilen nanoliflerin çapı, artan

katkı konsantrasyonu ile artarken, saf CNT ile üretilen nanoweblerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Hidrazinyum hidroksit ile uygulanan kimyasal indirgeme işlemi sonrasında lif çapında azalma görülmüştür. Katkı oranındaki artış ile birlikte, mukavemet testi esnasında hata olarak davranan topaklanma ve topaklar etrafında oluşan boşlukların muhtemel artışından dolayı kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Kopma mukavemetinde azalmanın saf CNT katkısı olan nanoweblerde daha fazla olduğu görülmektedir. Ag^+ iyonlarının hidrazinyum hidroksit ile indirgenmesi işlemi sonrasında kopma mukavemeti artmıştır. İşlem sırasında oluşan boyutsal değişim ölçüldüğünde %3 büzülme görülmüştür. Yapının daha kompakt hale gelmesi, gözeneklerin azalması bu artışın kaynağı olabilir. Diğer bir sebep de, nitril grupları ile koordinasyon bağları yapan metalik gümüşün kuvvetlendirici etkisi olabilir. Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bunun da yine yapıdaki boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf CNT ile üretilen nanoweblerde artan katkı oranı ile kopma uzamasındaki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında, yapının daha kompaktlaşması ve metalik gümüş iyonlarının PAN yapısına koordinasyon bağları ile bağlanması neticesinde makromoleküllerin mobilitesinin azalmasına bağlı olarak kopma uzamasında azalma görülmüştür. E-modülü değerleri, mukavemetin azalması ve kopma uzamasındaki artışa paralel olarak azalmıştır, yani nanoweblerin rijitliği azalmıştır. Katkı oranlarındaki artış ile birlikte, artan boşluk oluşumuna bağlı olarak E-modülü değerleri, daha da azalmıştır. CNT ve Ag katkısı ile iletkenlik gelişirken (indirgeme sonrası 10^{-7} S/cm civarında), özellikle CNT-NH₂ katkılı nanoweblerde artan katkı oranlarında iletkenlikte bir değişim görülmemiştir. CNT-NH₂ ile üretilen nanoweblerde iletkenlik değerlerinin saf CNT ile üretilen nanoweblere nazaran daha yüksek olduğu görülmüştür ve bu durumun fonksiyonel grup eklenen CNT'lerin daha iyi disperse olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Saf CNT ile üretilen nanoweblerde katkı oranının artışı ile artan topaklanmaya bağlı olarak iletkenlik azalmıştır. İndirgeme işlemi iletkenlikte 10 kat artışa sebep olmuştur.

PAN nanolif yapısına PANI, CNT-NH₂ ve AgNO₃ birlikte eklendiğinde, üretilen nanoliflerin uniform oldukları, katkı oranındaki artış ile birlikte kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. İndirgeme işleminin kopma mukavemetini artırıcı etkisi çalışmanın bu bölümünde yine görülmüştür. Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bu durumun yapıdaki boşluklardan

kaynaklandığı düşünülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında, yapının kompaktlaşması ve metalik gümüş iyonlarının PAN yapısına koordinasyon bağları ile bağlanması neticesinde makromoleküllerin mobilitesinin azalmasına bağlı olarak kopma uzamasında azalma görülmüştür. E-modülü değerleri, mukavemetin azalması ve kopma uzamasındaki artışa paralel olarak azalmıştır, yani nanoweberlerin rijitliği azalmıştır. Katkı oranlarındaki artış ile birlikte, artan boşluk oluşumuna bağlı olarak E-modülü değerleri daha da azalmıştır. PANI, CNT ve AgNO₃ birlikte eklendiği zaman, nanoliflerin iletkenlik özelliği gelişmiş (en yüksek 10⁻⁷ S/cm) ancak artan katkı oranlarının, elektriksel iletkenliğe önemli düzeyde bir katkısı olmamıştır.

PAN/AgNO₃ kompozit yapıları filamentler DMF ve DMSO solventleri kullanılarak üretildiklerinde, AgNO₃ ilavesinin liflerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini etkilediği görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ve UV-görünür ışık spektroskopisi ile lif yapısındaki nanopartiküllerin varlığı doğrulanırken, kopma mukavemeti ve kopma uzamasının %1 AgNO₃ katkısı ile arttığı görülmüştür. Katkı oranının artması mekanik özelliklerin bozulmasına neden olmuştur. AgNO₃ ilavesi liflerin termal stabilitelerinin artmasına sebep olurken, AAS ölçümleri antibakteriyellik için gerekli düzeyde gümüş salımı gerçekleştiğini göstermiştir. Üretilen kompozit lifler yarıiletken (10⁻⁴ S/cm) ve antibakteriyeldir. %1 AgNO₃ katkısı ile üretilen ve kimyasal indirgeme uygulanan liflerin multifonksiyonel (antistatik ve antibakteriyel) oldukları gösterilmiştir.

PANI ve AgNO₃ katkısı ile kompozit filamentler üretildiğinde, PANI ilavesi ile kopma mukavemetinde düşme görülürken, AgNO₃ ilavesi ve izleyen kimyasal indirgeme kopma mukavemetinin artmasını sağlamıştır. %3 PANI ve %1 AgNO₃ birlikte eklendiği zaman kopma mukavemeti azalırken, %3 PANI ve %3 AgNO₃ eklendiğinde kopma mukavemeti artmıştır ve %100 PAN'in kopma mukavemetinden daha yüksek bir değer göstermiştir. AgNO₃ ilavesi ve uygulanan kimyasal indirgemenin mukavemeti artırıcı etkisi AgNO₃, PANI ile birlikte eklendiği zaman da görülmektedir. Tüm kompozit filamentlerin kopma uzaması değerleri %100 PAN filamentlerinden daha yüksektir ki, bu katkı malzemelerinin eklenmesi ile filament yapısında oluşabilecek boşluklara bağlanmaktadır. %3 PANI ilave edildiği zaman, kompozit filamentlerin iletkenlik değeri 10⁻⁴ S/cm olarak ölçülürken, AgNO₃ ilavesi ile 10⁻⁶ S/cm düzeyinde ölçülmüş, izleyen kimyasal indirgeme işlemi ile 10⁻⁵ S/cm

düzeyine ulaşmıştır. PANI ve AgNO₃ birlikte eklendiği zaman elektriksel iletkenlik 10⁻⁴ S/cm düzeyinde ölçülmüştür.

CNT katkısı ile kompozit filamentler üretildiğinde, kopma mukavemetinde düşme görülürken, PANI ve CNT'lerin birlikte eklenmesi ile kopma mukavemetinde artış sağlamıştır. Katkı malzemelerinin ayrı ayrı ve birlikte eklenmesi kopma uzamasında artışa sebep olmuştur. %3 PANI ilave edildiği zaman, kompozit filamentlerin iletkenlik değeri 10⁻⁴ S/cm olarak ölçülürken, % 1 ve 3 oranında CNT ilavesi de 10⁻⁴ S/cm düzeyinde elektriksel iletkenlik sağlamıştır.

CNT-NH₂ ve AgNO₃ katkısı ile kompozit filamentler üretildiğinde, filamentlerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması artmıştır. Kimyasal indirgeme işleminin de mukavemeti arttırıcı etkisi olmuştur ki yaş işlem neticesinde, yapının daha kompakt hale gelmesinin, bu artışın kaynağı olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir sebep de, nitril grupları ile koordinasyon bağları yapan metalik gümüşün kuvvetlendirici etkisi olabilir. Katkı malzemelerinin ilavesi ile kopma uzamasında artış görülmektedir. Bunun da katkı malzemelerinin eklenmesi ile yapıda oluşan boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. İletken katkı malzemelerinin yapıya katılması ile iletkenlik gelişmiştir. CNT-NH₂ oranı %1 iken, AgNO₃ katkısının %1'den %3'e çıkarılması ile iletkenlikte 10 kat artış ile 10⁻⁴ S/cm iletkenlik elde edilmiş, indirgeme işleminin bir katkısı görülmemiştir.

Titanyum dioksit ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyum dioksit katkısı ile kendi kendini temizleme, antibakteriyellik, elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Nanokompozit yapıları nanoliflerin yanı sıra sadece kabuk kısmında TiO₂ içeren koaksiyal nanolifler üretilmiş, yüzeye yakın bir şekilde yerleşen TiO₂'nin daha az katkı malzemesi kullanımı ile daha yüksek fotodegradasyon aktivitesi göstereceği düşünülmüştür. Kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanoliflerin medikal tekstiller, koruyucu tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında avantaj sağlayacağı düşünülürken; çok fonksiyonlu filamentlerin hijyenin çok önem taşıdığı giysi, döşemelik kumaş, halılar, oyuncaklar, koruyucu tekstiller, medikal tekstiller ve filtrasyon uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca geliştirilecek antistatik özelliğin, toz toplama sistemlerinde,

patlama, yangın ve yaralanmalara sebep olabilecek istenmeyen statik yüklerin birikmesini önleyebilecektir.

AgNO₃ ve TiO₂ katkısı ile nanokompozit yapıları PAN nanolifler üretildiğinde, katkı malzemelerinin nanoliflerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. %7'lik PAN/DMF çözeltisinden çekilen %100 PAN nanoweblerde bazı boncuk oluşumları gözlenirken, belli bir TiO₂ ilavesi ile yapının biraz daha düzgünleştiği ve boncukların kaybolduğu görülmüştür. Katkı oranını %10 olduğunda, lif yapısında bir miktar bozulma meydana gelmiş, bazı topakların lif yapısından dışarı doğru çıkıntılar yaparak belirginleştiği görülmüştür. Artan katkı oranı ile birlikte, artan madde miktarı ve konsantrasyona bağlı olarak lif çapı artmıştır. TiO₂ ve AgNO₃ % 1 oranında eklendikleri zaman dolgu etkisi göstermişlerdir. Nanolif yapısına her birinden % 1 eklendiği zaman da bu etki görülmeye devam etmiştir. PAN/%1TiO₂/%1AgNO₃ kompozit nanoweblerin, PAN'e nazaran daha yüksek kopma mukavemetine sahip oldukları görülmektedir. Kopma uzaması değerleri, önce azalıp, katkı oranlarının artması ile beraber artış göstermiştir. AgNO₃ ilavesi ile nanokompozit nanoweblerin iletkenlikleri 10⁻⁸ S/cm düzeyinde ölçülürken, kimyasal indirgeme sonrasında 10⁻⁷ S/cm düzeyine ulaşmıştır. TiO₂ ve AgNO₃'ün birlikte eklenmesi ile üretilen nanokompozit nanowebler hem antibakteriyel, hem de fotokatalitik etkinliğe sahiptirler. AgNO₃ ve TiO₂ içeren nanokompozit nanowebler *S. Aureus*'a karşı 24 saat sonunda %99 üzerinde antibakteriyel etkinlik gösterirken, metilen mavisine karşı 2 saat içerisinde %94,7 fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Özellikle filtrasyon uygulamalarında yüksek etkinlik gösterebilecekleri düşünülmektedir.

AgNO₃ ve TiO₂ katkısı ile nanokompozit yapıları PAN lifler üretildiğinde, katkı malzemelerinin liflerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. SEM, SEM-EDS ve XRD ölçümleri lif yapısındaki nanopartiküllerin varlığını doğrularken, elemental analiz, nanopartiküllerin lif yapısı içerisinde homojen şekilde dağılmış olduklarını göstermiştir. TiO₂ ilavesi, hem kopma mukavemeti, hem de kopma uzamasının azalmasına sebep olurken, AgNO₃ ile birlikte eklenmesi neticesinde kopma mukavemeti ve kopma uzaması artarken, kimyasal indirgeme işleminin uygulanması, kopma mukavemetinin belirgin şekilde artmasına, kopma uzamasının bir miktar düşmesine neden olmuştur. Kompozit liflerin iletkenlikleri 10⁻⁴ S/cm düzeyinde ölçülmüş olup, bu değer yarıiletkenlik sınırları

içindedir. Üretilen nanokompozit lifler UV-ışık altında metilen mavisine karşı 2 saat içinde %74,1 fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Antibakteriyel etkinlik testi, *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel olduklarını göstermiştir.

Yapısında TiO_2 içeren PA 6 nanolif üretimi için elektroegirme çözeltileri hazırlanırken, çözelti içerisindeki TiO_2 dispersiyonunun iyileştirilmesine yönelik 5 farklı prosedür uygulanmış ve tüm uygulamaların lif oluşumu ve TiO_2 dispersiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. İlk yöntemde, %13'lük PA6 çözeltisi hazırlanmış, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak PA 6'nın çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözeltiye TiO_2 eklenip, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, 10 dk ultrasonik banyoda (1510 Branson) homojenize edilmiştir. İkinci yöntemde, %13'lük PA6 çözeltisi hazırlanmış, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak PA 6'nın çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözeltiye TiO_2 eklenip, 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Üçüncü yöntemde, TiO_2 formik asit:asetik asit karışımına eklenip, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra, PA 6 eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Dördüncü yöntemde, TiO_2 formik asit:asetik asit karışımına eklenip, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra, PA 6 eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. İlaveten 30 dk ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Beşinci yöntemde, TiO_2 formik asit:asetik asit karışımına eklenip, 18 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 2 saat ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Daha sonra PA 6 eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Üretilen nanoliflerin optik mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiği zaman, nanolif yapısında TiO_2 topakları gözlenmiş, ancak 3. Yöntemin diğerlerine nazaran az da olsa daha iyi olduğu görülmüştür. Uniaksial PA 6 ve kabuk kısmında TiO_2 içeren koaksiyal PA 6 nanoliflerde TiO_2 oranı arttırılmaya çalışıldığında, %60 TiO_2 içeren çözeltilerden stabil bir elektroegirme prosesi elde edilemezken, bu çözeltinin koaksiyal nanolif üretiminde kabuk olarak kullanılması mümkün olmuştur. Uniaksial nanoliflerde, çözelti konsantrasyonunun azaltılması, katkı oranının arttırılabilmesini mümkün kılmıştır ancak yüksek orada katkı içeren çözeltilerin çok daha düşük besleme hızları ile çalışılması gerekmiştir. %150 TiO_2 içeren %10'luk PA 6 çözeltisinde nanolif üretilmesi mümkün olmuştur. TiO_2 oranının artması ile birlikte nanolif yapısındaki TiO_2 topakları sayıca artarken, boyutları da büyümüştür. Koaksiyal nanoliflerde kabuk kısmındaki TiO_2 oranı arttırılmaya çalışıldığında,

%1000 TiO₂ içeren %1'lik PA6 çözeltisinin beslenmesi mümkün olmazken, %200 ve 300 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltilerinin kabuk olarak beslenmeleri ve homojen nanolif üretilmesi mümkün olmuştur. Yoğun TiO₂ dispersiyonu da aynı şekilde kabuk çözelti olarak beslenebilmiştir. TiO₂ dispersiyonu kullanıldığında, nanoliflerin TiO₂ kaplanacağı beklenirken, beklentilerin aksine kaplama gerçekleşmemiş, öz ve kabuk çözeltilerinin birbirlerine göre hızlarına bağlı olarak, kabuk çözeltisi yüzeyde düzensiz bir dağılım göstermiştir. FTIR spektrumlarında 447 cm⁻¹'deki bandın şiddetinin nanolif yapısındaki TiO₂ ile bağlantılı olarak değiştiği görülmüştür. SEM ve FTIR spektrumlarına göre seçilen bazı numuneler izoproturona karşı fotokatalitik etkinlikleri açısından test edildiklerinde, çok hızlı olmamakla beraber belli düzeyde fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Artan TiO₂ ile birlikte, fotokatalitik etkinlik de artmaktadır. %2,5 ve 50 TiO₂ içeren PA 6 nanoliflerin izoproturona karşı sırası ile %20,7 ve 38,5 fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Uniaksiyal ve koaksiyal nanolifler arasında fotokatalitik etkinlikleri açısından belirgin bir farklılık görülmemiştir. Bu durumun TiO₂ nanopartiküllerin topaklanma neticesinde tam etkinlik gösterememesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. PA6/%50TiO₂ uniaksiyal nanolifler ve öz olarak %18'lik PA6, kabuk olarak %200 TiO₂ içeren %5'lik PA 6 çözeltisi ile üretilen koaksiyal nanolifler aynı düzeyde fotokatalitik etkinlik göstermişlerdir. Koaksiyal nanoliflerin yapısındaki gerçek TiO₂ konsantrasyonu hesaplandığı zaman %8,4 olduğu görülmüştür. %50 TiO₂ içeren uniaksiyal nanolifler ile toplamda %8,4 TiO₂ içeren koaksiyal nanoliflerin aynı düzeyde etkinlik göstermeleri, koaksiyal nanoliflerin özellikle pahalı katkı malzemeleri ile çalışırken maliyet yönünden avantaj sağlayabileceğini göstermektedir. Yapısında %60 TiO₂ içeren uniaksiyal nanolifler ile kabuk kısmında %60 TiO₂ içeren koaksiyal nanoliflerin mekanik özellikleri kıyaslandığında, koaksiyal nanoliflerin daha yüksek kopma uzaması ve daha düşük E-modülü değerine sahip oldukları görülmüştür. Uniaksiyal nanoliflerin TiO₂ katkısındaki artışla, koaksiyal nanoliflere nazaran daha çabuk rijitleştikleri görülmüştür. Multifonksiyonel lif üretimine yönelik kabuk kısma TiO₂ eklenip, öz kısma AgNO₃ eklendiği zaman koaksiyal eğirmede faz ayrımı önlenememiş, dolayısı ile uniform bir nanoweb yapısı sağlanamamıştır. Elde edilen kompozit koaksiyal nanoweb'in 24 saat sonunda izoproturona karşı fotokatalitik etkinliği % 64 ölçülmüştür. Ancak öz kısmına AgNO₃, kabuk kısmına TiO₂ ekleyerek hem antibakteriyel etkinlik, hem fotokatalitik etkinlik gösteren, diğer taraftan da antistatik olan nanoliflerin üretilebileceği fikri ümit vaat edicidir.

Nanokil ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile güç tutuşur, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Nanokil katkısı ile güç tutuşurluk, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi planlanmıştır. PAN nanolif yapısına nanokil ilave edildiğinde, hem nanolif yapısının hem de toplayıcı üzerinde nanoliflerin toplanmasının olumsuz etkilendiği görülmüştür. Nanoweblar üzerinde büyükçe nanokil topakları görülmüştür. PAN/%3 nanokil kompozit nanolifi yanma davranışı yönünden, PAN ile kıyaslandığı zaman herhangi bir farklılık görülmemiş, daha yüksek oranda nanokil ilavesinin mekanik ve yapısal özellikleri olumsuz etkilemesi nedeni ile daha yüksek oranda nanokil içeren numuneler test edilmemiştir, çalışma sonlandırılmıştır.

Bu çalışma farklı katkı malzemelerinin (PANI, CNT, AgNO₃, TiO₂) birlikte kullanılması ile multifonksiyonel nanolif/liflerin üretilebileceğini göstermesi açısından önemlidir.

PANI, iletken nanopartiküller arasında iletken yollar oluşturması amacı ile nanopartiküller ile birlikte kullanılmıştır. Çalışma sırasında hem PANI'yi, hem de PAN'yi çözen solventler ile çalışılmıştır. Bu durum, uygulama kolaylığı sağlarken, iletkenliğin gelişiminde bir kısıt oluşturmuştur. Literatürde, m-kresol gibi solventler içerisinde çok daha etkin doplamanın gerçekleştiği belirtilmektedir. Kompozit nanolif ve liflerin üretiminde, daha farklı dopant ve solventlerin kullanılması iletkenliğin daha fazla gelişmesi sağlanabilir. Polianilin yerine, özel sentez koşullarında Suzuki kenetlenme (coupling) reaksiyonları ile elde edilen ve su dışındaki solventler içerisinde çözünme özelliğine sahip iletken polimerlerin kullanılması, CNT olarak daha yüksek iletkenlik gösteren CNT'lerin kullanılması ile daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılabileceği düşünülmektedir.

Titanyum dioksit ve gümüş nanopartiküllerin nanolif/lif yapısına birlikte eklenmesi ile kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve iletken poliakrilonitril nanolif ve liflerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyum dioksit katkısı ile kendi kendini temizleme, antibakteriyellik, elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi, gümüş nanopartikül katkısı ile elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalar, TiO₂ ve AgNO₃'ün birlikte kullanılması ile multifonksiyonel (antistatik, fotokatalitik etkinliğe sahip ve antibakteriyel) nanolif/lif üretilebileceğini göstermiştir. Nanoliflerde, filamentlere

kıyasla fotokatalitik etkinliğin çok daha yüksek olduğu gör÷lmektedir ki bu, toplam yüzey alanlarının çok daha büyük olması ile ilişkili olabilir. Filamentlerde daha yüksek fotokatalitik etkinlik elde edilmesine yönelik farklı süreler, farklı fotokatalitik etkinlik deney düzeneği kullanılarak optimizasyon yapılması uygun olacaktır.

Literatüre göre, nanokillerin eklenmesi ile güç tutuşurluk sağlanması mümkündür. Farklı nanokiller eklenebilir, nanokiller modifiye edildikten sonra lif yapısına eklenebilirler (daha iyi dağılmaları için fonksiyonel gruplar eklenebilir). Ayrıca yüksek oranda nanokil içeren düzgün nanolif eldesine yönelik optimizasyon çalışması yapılabilir. Sinerjik etkiler elde edilebilmesi için, farklı bir güç tutuşur malzeme ile birlikte lif yapısına eklenmeleri düşünülebilir.

Genel olarak değeriendirildiğinde bu tez çalışması, nanolif/lif yapısına farklı materyallerin birlikte eklenmesi ile multifonksiyonel nanolif/lif geliştirilebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Adams, L. K., Lyon, D. Y. & Alvarez, P. J.** (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions, *Water Res.*, 40, 3527–3532.
- Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S.** (2014). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Adv.*, 4, 3974–3983.
- Ahn, B. W., Chi, Y. S. & Kang, T. J.** (2008). Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) nanoweb, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 4055–4063.
- Ahlskog, M., Reghu M., Noguchi, T. & Ohnishi, T.** (1997). Doping and conductivity studies on poly (p-phenylene vinylene), *Synthetic Met.*, 89, 11–15.
- Alessio, V., Ibarzabal, F. A. & Claudio, T.** (2007). Electrical performance and stability of polypyrrole coated PET fibres, *E-Polymers*, 7 (1), 1–14.
- Alemu, D., Wei, H. Y., Hod, K. C. & Chu, C. W.** (2012). Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells, *Energ. Environ. Sci.*, 5 (11), 9662–9671.
- Almuhammed, S., Khenoussi, N., Schacher, L., Adolphe, D. & Balard, H.** (2012). Measuring of electrical properties of MWNT-reinforced PAN nanocomposites, *J. Nanomater.*, 2012 (750698), 1–7.
- Andrady, A. L.** (2008). *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. New Jersey, USA.: A John Wiley & Sons, Inc.
- Aniolczyk, H., Koprowska, K., Mamrot, P. & Lichawska J.** (2004). Application of Electrically Conductive Textiles as Electromagnetic Shields in Physiotherapy, *Fibres Text. East. Eur.*, 12 (4), 47–50.
- Ansari, R. & Keivani, M. B.** (2006). Polyaniline conducting electroactive polymers: Thermal and environmental stability studies, *E-J Chem.*, 3 (13), 202–217.
- Arao Y.** (2015). Flame Retardancy of Polymer Nanocomposite, In P. M. Visakh, Y. Arao (Eds.), *Flame Retardants: Polymer Blends, Composites and Nanocomposites* (Chapter 2, pp.15-44). Springer International Publishing.
- Arbab, S., Noorpanah, P., Mohammadi, N. & Zeinolebadi, A.** (2011). Exploring the effects of non-solvent concentration, jet-stretching and hot-drawing on microstructure formation of poly(acrylonitrile) fibers during wet-spinning, *J. Polym. Res.*, 18, 1343–13519.
- ASTM** (2007). *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials* (ASTM D257-07).

- ASTM (2013). *Standard Test Method for DC Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials*. International (ASTM D4496-13).
- ASTM (2013). *Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents under Dynamic Contact Conditions* (ASTM E2149-13a).
- ASTM (2013). *Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)* (ASTM D2863-13).
- ASTM (2014). *Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers* (ASTM D3822).
- Ayutsede, J., Gandhi, M., Sukigara, S., Ye, H., Hsu, C. M., Gogotsi, Y. & Ko, F. (2006). Carbon nanotube reinforced *Bombyx mori* silk nanofibers by the electrospinning process, *Biomacromolecules*, 7, 208–214.
- Babu, V. J., Vempati, S. & Ramakrishna, S. (2013). Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation, *Materials Sciences and Applications*, 4, 1–10.
- Baćani, M., Babić, D., Novak, M., Kokanović, I. & Fazinić, S. (2009). Equilibrium doping of polyaniline by dodecylbenzenesulfonic acid, *Synthetic Met.*, 159, 2584–2589.
- Bajaj, P. (1997). Acrylic Fibres. In V.B. Gupta, V.K Kothari (Eds.), *Manufactured Fibre Technology* (Chapter 15, pp.407-456). Dordrecht, Netherlands: Springer Science+Business Media.
- Baker, C., Pradhan, A., Pakstis, L., Pochan, D. J. & Shah, S. I. (2005). Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5, 244–249.
- Barakat, M. A. & Kumar, R. (2015). Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles: Degradation of Pollutants in wastewater, In S.K. Sharma (Ed.) *Springer Briefs in Molecular Science: Green Chemistry for Sustainability* (Chapter: 1, pp.1-29). Springer.
- Barhate, R. S. & Ramakrishna, S. (2007). Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials, *J. Membrane Sci.*, 296 (1+2), 1–8.
- Basavaraja, C., Kim, N. R., Jo, E. A., Pierson, R. & Huh, D. S. (2009). AC Conductivity studies of polyaniline-polymannuronate nanocomposites, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30 (7), 1543–1546.
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & de Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes-the route toward applications, *Science*, 297 (5582), 787–792.
- Bedford, N. M. & Steckl, A. J. (2010). Photocatalytic self cleaning textile fibers by coaxial electrospinning, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (8), 2448–2455.
- Bishop-Haynes, A. & Gouma, P. (2007). Electrospun polyaniline composites for NO₂ detection, *Mater. Manuf. Process.*, 22 (6), 764–767.
- Blackman, J. A. (2009). *Handbook of Metal Physics: Metallic Nanoparticles*. Gloucester, United Kingdom: Elsevier.

- Boomi, P., Prabu, H. G. & Mathiyarasu, J.** (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of polyaniline/Pt-Pd nanocomposite, *Eur. J. Med. Chem.*, 72, 18–25.
- Bourbigot, S., Devaux, E. & Flambard X.** (2002). Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles, *Polym. Degrad. Stabil.*, 75, 397–402.
- Bozzi, A., Yuranova, T. & Kiwi, J.** (2005). Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textile by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature, *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, 172, 27–43.
- Brancato, V., Visco, A., Pistone, A., Piperno, A. & Lannazzo, D.** (2012). Effect of functional groups of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, thermal and electrical performance of epoxy resin based nanocomposites, *J Compos. Mater.*, 47 (24), 3091–3103.
- Brunon, C., Chadeau, E., Oulahal, N., Grossiord, C., Dubost, Bessueille, F.,, Leonard, D.** (2011). Characterization of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition–Physical Vapor Deposition Transparent Deposits on Textiles to Trigger Various Antimicrobial Properties to Food Industry Textiles, *Thin Solid Films*, 519, 5838–5845.
- Cao, Y., Smith, P. & Heeger, A. J.** (1992). Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synthetic Met.*, 48, 91–97.
- Cardenas, J. R., De Franc, M. G. O., De Vasconcelos, E. A., de Azevedo, W. M. & da Silva Jr, E. F.** (2007). Growth of sub-micron fibres of pure polyaniline using the electrospinning technique, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 1068–1071.
- Carré, G., Hamon, E., Ennahar, S., Estner, M., Lett, M. C., Horvatovich, P.,, Andre, P.** (2014). TiO₂ photocatalysis damages lipids and proteins in *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microb.*, 80 (8), 2573–2581.
- Chae, H. G., Sreekumar, T. V., Uchida, T. & Kumar, S.** (2005). A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber, *Polymer*, 46, 10925–10935.
- Chae, H. G., Minus, M. L. & Kumar, S.** (2006). Oriented and exfoliated single wall carbon nanotubes in polyacrylonitrile, *Polymer*, 47, 3494–3504.
- Chaloupka, K., Malam, Y. & Seifalian, A.** (2010). Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications, *Trends Biotechnol.*, 28 (11), 580–588.
- Charpentier, P. A., Burgess, K., Wang, L., Chowdhury, R. R., Lotus, A. F. & Moula, G.** (2012). Nano-TiO₂/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings, *Nanotechnology*, 23 (42), 425606.
- Chaudhari, S., Sharma, Y., Archana, P. S., Jose, R., Ramakrishna, S., Mhaisalkar, S. & Srinivasan, M.** (2013). Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (4), 1660–1668.

- Chaudhary, A., Gupta, A., Mathur, R. B. & Dhakate, S. R. (2014).** Effective antimicrobial filter from electrospun polyacrylonitrile-silver composite nanofibers membrane for conducive environment, *Adv. Mat. Lett.*, 5 (10), 562–568.
- Chen, I. H., Wang, C. C., & Chen, C. Y. (2010).** Fabrication and structural characterization of polyacrylonitrile and carbon nanofibers containing plasma-modified carbon nanotubes by electrospinning, *J. Phys. Chem. C*, 114, 13532–13539.
- Cheng, K. B., Cheng, T. W., Nadaraj, R. N., Giri, V. R. & Neelakandan, R. (2006).** Electromagnetic Shielding Effectiveness of the Twill Copper Woven Fabrics, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 25 (7), 699–709.
- Childs L. P. & Ollis D. F. (1980).** Is Photocatalysis Catalytic? *J. Catal.*, 66, 383–390.
- Cho, S. H., Song, K. T. & Lee, J. Y. (2007).** Recent Advances in Polypyrrole. In T.A. Skotheim, J. Reynold, J. (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers* (3rd ed., pp.8-41). Florida: CRC Press.
- Choi, S., Jeong, Y., Lee, G. W. & Cho, D. H. (2009).** Thermal and mechanical properties of polypropylene filaments reinforced with multiwalled carbon nanotubes via melt compounding, *Fiber Polym.*, 10 (4), 513–518.
- Choudhury, A., Bhowmick, A. K., Ong, C. & Soddemann, M. (2010).** Effect of various nanofillers on thermal stability and degradation kinetics of polymer nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (8), 5056–5071.
- Chunming, Y., Zheng, F. & Pingmin, Z. (1999).** UV-Vis spectra of polyaniline doped with camphor sulfonic acid in different organic solvents, *J. Cent. South Univ. T.*, 6 (2), 127–129.
- Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. & Gun'ko, Y. K. (2006a).** Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites, *Carbon*, 44, 1624–1652.
- Coleman, J. N., Khan, U. & Gun'ko, Y. K. (2006b).** Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 18, 689–706.
- Cossich, E., Bergamasco, R., de Amorim M. T. P., Martins P. M., Marques J., Tavares, C. J., Sencadas, V. (2015).** Development of electrospun photocatalytic TiO₂-polyamide-12 nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 164, 91–97.
- Cui, W. G., Zhou, Y. & Chang, J. (2010).** Electrospun nanofibrous materials for tissue engineering and drug delivery, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11 (014108), 1–11.
- Daelemans, L., Van Der Heijden, S., De Baere, I., Rahier, H., Van Paepegem, W., & De Clerck, K. (2016).** Using aligned nanofibres for identifying the toughening micromechanisms in nanofibre interleaved laminates, *Compos. Sci. Technol.*, 124, 17–26.
- Daels, N., Radoicic, M., Radetic, M., Van Hulle S. W. H. & De Clerck, K. (2014).** Functionalisation of electrospun polymer nanofibre membranes with TiO₂ nanoparticles in view of dissolved organic matter photodegradation, *Sep. Purif. Technol.*, 133, 282–290.

- Damerchely, R., Yazdanshenas, M. E., Rashidi A. S. & Khajavi R.** (2011). Morphology and mechanical properties of antibacterial nylon 6/nano-silver nano-composite multifilament yarns, *Text. Res. J.*, 81 (16), 1694–1701.
- Damm, C., Münstedt, H. & Rösch, A.** (2008). The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silvernano- and microcomposites, *Mater. Chem. Phys.*, 108, 61–66.
- Damm, C. & Münstedt, H.** (2009). Silver ion release from antimicrobial acrylate photopolymer layers, *Polym. Polym. Compos.*, 17, 535–543.
- Danilcauk, M., Lund, A., Sadlo, J., Yamada, H. & Michalik, J.** (2006). Conduction electron spin resonance of small silver particles, *Spectrochim. Acta A*, 63, 189–191.
- Daoud, W. A., Xin, J. H., & Zhang, Y. H.** (2005). Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities, *Surf. Sci.*, 599, 69–75.
- Dastjerdi, R., Mojtahedi, M. R. M., Shoshtari A. M., Khosroshahi, A., & Moayed A. J.** (2009a). Fiber to fabric processability of silver/zinc-loaded nanocomposite yarns, *Text. Res. J.*, 79 (12), 1099–1107.
- Dastjerdi, R., Mojtahedi, M. R. M. & Shoshtari, A. M.** (2009b). Comparing the effect of three processing methods for modification of filament yarns with inorganic nanocomposite filler and their bioactivity against *Staphylococcus aureus*, *Macromol. Res.*, 17 (6), 378–387.
- Dastjerdi, R. & Montazer, M.** (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloid. Surface. B*, 79, 5–18.
- Dastjerdi, R., Mojtahedi, M. R. M., Shoshtari, A. M. & Khosroshahi, A.** (2010a). Investigating the production and properties of Ag/TiO₂/PP antibacterial nanocomposite filament yarns, *J. Text. I.*, 101 (3), 204–213.
- Davies, S. J., Ryan, T. G., Wilde, C. J. & Beyer, G.** (1995). Processable forms of conductive polyaniline, *Synth. Met.*, 69, 209–210.
- De, P., Sathyanarayana, D. N., Sadasivamurthy, P. & Sridhar, S.** (2001). Synthesis, structural characterization, thermal studies and chain dynamics of poly(methacrylonitrile peroxide) by NMR spectroscopy, *Polymer*, 42, 8587–8593.
- De, P., Sathyanarayana, D. N. & Sadasivamurthy, P.** (2002). Reactivity ratios for the oxidative copolymerizations of indene with methyl methacrylate and methacrylonitrile, *Eur. Polym. J.*, 38, 847–855.
- De Vrieze, S., Daels, N., Lambert, K., Decostere, B., Hens, Z., Hulle, S. V. & De Clerck, K.** (2011). Filtration performance of electrospun polyamide nanofibers loaded with bactericides, *Text. Res. J.*, 82 (1), 37–44.
- Deitzel, J. M., Kleinmayer, J. D., Hirvonen, J. K. & Tan, N. C. B.** (2001). Controlled deposition of electrospun Poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer*, 42 (19), 8163–8170.

- Demirsoy, N., Ucar, N., Onen, A., Karacan, I., Kizildag, N., Eren, O. & Borazan, I.** (2016). The effect of dispersion technique, silver particle loading, and reduction method on the properties of polyacrylonitrile–silver composite nanofiber, *J. Ind. Text.*, 45 (6), 1173–1187.
- Dersch, R., Liu, T., Schaper, A. K., Greiner, A., & Wendorff, J. H.** (2003). Electrospun nanofibers: Internal structure and intrinsic orientation, *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 545–553.
- Deveau, P. A., Arsac, F., Thivel, P. X., Ferronato, C., Delpech F., Chovelon, J. M., Monnet, C.** (2007). Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases. *J. Hazard. Mater.*, 144, 692–697.
- Díaz, J. E., Nieves, A. F., Barrero, A., Márquez, M. & Loscertales, I. G.** (2008). Fabrication of structured micro and nanofibers by coaxial electrospinning, *Journal of Physics: Conference Series*, 127, 012008.
- Draman, S. F. S., Daik, R. & Ahmad, M.** (2009). Synthesis and studies on fluorescence spectroscopy of CSA-doped polyaniline solution in DMF when exposed to oxygen gas, *Malaysian Polymer Journal*, 4 (1), 7–18.
- Dror, Y., Salalha, W., Khalfin, R. L., Cohen, Y., Yarin, A. L. & Zussman, E.** (2003). Carbon nanotubes embedded in oriented polymer nanofibers by electrospinning, *Langmuir*, 19 (17), 7012–7020.
- Dumitrescu, I., Nicolae, C. A., Mocioiu, A. M., Gabor, R. A., Grigorescu, M. & Mihailescu, M.** (2009). Synthesis and characterization of conductive polymers with enhanced solubility, *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 71 (4), 63–72.
- El-Dessouky, H. M. & Lawrence, C. A.** (2011). Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: distribution and properties, *J. Nanopart. Res.*, 13, 1115–1124.
- Elahi, M. F., Lu, W., Guoping, F. & Khan, F.** (2013). Core-shell fibers for biomedical applications-A review, *Bioeng. Biomed. Sci.*, 3 (1), 1–14.
- Erdem, N., Cireli, A. A. & Erdogan, U. H.** (2009). Flame Retardancy Behaviors and Structural Properties of Polypropylene/Nano-SiO₂ Composite Textile Filaments, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 2085–2091.
- Eren, O., Ucar, N., Onen, A., Karacan, I., Kizildag, N., Demirsoy, N., Borazan, I.** (2016a). Effect of differently functionalized carbon nanotubes on the properties of composite nanofibers, *Indian J. Fibre Text.*, 41, 138–144.
- Eren, O., Ucar, N., Onen, A., Kizildag, N. & Karacan, I.** (2016b). Synergistic effect of polyaniline, nanosilver and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber, *J. Compos. Mater.*, 50 (15), 2073–2086.
- Fang, J., Wang, X. & Lin, T.** (2011). Functional applications of electrospun nanofibers. In T. Lin (Ed.), *Nanofibers-Production, Properties and Functional Applications* (pp. 287-327). Croatia: InTech.
- Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N. & Kim, J. O.** (2008). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on

Escherichia coli and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52, 662–668.

- Fitzer, E. & Muller, D. J.** (1975). The influence of oxygen on the chemical reaction during stabilization of PAN as carbon fiber precursor, *Carbon*, 13 (1), 63–69.
- Fong, H., Liu, W. D., Wang, C. S. & Vaia, R. A.** (2002). Generation of Electrospun Fibers of Nylon 6 and Nylon 6-montmorillonite Nanocomposite, *Polymer*, 43 (3), 775–780.
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S. & Steele, A.** (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90, 1847–1868.
- Francis, L., Giunco, F., Balakrishnan, A. & Marsano, E.** (2010). Synthesis, characterization and mechanical properties of nylon–silver composite nanofibers prepared by electrospinning, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 1005–1008.
- FTTS-FA-002.** Antibacterial Textiles for Medical Use standards. Specified Requirements of Antibacterial Textiles for Medical Use.
- Fu, G., Vary, P. & Lin, C. T.** (2005). Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings, *J. Phys. Chem. B*, 109 (18), 8889–8898.
- Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B. & Mai Y. W.** (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites, *Compos. Part B-Eng.*, 39, 933–961.
- Gao, C., Vo C. D., Jin, Y. Z., Li, W. & Armes, S. P.** (2005). Multihydroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: synthesis, derivatization, and metal loading, *Macromolecules*, 38, 8634–8648.
- Gao, Q., Ma, H., Bao, W., Gao, C. & Ge, M.** (2016). Polyacrylonitrile/Electroconductive TiO₂ nanoparticles composite fibers via wet-spinning, *Fibers and Polymers*, 17 (7), 1048–1054.
- Garg, K. & Bowlin, G. L.** (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures, *Biomicrofluidics*, 5 (1), 013403.
- Gawish, S. M., Avci, H., Ramadan, A. M., Mosleh, S., Monticello, R., Bredit, F. & Kotek, R.** (2012). Properties of antibacterial polypropylene/nanometal composite fibers, *J. Biomat. Sci.-Polym. E*, 23, 43–61.
- Ge, J. J., Hou, H., Li, Q., Graham, M. J., Greiner, A., Reneker, D. H., Cheng, S. Z. D.** (2004). Assembly of Well-Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes in Confined Polyacrylonitrile Environments: Electrospun Composite Nanofiber Sheets, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15754–15761.
- Geng, Y., Jing, X. & Wang, F.** (1997). Solution properties of doped polyaniline. *J. Macromol. Sci-Phys.*, B36 (1), 125–135.
- Ghosh, A.** (2011). Nano-Clay particle as textile coating, *International Journal of Engineering & Technology*, 11 (5), 40–44.

- Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Giannelis, E. P., Manias, E., Lomakin, S., Lichtenhan, J. D. & Jones, P.** (1998). Nanocomposites: Radiative Gasification and vinyl polymer flammability, In M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, X. Delobel (Eds.), *Fire retardancy of polymers. The use of intumescence* (pp.203-221) Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Gogniat, G. & Dukan, S.** (2007). TiO₂ photocatalysis causes DNA damage via fenton reaction-generated hydroxyl radicals during the recovery period, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 7740–7743.
- Grassie, N. & McGuchan, R.** (1971). Effect of sample preparation on thermal behaviour of polyacrylonitrile, *Eur. Polymer J.*, 7, 1091–1104.
- Guifen, F., Patricia, S. V. & Chhiu-Tsu, L.** (2005). Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8889–8898.
- Guo, H., Minus, M. L., Jagannathan, S. & Kumar, S.** (2010). Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Films, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2 (5), 1331–1342.
- Haider, A., Haider, S. & Kang, I. K.** (2015). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arab. J. Chem.*, baskıda.
- Han, K. & Yu, M.** (2006). Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO₂ nanocomposite prepared by in situ polycondensation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 1588–1593.
- Haque, M. M. & Muneer M.** (2003). Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide, *J. Environ. Manage.*, 69, 169–176.
- Hasoon, S. A.** (2014). Electrochemical polymerization and optical vibrations of polyaniline films, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3 (2), 9763–9772.
- Heikkilä, P. & Harlin, A.** (2008). Parameter study of electrospinning of polyamide-6, *Eur. Polym. J.*, 44, 3067–3079.
- Heikkilä, P. & Harlin, A.** (2009). Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process, *Express Polym. Lett.*, 3 (7), 437–445.
- Hindeleh, A. M. & Johnson, D. J.** (1978). Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres, *Polymer*, 19, 27–32.
- Hong, J. H., Jeong, E. H., Lee, H. S., Baik, D. H., Seo, S. W. & Youk J. H.** (2005). Electrospinning of polyurethane/organically modified montmorillonite nanocomposites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 43, 3171–3177.
- Hong, K. H.** (2007). Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings, *Polym. Eng. Sci.*, 47 (1), 43–49.
- Horrocks, A. R., Hicks, J., Davies, P. J., Alderson, A. & Taylor, J.** (2008). Synergistic Flame Retardant Copolymeric Polyacrylonitrile Fibres Containing Dispersed Phyllosilicate Clays and Ammonium

- Polyphosphate. In T.R. Hull, B.K. Kandola (Eds.), *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms* (Chapter 20, pp.307-330). RSC Publishing.
- Hosseini, S. H. & Entezami, A. A.** (2005). Studies of thermal and electrical conductivity behaviours of polyaniline and polypyrrole blends with polyvinyl acetate, polystyrene and polyvinyl chloride, *Iran. Polym. J.*, *14* (3), 201–209.
- Hou, H., Ge, J. J., Zeng, J., Li, Q., Reneker, D. H., Greiner, A., Cheng S. Z. D.** (2005). Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes, *Chem. Mater.*, *17*, 967–973.
- Houas, A., Lachleb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann, J. M.** (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B-Environ.*, *31*, 145–157.
- Howard, C. J.** (1991). Structural and thermal parameters for rutile and anatase, *Acta Cryst.*, *B47*, 462–468.
- Hu, X., Johnson, D. J. & Tomka, J. G.** (1995). Molecular modelling of the structure of polyacrylonitrile fibres, *J. Text. I.*, *86*, 322–331.
- Hu, W. & Yu, X.** (2012). Encapsulation of bio-based PCM with coaxial electrospun ultrafine fibers, *RSC Adv.*, *2*, 5580–5584.
- Huang, Z., Zheng, X., Yan, D., Yin, G., Liao, X., Kang, Y., Hao, B.** (2008). Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria, *Langmuir*, *24*, 4140–4144.
- Huang, Z. M., He, C. L., Yang, A. Z., Zhang, Y. Z., Han, X. J., Yin, J., Wu, Q.** (2006). Encapsulating drugs in biodegradable ultrafine fibers through coaxial electrospinning, *J. Biomed. Mater. Res. A*, *77*, 169–179.
- Hunley, M. T., Poetschke, P. & Long, T. E.** (2009). Melt Dispersion and Electrospinning of Non-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes in Thermoplastic Polyurethane, *Macromol. Rapid Commun.*, *30*, 2102–2106.
- Iijima, S.** (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, *354*, 56–58.
- Im J. S., Kim, M. I. & Lee, Y. S.** (2008). Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation, *Mater. Lett.*, *62*, 3652–3655.
- Isik, I., Yilmazer, U. & Bayram, G.** (2003). Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, *Polymer*, *44* (20), 6371–6377.
- Islam M. S., Masoodi, R. & Rostami, H.** (2013). The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites, *J. Nanosci.*, *2013* (275037), 1–10.
- Ito, Y., Hasuda, H., Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Tanihara, M., Kang I. K., Kwon, O. H.** (2005). A composite of hydroxyapatite with electrospun biodegradable nanofibers as a tissue engineering material, *J. Biosci. Bioeng.*, *100* (1), 43–49.

- Iwamoto, R. & Murase, H.** (2003). Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, *41*, 1722–1729.
- Jalili, R., Morshed, M. & Ravandi, S. A. H.** (2006). Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, *101*, 4350–4357.
- Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Supaphol, P.** (2005). Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers, *Eur. Polym. J.*, *41*, 409–421.
- Jausseaume, V., Morsli, M. & Bonnet, A.** (2000). Aging of electrical conductivity in conducting polymer polymer films based on polyaniline, *J. Appl. Phys.*, *88* (2), 960–966.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Shalumon, K.T., Chennethi, K.P. & Nair, S.V.** (2012). Biomedical Applications of Polymer/Silver Composite Nanofibers. In R. Jayakumar, S. Nair (Eds.), *Biomedical Applications of Polymeric Nanofibers* (Chapter 9, pp. 263–282). Springer.
- Jee, M. H., Choi, J. U., Park, S. H., Jeong, Y. G. & Baik, D. H.** (2012). Influences of tensile drawing on structures, mechanical, electrical properties of wet-spun multi-walled carbon nanotube composite fiber, *Macromol. Res.*, *20* (6), 650–657.
- Jeong, H. M., Choi, M. Y. & Ahn, Y. T.** (2006). Morphology and properties of polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites prepared via in-situ polymerization with macroazoinitiator, *Macromol. Res.*, *14* (3), 312–317.
- Jeong, J. S., Moon, J. S., Jeon, S. Y., Park, J. H., Alegaonkar, P. S. & Yoo, J. B.** (2007). Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers, *Thin Solid Films*, *515* (12), 5136–5141.
- Jeong, L. & Park, W. H.** (2014). Preparation and characterization of gelatin nanofibers containing silver nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.*, *15*, 6857–6879.
- Jeun, J. P., Park, D. W., Seo, D. K., Kim, H. B., Nho, Y. C. & Kang P. H.** (2011). Enhancement of photocatalytic activity of PAN-based nanofibers containing sol-gel-derived TiO₂ nanoparticles by E-beam irradiation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, *28*, 26–30.
- Ji, L., Saquing, C., Khan, S. A. & Zhang, X.** (2008). Preparation and characterization of silica nanoparticulate-polyacrylonitrile composite and porous nanofibers, *Nanotechnology*, *19*, 085605.
- Ji, Y., Li, B., Ge, S., Sokolov, J. C. & Rafailovich, M. H.** (2006). Structure and nano mechanical characterization of electrospun PS/clay nanocomposite fibers, *22* (3), 1321–1328.
- Jiang, H. L., Hu, Y. Q., Li, Y., Zhao, P. C., Zhu, K. J. & Chen, W. J.** (2005). A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents, *J. Control Release*, *108*, 237–243.

- Jianming, J., Wei, P., Shenglin, Y. & Guang L.** (2005). Electrically conductive PANI-DBSA/Co-PAN composite fibers prepared by wet spinning, *Synthetic Met.*, 149, 181–186.
- Jie, L., Ruixia, L., Hong, Z. & Shuili, W.** (2000). Preparation and properties of conductive PET fiber coated with polyaniline, *Journal of Chengdu University of Science and Technology*, 32 (4), 80–83.
- Jin, J., Wang, Q. & Haque, M.** (2010). Doping dependence of electrical and thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 43 (20), 205302.
- Jo, W. K. & Kang, H. J.** (2013). Polyacrylonitrile-TiO₂ fibers for control of gaseous aromatic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (12), 4475–4483.
- Joo, J., Song, H. G., Chung, Y. C. & Baeck, J. S.** (1997). The effects of dopant and solvent on charge transport of doped polyanilines, *J. Korean Phys. Soc.*, 30 (2), 230–236.
- Joost, U., Juganson, K., Visnapuu, M., Mortimer, C., Kahru, A., Nõmmiste, E., Ivask A.** (2015). Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: Effects on *Escherichia coli* cells and fatty acids, *J. Photoch. Photobio. B*, 142, 178–185.
- Joshi, M. & Bhattacharyya, A.** (2011). Nanotechnology – a new route to high-performance functional textiles, *Textile Progress*, 43 (3), 155–233.
- Karacan, I. & Erdogan, G.** (2012). Ferricchloride assisted thermal stabilization of polyacrylonitrile precursor fibers prior to carbonization, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 22, 1016–1027.
- Karim, M. R., Lee, H. W., Kim, R., Ji, B. C., Cho, J. W., Son, T. W., Yeum J., H.** (2009). Preparation and characterization of electrospun pullulan/montmorillonite nanofiber mats in aqueous solution, *Carbohydr. Polym.*, 78, 336–342.
- Kathirvelu, S., D'Souza, L. & Dhurai, B.** (2008). Nanotechnology applications in textiles, *Indian J. Sci. Technol.*, 1 (5), 1–10.
- Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. & Gunatillake, P.** (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications, *RSC Adv.*, 5, 37553–37567.
- Kausch, H., Beguelin, P. & Fischer, M.** (2000). Failure of particulate reinforced polymers, *Mech. Compos. Mater.*, 36, 177–183.
- Kaynak, A., Najar, S. S. & Foitzik, R. C.** (2008). Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole, *Synthetic Met.*, 158, 1–5.
- Khil, M. S., Cha, D. I., Kim, H. Y., Kim, I. S. & Bhattarai, N.** (2003). Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 67 (2), 675–679.
- Kim, B., Koncar, V. & Dufour, C.** (2006). Polyaniline-coated PET conductive yarns: Study of electrical, mechanical, and electro-mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 1252–1256.

- Kim, J. S., Kuk, E., Yu K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Cho, M. H.** (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomed.-Nanotechnol.*, 3, 95–101.
- Kiwi, J. & Nadtochenko, V.** (2005). Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO₂ interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy, *Langmuir*, 21, 4631–4641.
- Kizildag, N., Ucar, N., Onen, A. & Karacan, I.** (2016a). Polyacrylonitrile/polyaniline composite nano/microfiber webs produced by different dopants and solvents, *J. Ind. Text.*, 46 (3), 787–808.
- Kizildag, N., Ucar, N., Onen, A. & Karacan, I.** (2016b). Polyacrylonitrile/polyaniline composite nanofiber webs with electrostatic discharge properties, *J. Compos. Mater.*, 50 (28), 3981–3994.
- Kizildag, N., Ucar, N., Karacan, I., Onen, A. & Demirsoy, N.** (2016c). The effect of the dissolution process and the polyaniline content on the properties of polyacrylonitrile/polyaniline composite nanoweb, *J Ind. Text.*, 45 (6), 1548–1570.
- Kizildag, N. & Ucar, N.** (2016a) Nanocomposite polyacrylonitrile filaments with electrostatic dissipative and antibacterial properties, *J. Compos. Mater.*, 50 (30), 4279–4289.
- Kizildag, N. & Ucar, N.** (2016b). Electrospinning functional polyacrylonitrile nanofibers with polyaniline, carbon nanotubes and silver nitrate as additives. In S. Haider, A. Haider (Eds.), *Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications* (pp.25-43). Croatia: InTechOpen.
- Kizildag, N. & Ucar, N.** (2017). Investigation of the properties of PAN/f-MWCNTs/AgNPs composite nanofibers, *J. Ind. Text.*, 47 (2), 149–172.
- Klasen, H. J.** (2000). A historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses, *Burns*, 26, 131–138.
- Kong, H. & Jang, J.** (2008). Antibacterial properties of novel poly(methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles, *Langmuir*, 24, 2051–2056.
- Koprowska, J., Pietranik, M. & Stawski, W.** (2004). New type of textiles with shielding properties, *Fibres Text. East. Eur.*, 12 (3), 39–42.
- Krupa, A., Jaworek, A., Sundarajan, S., Pliszka, D. & Ramakrishna, S.** (2012). Mechanical properties of an electrospun polymer fibre-metal oxide nanocomposite mat, *Fibres Text. East. Eur.*, 2 (91), 25–27.
- Kubacka, A., Diez, M. S., Rojo, D., Bargiela, R., Ciordia, S., Zapico, I., Ferrer, M.** (2014). Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium, *Scientific Reports*, 4 (4134), 1–9.
- Kumar, C. R. & Münstedt, H.** (2005a). Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites, *Biomaterials*, 26 (14), 2081–2088.

- Kumar, C. R. & Münstedt, H.** (2005b). Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites, *Mater. Lett.*, 59, 1949–1953.
- Kumar, C. R. & Münstedt, H.** (2005c). Polyamide/silver antimicrobials: effect of crystallinity on the silver ion release, *Polym. Int.*, 54, 1180–1186.
- Kumar, C. R., Howdle, S. & Münstedt, H.** (2005). Polyamide/silver antimicrobials: Effect of filler types on the silver ion release, *J. Biomed. Mater. Res. B*, 75, 311–319.
- Kumar, C. R. & Münstedt, H.** (2006). Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites- Ag^+ release measured by anode stripping voltammetry, *React. Funct. Polym.*, 66, 780–788.
- Kung, H. H. & Kung, M. C.** (2004). Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis, *Catal. Today*, 97, 219–224.
- Lai, D., Wei, Y., Zoun, L., Xu, Y. & Lu, H.** (2015). Wet spinning of PVA composite fibers with a large fraction of multi-walled carbon nanotubes, *Prog. Nat. Sci.*, 25, 445–452.
- Lala, N. L., Ramaseshan, R., Bojun, L. & Sundarrajan, S.** (2007). Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants, *Biotechnol. Bioeng.*, 97, 1357–1365.
- Lauricella, M., Pontrelli, G., Pisignano, D. & Succi S.** (2015). Nonlinear Langevin model for the early-stage dynamics of electrospinning jets, *Mol. Phys.*, 113 (17-18), 2435–2441.
- Lawal, A. T.** (2016). Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, *Mater. Res. Bull.*, 73, 308–350.
- Lee, S. J., Oh, H. J., Lee, H. A. & Ryu, K. S.** (2003). Fabrication and physical properties of conductive polyacrylonitrile-polyaniline derivative fibers, *Synthetic Met.*, 135, 399–400.
- Lee, H. K., Jeong, E. H., Baek, C. K. & Youk, J. H.** (2005). One-step preparation of ultrafine poly(acrylonitrile) fibers containing silver nanoparticles, *Mater. Lett.*, 59, 2977–2980.
- Lee, H. T. & Yang, S. J.** (2010). Synthesis and characterization of polyaniline/silica doped with camphorsulfonic acid and dodecylbenzylsulfonic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 934–945.
- Lee, S. J., Heo, D. N., Moon, J. H., Ko, W. K., Lee, J. B., Bae, M. S., Kwon, I. K.** (2014). Electrospun chitosan nanofibers with controlled levels of silver nanoparticles. Preparation, characterization and antibacterial activity, *Carbohydr. Polym.*, 111, 530–537.
- Li, G., Zheng, P., Wang, N. L., Long, Y. Z., Chen, Z. J., Li, J. C., Wan M. X.** (2004). Optical study on doped polyaniline composite films, *J Phys-Condens Mat.*, 16, 6195–6204.
- Li, C., Liang, T., Lu, W., Tang, C., Hu, X., Cao, M., Liang, J.** (2004). Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 2089–2096.

- Li, D. & Xia, Y.** (2004). Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning, *Nano Lett.*, 4 (5), 933–938.
- Li, M., Guo, Y., Wei, Y., MacDiarmid, A. G. & Lelkes, P. I.** (2006). Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications, *Biomaterials*, 27 (13), 2705–2715.
- Li, Z., Luo, G., Wei, F. & Huang, Y.** (2006). Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers their properties, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 1022–1029.
- Li, M., Guo, Y., Wei, Y., MacDiarmid, A. G. & Lelkes, P. I.** (2007). Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications, *Biomaterials*, 27, 2705–2715.
- Li, H., Zhang, W., Li, B. & Pan, W.** (2010). Diameter-dependent photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofiber, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (9), 2503–2506.
- Li, Z. & Wang, C.** (2013). *One-dimensional nanostructures: Electrospinning technique and unique nanofibers*. Springer Briefs in Materials. Springer.
- Li, X. Y., Li, Y. C., Yu, D. G., Liao, Y. Z. & Wang, X.** (2013). Fast disintegrating quercetin-loaded drug delivery systems fabricated using coaxial electrospinning, *Int. J. Mol. Sci.*, 14, 21647–21659.
- Li, F., Li, Q. & Kim, H.** (2013). Spray deposition of electrospun TiO₂ nanoparticles with self-cleaning and transparent properties onto glass, *Appl. Surf. Sci.*, 276, 390–396.
- Liang, C. Y. & Krimm, S. J.** (1958). Infrared spectra of high polymers. VII. Polyacrylonitrile, *J. Polym. Sci.*, 31, 513–522.
- Liang R., Hu, A., Hatat-Fraile, M. & Zhou, N.** (2014) Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In A. Hu, A. Apblett (Eds.), *Nanotechnology for Water Treatment and Purification* (Chapter 1, pp.1-46). Springer.
- Liangcai, L., Ming, W. & Huoming, S.** (2001). Preparation and EIS studies on polyimide/polyaniline blend film for corrosion protection, *Polym. Advan. Technol.*, 12 (11–12), 720–723.
- Lin, T., Wang, H., Wang, H. & Wang, X.** (2004). The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene, *Nanotechnology*, 15, 1375–1381.
- Lisunova, M., Hildmann, A., Hatting, B., Datsyuk, V. & Reich, S.** (2010). Nanofibres of CA/PAN with high amount of carbon nanotubes by core–shell electrospinning, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 1584–1588.
- Litchfield, D. W. & Baird D. G.** (2008). The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity, *Polymer*, 49, 5027–5036.
- Liu, H. L., Dai, S. A., Fu, K. Y. & Hsu, S. H.** (2010). Antibacterial properties of silver nanoparticles in three different sizes and their nanocomposites with a new waterborne polyurethane, *Int. J. Nanomed.*, 5, 1017–1028.

- López-Muñoz M. J., Revilla, A. & Aguado, J.** (2013). Heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: Experimental design and intermediate products analysis, *Catal. Today*, 209, 99–107.
- Long, Y., Chen, Z., Wang, N., Zhang, Z. & Wan, M.** (2003). Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids, *Physica B*, 325, 208–213.
- Lu, X., Ng, H. Y., Xu, J. & He, C.** (2002). Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism, *Synthetic Met.*, 128, 167–178.
- MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. & Somasiri, N. L. D.** (1986). Polyaniline: Synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis. In L. Alcácer (Ed.) *Conducting Polymers Special Applications* (Chapter 9, pp.105-120). Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company.
- Mahapatra, A., Garg, N., Nayak, B. P., Mishra, B. G. & Hota, G.** (2012). Studies on the synthesis of electrospun PAN-Ag composite nanofibers for antibacterial application, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 1178–1185.
- Mahmood, N., Islam, M., Hameed, A. & Saeed, S.** (2013). Polyamide 6/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites with modified morphology and thermal properties, *Polymers*, 5 (4), 1380–1391.
- Maiti, S. N. & Mahapatro, P. K.** (1991). Mechanical properties of i-PP/Al composites, *Polym.-Plast. Technol.*, 30, 559–574.
- Mandzy, N., Grulke, E. & Druffel, T.** (2005). Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technol.*, 160, 121–126.
- Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J. & Jacoby, W. A.** (1999). Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4094–4098.
- Mareri, P., Bastide, S., Binda, N. & Crespy, A.** (1998). Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment, *Compos. Sci. Technol.*, 58, 747–752.
- Mathur, R. B., Bahl, O. P. & Sivaram, P.** (1992). Thermal degradation of polyacrylonitrile fibres, *Curr. Sci.*, 62, 662–669.
- Mattila, H.** (2006). *Intelligent textiles and clothing*, Woodhead Publishing In Textiles, Elsevier.
- McIntosh, D., Khabashesku, V. N. & Barrera, E. V.** (2006). Nanocomposite fiber systems processed from fluorinated single-walled carbon nanotubes and a polypropylene matrix, *Chem. Mater.*, 18, 4561–4569.
- McIntosh, D., Khabashesku, V. N. & Barrera, E.V.** (2007). Benzoyl peroxide initiated in situ functionalization, processing, and mechanical properties of single-walled carbon nanotube-polypropylene composite fibers, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 1592–1600.

- Meilert, K. T., Laub, D. & Kiwi, J.** (2005). Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 237, 101–108.
- Merkle, V. M., Zeng, L., Slepian, M. J. & Wu, X.** (2014). Core-shell nanofibers: Integrating the bioactivity of gelatin and the mechanical property of polyvinyl alcohol, *Biopolymers*, 101, 336–346.
- Mikolajczyk, T., Szparaga, G., Bogun, M., Fraczek-Szczypta, A. & Blazewicz, S.** (2010a). Effect of spinning conditions on the mechanical properties of polyacrylonitrile fibers modified with carbon nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 3628–3635.
- Mikolajczyk, T., Szparaga, G. & Janowska, G.** (2010b). Influence of silver nano-additive amount on the supramolecular structure, porosity, and properties of polyacrylonitrile precursor fibers, *Polym. Advan. Technol.*, 20, 1035–1043.
- Min, B. G., Chae, H. G., Minus, M. L. & Kumar, S.** (2009). Polymer/carbon nanotube composite fibers - An overview, In K. P. Lee, A. I. Gopalan, F. D. S. Marquis (Eds.), *Functional Composites of Carbon Nanotubes and Applications* (pp.43-73). Kerala, India: Transworld Research Network.
- Minagawa, M., Miyano, K., Takahashi, M. & Yoshii, F.** (1988). Infrared characteristic absorption bands of highly isotactic poly(acrylonitrile), *Macromolecules*, 21, 2387–2391.
- Mitchell, T. J. & Keller, M. W.** (2013). Coaxial electrospun encapsulation of epoxy for use in self-healing materials, *Polym. Int.*, 62, 860–866.
- Moafi, H. F., Shojaie, A. F. & Zanjanchi, M. A.** (2011). Photoactive polyacrylonitrile fibers coated by nano-sized titanium dioxide: Synthesis, characterization, thermal investigation, *J. Chil. Chem. Soc.*, 56 (1), 610–615.
- Moghe, A. K. & Gupta, B. S.** (2008). Co-Axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications, *Polym. Rev.*, 48, 353–377.
- Molapo, K. M., Ndangili, P. M., Ajayi, R. F., Mbambisa, G., Mailu, S. M, Njomo, N., Iwuoha, E. I.** (2012). Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 11859–11875.
- Montazer, M. & Pakdel, E.** (2010). Reducing photoyellowing of wool using nano TiO₂, *Photochem. Photobiol.*, 86, 255–260.
- Montazer, M. & Pakdel, E.** (2011a). Self-cleaning and color reduction in wool fabric by nano titanium dioxide, *J. Text. I.*, 102 (4), 343–352.
- Montazer, M., Pakdel, E. & Behzadnia, A.** (2011b) Novel Feature of Nano-Titanium Dioxide on Textiles: Antifelting and Antibacterial Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121 (6), 3407–3413.
- Morgan, A. B.** (2006). Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 206–217.

- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramirez J. T. & Yacaman, M. J.** (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16, 2346–2353.
- Mun, S. J., Jung, Y. M., Kim J. C. & Chang, J. H.** (2008). Poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with functionalized multiwalled carbon nanotubes via in-situ polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 638–646.
- Najar, S. S., Kaynak, A. & Foitzik, R. C.** (2007). Conductive wool yarns by continuous vapour phase polymerization of pyrrole, *Synthetic Met.*, 157, 1–4.
- Neisiany, R. E., Khorasani, S. N., Lee, J. K. Y. & Ramakrishn, S.** (2016). Encapsulation of epoxy and amine curing agent in PAN nanofibres by coaxial electrospinning for self-healing purposes, *RSC Adv.*, 74 (6), 70056–70063.
- Neoh, K. G., Pun, M. Y., Kang, E. T. & Tan K. L.** (1995). Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability, *Synthetic Met.*, 73, 209–215.
- Nguyen, T. T. T., Chung, O. H. & Park, J. S.** (2011). Coaxial electrospun poly(lactic acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity, *Carbohydr. Polym.*, 86, 1799–1806.
- Nicolas-Debarnot, D., Poncin-Epaillard, F.** (2003). Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta*, 475, 1–15.
- Nikolaidis, M. R. G., Bennett, J. R., Swift, S., Easteal, A. J. & Ambrose, M.** (2011). Broad spectrum antimicrobial activity of functionalized polyanilines, *Acta Biomater.*, 7, 4204–4209.
- Nolan N. T., Seery M. K., & Pillai S. C.** (2009). Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO₂ photocatalysts, *J. Phys. Chem. C*, 113, 16151–16157.
- Norris, I. D., Shaker, M. M., Ko, F. K. & MacDiarmid, A. G.** (2000). Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, *Synthetic Met.*, 114, 109–114.
- Nurul M. S. & Mariatti, M.** (2013). Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites, *J. Thermoplas. Compos.*, 26 (5), 627–639.
- Oh, S. C., Wang, Y. S. & Yeo, Y. K.** (1996). Modeling and simulation of the coagulation process of poly(acrylonitrile) wet-spinning, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4796–4800.
- Oja, I., Mere, A., Krunk, M., Solterbeck, C-H. & Es-Souni, M.** (2004). Properties of TiO₂ Films Prepared by the Spray Pyrolysis Method, *Solid State Phenom.*, 99–100, 259–264.
- Ojha, S. S., Stevens, D. R., Hoffman, T. J., Stano, K., Klossner, R., Scott, M. C., Gorga, R. E.** (2008). Fabrication and characterization of electrospun chitosan nanofibers formed via templating with polyethylene oxide, *Biomacromolecules*, 9, 2523–2529.

- Othman, S. H., Rashid, S. A., Ghazi, T. I. M. & Abdullah, N.** (2012). Dispersion and stabilization of photocatalytic TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension for coatings applications, *J. Nanomater.*, 2012, 718214.
- Ozcan-Taskin, N. G., Padron, G. & Voelkel, A.** (2009). Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters, *Chem. Eng. Res. Des.*, 87 (4), 468–473.
- Pakravan, M., Heuzey, M. C. & Ajji, A.** (2012). Core–shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning, *Biomacromolecules*, 13, 412–421.
- Pal, S., Tak, Y. K. & Song, J. M.** (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gramnegative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microb.*, 73, 1712–1720.
- Pan, W., Yang, S. L., Li, G. & Jiang, J. M.** (2005). Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites, *Eur. Polym. J.*, 41, 2127–2133.
- Pan, W.** (2007). Thermal behavior and rheological properties of PANI-DBSA/PAN blends, *J. Wuhan Univ. Technol.*, 22, 153–155.
- Pan, W., Zhang, Q. I. & Chen, Y.** (2010). Characterization of PAN/PANI-DBSA blend nanofibers produced by electrospinning method, *Optoelectron Adv. Mater. Rapid Commun.*, 4 (12), 2118–2122.
- Pan, W., He, X. & Chen, Y.** (2011). Preparation and characterization of polyacrylonitrile-polyaniline blend nanofibers, *Appl. Mech. Mater.* 44–47, 2195–2198.
- Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Zbořil, R.** (2006). Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *J. Phys. Chem. B*, 110, 16248–16253.
- Patil, A.** (2000). Electrically Conducting Polymers. In C.D. Craver, C.E. Carraher (Eds.), *Applied Polymer Science 21st Century* (Chapter 17, pp.325–341). Oxford, UK: Elsevier Science Ltd.
- Patil, S. L., Chougule, M. A., Pawar, S. G., Sen, S. & Patil, V. B.** (2012). Effect of camphor sulfonic acid doping on structural, morphological, optical and electrical transport properties on Polyaniline-ZnO nanocomposites, *Soft Nanoscience Letters*, 2, 46–53.
- Patra, N., Salerno, M., Cozzoli, P. D., Barone, A. C., Ceseracciu, L., Pignatelli, F., Athanassiou, A.** (2012). Thermal and mechanical characterization of poly(methyl methacrylate) nanocomposites filled with TiO₂ nanorods, *Compos. Part B-Eng.*, 43, 3114–3119.
- Paul, R. K. & Pillai, C. K.** (2001). Melt/solution processable polyaniline with functionalized phosphate ester dopants and its thermoplastic blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1354–1367.
- Pawar, S. G., Patil, S. L., Chougule, M. A., Raut, B. T., Sen, S. & Patil, V. B.** (2011). Camphor sulfonic acid doped polyaniline-titanium dioxide

- nanocomposite: Synthesis, structural, morphological, and electrical properties. *Int. J. Polym. Mater.*, 60, 979–987.
- Peng, S., Zhu, P., Wu, Y., Mhaisalkara, S. G., & Ramakrishna, S.** (2012). Electrospun conductive polyaniline–polylactic acid composite nanofibers as counter electrodes for rigid and flexible dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.*, 2, 652–657.
- Phani, A. R., Robin De Britto, M. T., Srinivasan, S. & Stefanakos, L.** (2014). Polyaniline nanofibers obtained by electrospin process for hydrogen storage applications, *Int. J. Env. Res. Dev.*, 4 (4), 375–386.
- Picciani, P. H. S., Medeiros, E. S., Pan, Z., Orts, W. J., Mattoso, L. H. C., & Soares, B. G.** (2009). Development of conducting polyaniline/poly(lactic acid) nanofibers by electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 744–753.
- Pomfret, S. J., Adams, P. N., Comfort, N. P. & Monkman, A. P.** (2000). Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one-step wet spinning process, *Polymer*, 41, 2265–2269.
- Prabhu, S. & Poulose E. K.** (2012). Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects, *Int. Nano Lett.*, 32, 2–10.
- Premvardhan, L., Peteanu, L. A., Wang, P. C. & MacDiarmid, A. G.** (2001). Electronic properties of the conducting form of polyaniline from electroabsorption measurements, *Synthetic Met.*, 116, 157–161.
- Pretsch, E., Bühlmann, P. & Affolter, C.** (2000). *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data*. New York, USA: Springer.
- Price, A. C., Cohen, A. C. & Johnson, I.** (2010). *J.J Pizzuto's Fabric Science*. New York, USA: Fairchild Publications.
- Prozova, G. F., Pozdnyakov, A. S., Kuznetsova, N. P., Korzhova, S. A., Emel'yanov, A. I., Ermakova, T. G., Sosedova, L. M.** (2014). Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles, *Int. J. Nanomed.*, 9, 1883–1889.
- Qavamnia, S. S. & Nasouri, K.** (2015). Conductive polyacrylonitrile/polyaniline nanofibers prepared by electrospinning process, *Polym. Sci. Ser. A*, 57 (3), 343–349.
- Qi, K., Xin, J. H., Daoud, W. A. & Mak, C. L.** (2007). Functionalizing polyester fiber with a self-cleaning property using anatase TiO₂ and low-temperature plasma treatment, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 4 (6), 554–563.
- Qiao, H., Chen, F., Xia, X., Wei, Q. F. & Huang, F. L.** (2010). Characterization of Polyaniline/Fe₃O₄-Polyacrylonitrile composite nanofibers, *J. Fiber Bioeng. Inf.*, 2 (4), 253–258.
- Qiao, B., Ding, X., Hou, X. & Wu, S.** (2011). Study on the electrospun CNTs/polyacrylonitrile-based nanofiber composites, *J. Nanomater.*, 2011 (839462), 1–7.

- Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Hu, G. & Yang, M.** (2005). Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, 46, 8386–8395.
- Qin, X. H., Yang, E. L., Li, N. & Wang, S. Y.** (2007). Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 3865–3870.
- Raeesi, F., Nouri, M. & Haghi, A. K.** (2009). Electrospinning of polyaniline-polyacrylonitrile blend nanofibers, *e-Polymers*, 9 (1), 1350–1362.
- Rai, M., Yadav, A. & Gade, A.** (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.*, 27 (1), 76–83.
- Reneker, D. & Yarin, A.** (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer*, 49 (10), 2387–2425.
- Rim, N. G., Shin, C. S. & Shin, H.** (2013). Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering, *Biomed. Mater.*, 8 (014102), 1–14.
- Rios, P. F., Dodiuk, H., Kenig, S., McCarthy, S. & Dotan, A.** (2008). Durable ultrahydrophobic surfaces for self-cleaning applications, *Polym. Advan. Technol.*, 19 (11), 1684–1691.
- Roh, J. S., Chi, Y. S., Kang, T. J. & Nam, S.** (2008). Electromagnetic shielding effectiveness of multifunctional metal composite fabrics, *Text. Res. J.*, 78, 825–835.
- Rujitanaroj, P., Pimpha, N. & Supaphol, P.** (2010). Preparation, characterization, and antibacterial properties of electrospun polyacrylonitrile fibrous membranes containing silver nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 1967–1976.
- Saeed, K. & Park, S. Y.** (2010). Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes/polyacrylonitrile nanofibers, *J. Polym. Res.*, 17, 535–540.
- Saeed, K. & Park, S. Y.** (2012). Effect of nanoclay on the thermal, mechanical and crystallization behavior of nanofiber webs of nylon-6, *Polym. Compos.*, 33 (2), 192–195.
- Sandler, J. K. W., Pegel, S., Cadek, M., Gojny, F., van Es, M., Lohmar, J., Shaffer, M. S. P.** (2004). A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibers, *Polymer*, 45, 2001–2015.
- Sapurina, I. Y. & Shishov, M. A.** (2012). Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures. In Dr. A. De Souza Gomes (Ed.) *New Polymers for Special Applications*, Rijeka, Croatia: InTech.
- Saraf, A., Baggett, L. S., Raphael, R. M., Kasper, F. K. & Mikos, A. G.** (2010). Regulated non-viral gene delivery from coaxial electrospun fiber mesh scaffolds, *J. Control Rel.*, 143, 95–103.
- Sarasanantham, P., Tissera, P. N., Wijesena, R. & Karunanayaka, L.** (2010). Montmorillonite clay nanoparticles embedded nanofibers for UV protected curtains to be used in smart house with nano technology,

International conference on sustainable built environment (ICSBE-2010), Kandy, Sri Lanka, December 13-14.

- Sariciftci, N. S., Smiloowitz, L., Cao, Y. & Heeger A. J.** (1993). Surfactant counterion induced processability of polyaniline: Photoinduced absorption studies, *Synthetic Met.*, 55, 188–193.
- Sawada, K., Sugimoto, M., Ueda, M. & Park, C. H.** (2003). Hydrophilic treatment of polyester surfaces using TiO₂ photocatalytic reactions, *Text. Res. J.*, 73, 819–822.
- Segal, E., Haba, Y. & Narkis, M.** (2001). On the structure and electrical conductivity of polyaniline/polystyrene blends prepared by an aqueous-dispersion blending method, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 39 (5), 611–621.
- Selvin, T. P., Kuruvilla, J. & Sabu, T.** (2004). Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites, *Mater. Lett.*, 58, 281–289.
- Shahidi, S., Ghoranneviss, M., Moazzenchi, B., Rashidi, A. & Mirjalili, M.** (2007). Investigation of Antibacterial Activity on Cotton Fabrics with Cold Plasma in the Presence of a Magnetic Field, *Plasma Process. Polym.*, 4, 1098–1103.
- Shalaby, T., Mahmoud, O. & Al-Oufy, A.** (2015). Antibacterial silver embedded nanofibers for water disinfection, *International Journal of Materials Science and Applications*, 4 (5), 293–298.
- Sharma M. V. P., Kumari, V. D. & Subrahmanyam, M.** (2008a). Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/H-MOR composite systems, *J. Hazard. Mater.*, 160, 568–575.
- Sharma, M. V. P., Kumari, V. D. & Subrahmanyam, M.** (2008b). Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light, *Chemosphere*, 72, 644–651.
- Sharma, M. V. P., Sadanandam, G., Ratnamala, A., Kumari, V.D. & Subrahmanyam, M.** (2009). An efficient and novel porous nanosilica supported TiO₂ photocatalyst for pesticide degradation using solar light, *J. Hazard. Mater.*, 171, 626–633.
- Sharma M. V. P., Kumari, V. D. & Subrahmanyam, M.** (2010). TiO₂ supported over porous silica photocatalysts for pesticide degradation using solar light: Part 2. Silica prepared using acrylic acid emulsion, *J. Hazard. Mater.*, 175, 1101–1105.
- Shayestehfar, S., Yazdanshenas, M. E., Khajavi, R., & Rahidi, A. S.** (2014). Physical and mechanical properties of nylon 6/ titanium dioxide micro and nano-composite multifilament yarns, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, 9 (3), 158–167.
- Shawon, J. & Sung, C.** (2004). Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures THF and DMF, *J. Mater. Sci.*, 39, 4605–4613.
- Sheikh, F. A., Barakat, N. A. M., Kanjwal M. A., Chaudhari, A. A., Jung, I.-H., Lee, J. H. & Kim, H. Y.** (2009). Electrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications, *Macromol. Res.*, 17 (9), 688–696.

- Shenoy, S. L., Bates, W. L. & Wnek, G.** (2005). Correlations between electrospinnability and physical gelation, *Polymer*, 46 (21), 8990–9004.
- Shi, N., Guo, X., Jing, H., Gong, J., Sun, C. & Yang, K.** (2006). Antibacterial effect of the conducting polyaniline, *J. Mater. Sci. Technol.*, 22 (3), 289–290.
- Shi, Q., Vitchuli, N., Nowak, J., Caldwell, J. M., Breidt, F., Bourham, M., McCord, M.** (2011). Durable antibacterial Ag/polyacrylonitrile (Ag/PAN) hybrid nanofibers prepared by atmospheric plasma treatment and electrospinning, *Eur. Polym. J.*, 47 (7), 1402–1409.
- Shi, X., Zhou, W., Ma, D., Ma, Q., Bridges, D., Ma, Y. & Hu, A.** (2015). Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. *J. Nanomater.*, 2015 (140716), 1–20.
- Sichani, G. N., Morshed, M., Amirnasr, M. & Abedi, D.** (2010). In situ preparation, electrospinning, and characterization of polyacrylonitrile nanofibers containing silver nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 1021–1029.
- Solarski, S., Mahjoubi, F., Ferreira, M., Devaux, E., Bachelet, P., Bourbigot, S., Dubois, P.** (2007). (Plasticized) Polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties, *J. Mater. Sci.*, 42, 5105–5117.
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. & Park, W. H.** (2004). The effect of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer*, 45 (9), 2959–2966.
- Sondi, I. & Salopek-Sondi, B.** (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275, 177–182.
- Song, H. Y., Ko, K. K., Oh, I. H. & Lee, B. T.** (2006). Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms, *Eur. Cells Mater.*, 11, 58–62.
- Song R, Yan J, Xu S, Wang Y., Yea, T., Chang, Y., Li, B.** (2013). Silver ions/ovalbumin films layer-by-layer self-assembled polyacrylonitrile nanofibrous mats and their antibacterial activity, *Colloid. Surface. B*, 108, 322–328.
- Soroudi, A. & Skrifvars, M.** (2010). Melt blending of carbon nanotubes/polyaniline/polypropylene compounds and their melt spinning to conductive fibres, *Synthetic Met.*, 160, 1143–1147.
- Sreekumar, T. V., Liu, T., Min, B. G., Guo, H. N., Kumar, S. & Hauge, R. H.** (2004). Polyacrylonitrile single-walled carbon nanotube composite fibers, *Adv. Mater.*, 16, 58–61.
- Stachewicz, U., Hang, F., Bailey, R. J., Gupta, H. S., Frogley M. D., Cinque, G., Barber A. H.** (2012). Recording IR spectra for individual electrospun fibers using an in situ AFM-synchrotron technique, *MRS Proceedings*, 1424.
- Stejskal, J. & Sapurina, I.** (2005). Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 77 (5), 815–826.

- Stevens, M. P.** (1999). *Polymer Chemistry An Introduction*. New York, USA: Oxford University Press.
- Su, C. I. & Chern, J. T.** (2004). Effect of stainless steel-containing fabrics on electromagnetic shielding effectiveness, *Text. Res. J.*, 74 (1), 51–54.
- Su, S. P., Xu, Y. H. & Wilkie, C. A.** (2011). Thermal Degradation of polymer-carbon nanotube composites. In T. McNally, P. Pötschke (Eds.) *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications* (1st ed., pp.482-510), Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing.
- Su, C., Tong, Y., Zhang, M., Zhang, Y. & Shao, C.** (2013). TiO₂ nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile nanofibers mats: a flexible and recyclable photocatalyst for phenol degradation, *RSC Adv.*, 3, 7503–7512.
- Subrahmanyam, A. R., Geetha, V., Kumar, A., Alakanandana, A. & Kumar, S. K.** (2012). Mechanical and electrical conductivity studies of PANI-PVA and PANI-PEO blends, *Int. J. Mater. Sci.*, 2 (1), 27–30.
- Sun, B., Hua, B., Ji, X., Shi, Y., Zhou, Z., Wang, Q. & Zhu, M.** (2014). Preparation of silver nanoparticles with hydrophobic surface and their polyester based nanocomposite fibres with excellent antibacterial properties, *Mater. Res. Innov.*, 18 (4), 869–874.
- Sun, Z. C., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendroff, J. H. & Greiner, A.** (2003). Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning, *Adv. Mater.*, 15 (22), 1929–1936.
- Sundaray, B., Choi, A. & Park, Y. W.** (2010). Highly conducting electrospun polyaniline-polyethylene oxide nanofibrous membranes filled with single-walled carbon nanotubes, *Synthetic Met.*, 160, 984–988.
- Sundaresan, K., Sivakumar, A., Vigneswaran, C. & Ramachandran, T.** (2011). Influence of nano titanium dioxide finish, prepared by sol-gel technique, on the ultraviolet protection, antimicrobial, and self-cleaning characteristics of cotton fabrics, *J. Ind. Text.*, 41 (3), 259–277.
- Taher, F. A.** (2012). Industrial impact via nanodyeing technology of polyester and nylon-6 micro-fabrics: Comparative investigations of kinetic and thermodynamic parameters, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6 (10), 596–607.
- Teli, M. D. & Kale, R. D.** (2012). Polyester nanocomposite fibers with improved flame retardancy and thermal stability, *Polym. Eng. Sci.*, 52 (5), 1148–1154.
- Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L. & Reneker, D. H.** (2007). Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model, *Polymer*, 48, 6913–6922.
- Tigelaar, D. M., Lee, W., Bates, K. A., Saprigin, A., Prigodin, V. N., Cao, X., Epstein, A.J.** (2002). Role of solvent and secondary doping in polyaniline films doped with chiral camphorsulfonic acid: Preparation of a chiral metal. *Chem. Mater.*, 14, 1430–1438.

- Tirrell, M. V., Pearson, G. H., Weiss, R. A. & Laurence, R. L.** (1975). An analysis of caprolactam polymerization, *Polym. Eng. Sci.*, 15 (5), 386–393.
- Trchová, M., Šeděnková, I., Tobolková, E. & Stejskal, J.** (2014). FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polym. Degrad. Stabil.*, 86, 179–185.
- Tsotra, P. & Friedrich, K.** (2004). Thermal, mechanical and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends, *Synthetic Met.*, 143, 237–242.
- Tsukamoto, J., Takahashi, A. & Kawasaki, K.** (1990). Structure and electrical properties of polyacetylene yielding a conductivity of 10^5 S/cm. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1, 29, 12–130.
- Ucar, N., Kizildag, N., Onen, A., Karacan, I. & Eren, O.** (2015a). Polyacrylonitrile-polyaniline composite nanofiber webs: Effects of solvents, redoping process and dispersion technique, *Fiber. Polym.*, 16 (10), 2223–2236.
- Ucar, N., Demirsoy, N., Onen, A., Karacan, I., Kizildag, N., Eren, O., Ustamehmetoglu, B.** (2015b). The effect of reduction methods and stabilizer (PVP) on the properties of polyacrylonitrile (PAN) composite nanofibers in the presence of nanosilver, *J. Mater. Sci.*, 50, 1855–1864.
- Url-1** <<https://www.gore.com/resources/data-sheet-woven-homopolymer-acrylic-polyphenylene-sulfide-filter-bag-305-g-m2-9-oz-yd2>>, erişim tarihi 11.01.2017.
- Url-2** <<http://www.sefar.com.au/en/388/Filtration-Filter-fabrics-for-Filtration-separation.htm>>, erişim tarihi 11.01.2017.
- Url-3** <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.24256.html>>
- Url-4** <<http://nptel.ac.in/courses/116102010>>, erişim tarihi 11.01.2017.
- Url-5** <<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/15/1491/conductive-yarns-and-their-use-in-technical-textiles1.asp>>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-6** <<http://www.who.int/peh-emf/about/WhatisEMF/en/print.html>>, erişim tarihi 26.12.2014.
- Url-7** <http://www.everest.com.tw/_english/02_fabric/01_edit.aspx>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-8** <<http://www.lbagroup.com/technology/emi-rf-shielding-materials-fabric-paint.php>>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-9** <<http://www.shieldextrading.net/>>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-10** <<http://www.nanoforum.org/dateien/temp/nanoandsecurityreportJune07.pdf>>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-11** <http://www.emo.org.tr/ekler/cf64379eb6f29a4_ek.pdf?dergi=167>, erişim tarihi 20.07.2017.
- Url-12** <http://www.czechin.org/enf2009/ppt/C1_Laperre_Y.pdf>, Nanotechnology in Textile Applications: Research at Centexbel, erişim tarihi 11.01.2017.
- Url-13** <www.colonialchemicals.com>, erişim tarihi 26.12.2014.

- Url-14** <www.gaylordchemcial.com>, erişim tarihi 26.12.2014.
- Url-15** <www.sigmaaldrich.com>, erişim tarihi 26.12.2014.
- Url-16** <<http://www.iccontrols.com/files/4-1.pdf>>, erişim tarihi 26.12.2014.
- Url-17** <<http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Dielectric%20Constant%20.htm>>, erişim tarihi 26.12.2014.
- Url-18** <http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02.html>, erişim tarihi 21.10.2015.
- Url-19** <<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/materials/defects3.html>>, erişim tarihi 21.10.2015.
- Url-20** <<http://matse1.matse.illinois.edu/sc/prin.html>>, erişim tarihi 21.10.2015.
- Url-21** <http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02.html>, Fundamentals of semiconductor physics: Insulator, semiconductor, conductor, erişim tarihi 12.05.2016.
- Url-22** <<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/materials/defects3.html>>, More about materials science: metals, semiconductors and insulators, erişim tarihi 12.05.2016.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A. & Roques, C.** (2014). Antibacterial activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on *E. coli*: The influence of methodological aspects, *Coatings*, 4, 670–686.
- Vohra, A., Goswami, D. Y., Deshpande, D. A. & Block, S. S.** (2005). Enhanced photocatalytic inactivation of bacterial spores on surfaces in air, *J. Ind. Microbiol. Biot.*, 32, 364–370.
- Jo, W. K. & Kang, H. J.** (2013). Polyacrylonitrile-TiO₂ fibers for control of gaseous aromatic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (12), 4475–4483.
- Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P. & Teasdale P. R.** (2009). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. London, UK: CRC Press.
- Wang, X., Drew, C., Lee, S., Senecal, K. J., Kumar, J. & Samuelson, L. A.** (2002). Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors, *Nano Lett.*, 2 (11), 1273–1275.
- Wang, Y., Yang, Q., Shan, G., Wang, C., Du, J., Wang, S., Wei, Y.** (2005). Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning, *Mater. Lett.*, 59, 3046–3049.
- Wang, L., Yu, Y., Chen, P. C., Zhang, D. W. & Chen, C. H.** (2008). Electrospinning synthesis of C/Fe₃O₄ composite nanofibers and their application for high performance lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 183 (2), 717–723.
- Wang, K., Gu, M., Wang, J., Qin, C. & Dai, L.** (2012). Functionalized carbon nanotube/ polyacrylonitrile composite nanofibers: fabrication and properties, *Polym. Advan. Technol.*, 23, 262–271.
- Wang, X., Si, Y., Wang, X., Yang, J., Ding, B., Chen, L., Yu, C.** (2013). Tuning hierarchically aligned structures for high-strength PMIA–MWCNT hybrid nanofibers, *Nanoscale*, 5, 886–889.

- Wannatong, L., Sirivat, A. & Supaphol, P.** (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene, *Polym. Int.*, 53 (11), 1851–1859.
- Warner S. B.** (1995). *Fiber Science*. New Jersey, USA: Prentice Hall, Inc.
- Woo, D. J., Hansen, N. S., Joo, Y. L. & Obendorf, S. K.** (2012). Photocatalytic self-detoxification by coaxially electrospun fiber containing titanium dioxide nanoparticles, *Text. Res. J.*, 82 (18), 1920–1927.
- Wu, H.** (2012). *Functional nanocomposite fibers through electrospinning: flame retardant and superhydrophobic* (Yükseklisans Tezi). The University of Texas, Texas, Mexico. Erişim adresi <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/20046>.
- Xia, Y., Wiesinger, J. M. & MacDiarmid, A.** (1995). Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: Conformations in different solvents studied by and Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method, *Chem. Mater.*, 7, 443–445.
- Xia, Y. & Lu, Y.** (2010). Conductive polymers/polyacrylonitrile composite fibers: Fabrication and properties, *Polym. Composite*, 31 (2), 340–346.
- Xing Y, Li X, Zhang L, Xu, Q., Che, Z., Li, W.,Li, K.** (2012). Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film, *Prog. Org. Coat.*, 73 (2–3), 219–224.
- Xu, X., Yang, Q., Wang, Y., Yu, H., Chen, X. & Jing, X.** (2006). Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles, *Eur. Polym. J.*, 42, 2081–2087.
- Yacoob, C., Liu, W. & Adanur, S.** (2010). Properties and Flammability of Electrospun PVA and PVA/Laponite® Membranes, *J. Ind. Text.*, 40 (1), 33–48.
- Yang, H. Y., Zhu, S. K. & Pan, N.** (2003). Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 3201–3210.
- Yang, D., Li, Y. & Nie, J.** (2007). Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs, *Carbohydr. Polym.*, 69 (3), 538–543.
- Yang, J., Chen, C., Ji, H., Ma, W. & Zhao, J.** (2005). Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: Photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 109, 21900–21907.
- Yasmin, A., Abot, J. L. & Daniel, I. M.** (2003). Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, *Scripta Materialia*, 49 (1), 81–86.
- Yazdanshenas, M. E., Damerchely, R., Rashidi A. S. & Khajavi R.** (2012). Bioactive nano-composite multifilament yarns, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, 7 (1), 69–78.
- Yener, F., Jirsak, O. & Gemici, R.** (2012). Using a range of PVB spinning solution to acquire diverse morphology for electrospun nanofibres, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 31 (4), 49–58.

- Yeo, S. Y. & Jeong, S. H.** (2003). Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers, *Polym. Int.*, 52, 1053–1057.
- Yu, Y. T.** (2003). Synthesis of nanocrystalline TiO₂-coated coal fly ash for photocatalyst, *Korean J. Chem. Eng.*, 20 (5), 850–854.
- Yoon, C. O., Reghu, M., Moses, D., Heeger, A. J., Cao, Y., Chen, T. A., Rieke, R. D.** (1995). Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: polypyrrole, polyaniline and polyalkylthiophenes, *Synthetic Met.*, 75, 229–239.
- Yousefzadeh, M., Amani-Tehran, M., Latifi, M. & Ramakrishan, S.** (2010). Morphology and mechanical properties of polyacrylonitrile/multi-walled carbon nanotube (PAN/MWNTs) nanocomposite electrospun nanofibers, *Transaction F: Nanotechnology*, 17 (1), 60–65.
- Yu, M., Gu, G., Meng, W. D. & Qing, F. L.** (2007). Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3669–3673.
- Yu, M., Lourie, O. Dyer, M. J., Kelly, T. F. & Ruoff, R. S.** (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287, 637–640.
- Zamri M. F. M. A., Zein S. H. S., Abdullah Z. A. & Basir, N. I.** (2011). Improved electrical conductivity of polyvinyl alcohol/multiwalled carbon nanotube nanofibre composite films with MnO₂ as filler synthesized using the electrospinning process, *Int. J. Eng. Technol.*, 11 (6), 20–26.
- Zerze, H. & McHugh, A. J.** (2015). Two-dimensional modeling of polymer wet spinning: The effects of mass transfer dynamics on structural properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41772, 1–10.
- Zhai, G., Fan, Q., Tang, Y., Zhang, Y., Pan, D. & Qin, Z.** (2010). Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces, *Thin Solid Films*, 519, 169–173.
- Zhang, J., Choi, S. W. & Kim, S. S.** (2011). Micro- and nano- scale hollow TiO₂ fibers by coaxial electrospinning, *J. Solid State Chem.*, 184 (11), 3008–3013.
- Zhang, Q., Wang, X., Geng, Y., Chen, D. & Jing, X.** (2002). Morphology and thermal properties of conductive polyaniline/polyamide composite films, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 40, 2531–2538.
- Zhang, W., Qiao, X. & Chen, J.** (2007). Synthesis of silver nanoparticles-Effects of concerned in water/oil microemulsion, *J. Mater. Sci. Eng. B*, 142, 1–15.
- Zhang, D., Karki, A. B., Rutman, D., Young, D. P., Wang, A., Cocke, D., Guo, Z.** (2009). Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe₃O₄ nanoparticles: Fabrication and property analysis, *Polymer*, 50, 4189–4198.

- Zhang, H., & Chen, G.** (2009). Potent antibacterial activities of Ag/TiO₂ nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol–gel method, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (8), 2905–2910.
- Zhang, X.** (2014). *Fundamentals of Fiber Science*. Pennsylvania, USA: DEStech Publications.
- Zhao, X. G., Shi, J. L., Hu, B., Zhang, L. X. & Hua, Z. L.** (2004). In situ formation of silver nanoparticles inside pore channels of ordered mesoporous silica, *Mater. Lett.*, 58 (16), 2152–2156.
- Zhao, Z., Yang, Z., Hu, Y., Li, J. & Fan, X.** (2013). Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups, *Appl. Surf. Sci.*, 276, 476–481.
- Zhou, H., Tang, X., Dong, Y., Chen, L., Zhang, L., Wang, W. & Xiong, X.** (2011). Multiwalled carbon nanotube/polyacrylonitrile composite fibers prepared by in situ polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 1385–1389.
- Zhu, J., Wei, S., Rutman, D., Haldolaarachchige, N., Young, D. P. & Guo, Z.** (2011). Magnetic polyacrylonitrile-Fe@FeO nanocomposite fibers - Electrospinning, stabilization and carbonization, *Polymer*, 52 (13), 2947–2955.
- Zong, X., Ran, S., Fang, D., Hsiao, B. S. & Chu, B.** (2003). Control of structure, morphology and property in electrospun poly (glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments, *Polymer*, 44 (17), 4959–4967.
- Zussman, E., Yarin, A. L., Bazilevsky, A. V., Avrahami, R. & Feldman, M.** (2006). Electrospun polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate)-derived turbostratic carbon micro-/nanotubes, *Adv. Mater.*, 18, 348–353.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad: Nuray KIZILDAĞ

Doğum Tarihi ve Yeri: Dortmund, 20.01.1978

E-posta : nuraykizildag@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2000, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- Kasım 2010 – Kasım 2017 tarihleri arasında İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde, Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.
- Haziran 2005 – Mart 2007 tarihleri arasında İstanbul'da, Yünteks Tekstil San. ve Tic. Ltd. Sti.'nde, İhracat Sorumlusu olarak çalıştı.
- Temmuz 2004 – Ekim 2004 tarihleri arasında İzmir'de, PÜTAŞ Tekstil San. ve Tic. A.Ş.'nde, Üretim Müdürü olarak çalıştı.
- Mayıs 2002 – Nisan 2004 tarihleri arasında Denizli'de, Burçe Tekstil San. ve Tic. A.Ş.'nde, Üretim Müdürü olarak çalıştı.
- Ağustos 2000 – Aralık 2001 tarihleri arasında Denizli'de, Abalıoğlu Tekstil San. A.Ş.'nde, Kalite Güvence Mühendisi olarak çalıştı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Kitap içinde bölüm yazarlığı

- Ucar N., **Kizildag N.** Functional Nanocomposite Fibers with Carbon Nanotubes, Silver Nanoparticles, and Polyaniline. In: Advances in Nanostructured Composites, Science/CRC Press, Editor: Dr. Mahmood Aliofkhazraei. (Kabul edildi.)
- **Kizildag N.,** Ucar N., 2016: Electrospinning Functional Polyacrylonitrile Nanofibers with Polyaniline, Carbon nanotubes and silver nitrate as additives, In: Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications (Eds: Dr. Sajjad Haider and Dr. Adnan Haider), pp.25-43, ISBN 978-953-51-2822-9, Print ISBN 978-953-51-2821-2, 2016, InTechOpen: Croatia. DOI: 10.5772/65472.

Makaleler

- **Kizildag N.,** Ucar N. 2017. Nanocomposite structured multifunctional polyacrylonitrile filaments produced by wet spinning method using the solvent dimethylsulfoxide, *Tekstil ve Konfeksiyon*. (Hazırlandı.)
- **Kizildag N.,** Ucar N., Onen A. 2017. Nanocomposite polyacrylonitrile filaments with titanium dioxide and silver nanoparticles for multifunctionality, *Journal of Industrial Textiles*. (Basım aşamasında.)
- **Kizildag N.,** Ucar N. 2017. Investigation of the properties of PAN/f-MWCNTs/AgNPs composite nanofibers, *Journal of Industrial Textiles*, 47(2), 149-172. DOI: 10.1177/1528083716632807
- **Kizildag N.,** Ucar N. 2016. Nanocomposite polyacrylonitrile filaments with electrostatic dissipative and antibacterial properties, *Journal of Composite Materials*, 50(30), 4279-4289. DOI: 10.1177/0021998316635731.
- **Kizildag N.,** Ucar N., Onen A., Karacan I. 2016. Polyacrylonitrile/polyaniline composite nanofiber webs with electrostatic discharge properties, *Journal of Composite Materials*, 50(28), 3981-3994. DOI: 10.1177/0021998316630583.
- **Kizildag N.,** Ucar N., Onen A., Karacan I. 2016. Polyacrylonitrile/polyaniline composite nano/microfiber webs produced by different dopants and solvents, *Journal of Industrial Textiles*, 46(3), 787-808. DOI: 10.1177/1528083715598654.
- **Kizildag N.,** Ucar N., Karacan I., Onen A., Demirsoy N. 2016. The effect of the dissolution process and the polyaniline content on the properties of polyacrylonitrile/polyaniline composite nanoweb, *Journal of Industrial Textiles*, 45(6), 1548-1570. DOI: 10.1177/1528083714564636.
- **Kizildag N.,** Ucar N., Demirsoy N., Sezer E., Ustamehmetoglu B., Eren O., Onen A., Karacan I., Guner S. 2015. The effects of dopant and solvent on morphology, conductivity and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) / polyaniline (PANI) composite nanofibers, *Tekstil ve Mühendis*, 22(97), 1-6. DOI: 10.7216/130075992015229701.

- Ucar N., **Kizildag N.**, Onen A., Karacan I., Eren O. 2015. Polyacrylonitrile-polyaniline composite nanofiber webs: Effects of solvents, redoping process and dispersion technique, *Fibers and Polymers*, 16(10), 2223-2236. DOI: 10.1007/s12221-015-5426-3.

Uluslararası konferanslar

- **Kizildag N.**, Geltmeyer J., Ucar N., De Clerck K. 2017. Coaxial nanofibers containing TiO₂ in the shell for water treatment applications. *Autex 2017 Conference, Shaping the Future of Textiles*, Mayıs 29-31, 2017 Korfu, Yunanistan.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Eren O., Onen A. 2015. Composite polyacrylonitrile filaments with polyaniline and silver nanoparticles. *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire to Innovate"*, Eylül 11-15, 2015 İstanbul, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Ucar N. 2015. Nanocomposite polyacrylonitrile filaments with titanium dioxide nanoparticles. *15th AUTEX World Textile Conference 2015*, Haziran 10-12, 2015 Bükreş, Romanya.
- **Kizildag N.**, Ucar N. 2015. Development of composite polyacrylonitrile filaments for use as multifunctional textiles. *International Conference on Advances in Composite Materials and Structures*, Nisan 13-15, 2015 İstanbul, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Ucar N. 2015. Nanocomposite nanowebs with self-cleaning property. *Nanotech Dubai 2015*, Mart 16-18, 2015 Dubai, Birleşik Arap Emirlikleri.
- **Kizildag N.**, Ucar N. 2014. Investigation of the protonation of polyaniline by CSA and DBSANA⁺ in DMF and DMSO. *The Fiber Society Fall 2014 Conference*, Ekim 22-24, 2014 Philadelphia, Amerika Birleşik Devletleri.
- **Kizildag N.**, Ucar N. 2014. Ternary and quaternary composite nanofibers with carbon nanotubes, silver nitrate and polyaniline. *The Fiber Society Fall 2014 Conference*, Ekim 22-24, 2014 Philadelphia, Amerika Birleşik Devletleri.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Demirsoy N., Sezer E., Ustamehmetoglu B., Eren O., Onen A., Karacan I., Guner S. 2014. The effects of dopant and solvent on morphology, conductivity and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) / polyaniline (PANI) composite nanofibers. *6th International Conference on Future Technical Textile*, Ekim 15-17, 2014 İstanbul, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Onen A., Demirsoy N., Eren O. 2014. Development of polyacrylonitrile/carbon nanotube/silver nanoparticles composite nanofibers. *Autex 2014, 14th World Textile Conference*, Mayıs 26-28, 2014 Bursa, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Demirsoy N., Eren O., Karacan I., Sezer E., Ustamehmetoglu B. 2014. Conducting polyacrylonitrile (PAN) / polyaniline (PANI) composite nanofibers produced by electrospinning method. *The Fiber Society Spring 2014 Conference*, Mayıs 21-23, 2014 Liberec, Çek Cumhuriyeti.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Karacan I., Onen A. 2014. PAN/CNT/AgNP composite nanowebs: Effect of CNT functionalization and Ag⁺ reduction on properties of composite nanofiber webs. *Nanotech Meet 2014*, Nisan 24-26, 2014 Hammamet, Tunus.

DİĞER YAYINLAR VE SUNUMLAR:

Makaleler

- Daelemans L., Meireman T., **Kizildag N.**, De Baere I., Rahier H., Van Paepegem W., De Clerck K. 2017. Self-fusing poly(ϵ -caprolacton) nanofibres for delamination resistant fibre reinforced composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. (Gönderildi).
- Ucar N., Cavdar, Z., Yavuz N.K., Altay P., **Kizildag N.** 2016. SO₂ Adsorption capability of activated carbon nanofibers produced by different activation process parameters. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(4), 407-413.
- Eren O., Ucar N., Onen A., Karacan I., **Kizildag N.**, Demirsoy N., Vurur O.F., Borazan I. 2016. Comparative analysis of the effect of differently functionalized carbon nanotubes on the properties of composite nanofibers. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 41(2), 138-144.
- Demirsoy N., Ucar N., Onen A., Karacan I., **Kizildag N.**, Eren O., Borazan I. 2016. The effect of dispersion technique, silver particle loading, and reduction method on the properties of polyacrylonitrile–silver composite nanofiber. *Journal of Industrial Textiles*, 45(6), 1173-1187. DOI: 10.1177/1528083714553690.
- **Kizildag N.***, Ucar N., Gorgun B. 2016. Analysis of some comfort and structural properties of cotton/spandex plain and 1x1 rib knitted fabrics. *The Journal of the Textile Institute*, 107(5), 606-613. DOI: 10.1080/00405000.2015.1054143.
- Eren O., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.**, Karacan I. 2015. Synergistic effect of polyaniline, nanosilver and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber. *Journal of Composite Materials*, 50(15), 2073-2086. DOI: 10.1177/0021998315601891.
- Ucar N., Demirsoy N., Onen A., Karacan I., **Kizildag N.**, Eren O., Vurur O.F., Sezer E., Ustamehmetoglu B. 2015. The effect of reduction methods and stabilizer (PVP) on the properties of polyacrylonitrile (PAN) composite nanofibers in the presence of nano silver. *Journal of Materials Science*, 50(4), 1855-1864. DOI: 10.1007/s10853-014-8748-4.
- Ucar N., Eren O., Onen A., **Kizildag N.**, Demirsoy N., Karacan I. 2014. The effect of polyaniline and amine functionalized carbon nanotubes on the properties of composite nanofiber web. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 24(3), 266-271.
- Ucar N., Ucar M., **Kizildag N.*** 2013. Design of a novel nozzle prototype for increased productivity and improved coating quality during electrospinning. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 23(3), 199-203.
- Demirsoy N., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.** 2015. Nanocomposite nanofibers of polyacrylonitrile (PAN) and silver nanoparticles (AgNPs) electrospun from dimethylsulfoxide. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*, Special Issue-1, 16-18. DOI:10.7240/mufbed.36641.
- Eren O., Onen A., Ucar N., **Kizildag N.** 2015. Composite nanofibers of polyacrylonitrile (PAN) and amino-functionalized carbon nanotubes electrospun from dimethylsulfoxide. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*, Special Issue-1, 95-98. DOI:10.7240/mufbed.13275.

Uluslararası konferanslar

- Sezgin H., Ozturk M.K., **Kizildag N.**, Enis I.Y.. 2017. Textile based materials for wound healing. *Ege Meditex, 3rd International Congress on Healthcare and Medical Textiles*, Ekim 26-28, 2017 İzmir, Türkiye.
- Enis I.Y., **Kizildag N.**, Ozturk M.K., Sezgin H. 2017. Fibrous scaffolds for peripheral nerve generation. *Ege Meditex, 3rd International Congress on Healthcare and Medical Textiles*, Ekim 26-28, 2017 İzmir, Türkiye.
- Eren O., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.** 2014. Nanocomposite nanofibers of polyacrylonitrile (PAN) and amino-functionalized carbon nanotubes electrospun from dimethylsulfoxide. *6th International Conference on Future Technical Textile*, Ekim 15-17, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Demirsoy N., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.** 2014. Nanocomposite nanofibers of polyacrylonitrile (PAN) and silver nanoparticles (AgNPs) electrospun from dimethylsulfoxide. *6th International Conference on Future Technical Textile*, Ekim 15-17, 2014 İstanbul, Türkiye.
- Demirsoy N., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.**, Vurur O.F., Eren O., Karacan I. 2014. Investigation of electrical, thermal and structural properties on polyacrylonitrile nano-fiber. *ICNET 2014: International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology*, Ağustos 14-15, 2014 Venedik, İtalya.
- Ucar N., Eren O., Onen A., **Kizildag N.**, Demirsoy N., Karacan I. 2014. The effect of polyaniline and carbon nanotubes on the properties of PAN nanofibers. *ICNET 2014: International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology*, Ağustos 14-15, 2014 Venedik, İtalya.
- Eren O., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.**, Vurur O. F., Demirsoy N., Karacan I. 2014. Effect of amine-functionalized carbon nanotubes on the properties of CNT-PAN composite nanofibers. *ICNET 2014: International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology*, Ağustos 14-15, 2014 Venedik, İtalya.
- Demirsoy N., Ucar N., Onen A., **Kizildag N.**, Vurur O. F., Eren O., Sezer E., Tascan M., Karacan I., Ustamehmetoglu B. 2014. The importance of reduction methods and ratio of PVP for composite polyacrylonitrile-silver nanofiber. *Autex 2014, 14th World Textile Conference*, Mayıs 26-28, 2014 Bursa, Türkiye.
- **Kizildag N.** 2014. Coating of textiles by plasma treatments for increased functionality. *Autex 2014, 14th World Textile Conference*, Mayıs 26-28, 2014 Bursa, Türkiye.
- Eren O., Ucar N., Onen A., Acikgoz H., **Kizildag N.**, Karacan I., Sezer E., Tascan M., Ustamehmetoglu B. 2014. The effect of modified CNT and processing parameters on properties of CNT-PAN composite nanofiber web. *XIII th International Izmir Textile and Apparel Symposium*, Nisan 2-5, 2014 Antalya, Türkiye.
- Yalcin I., Ozturk M.K., Sezgin H., **Kizildag N.**, 2013: Biomaterials for the construction of vascular grafts. *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Eylül 16-19, 2013 İzmir, Türkiye.

- Ozturk M.K., Sezgin H., **Kizildag N.**, Yalcin I.. 2013. Sound absorption materials. *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Eylül 16-19, 2013 İzmir, Türkiye.
- Sezgin H., **Kizildag N.**, Yalcin I., Ozturk M.K. 2013. Horn as a biomaterial. *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Eylül 16-19, 2013 İzmir, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Yalcin I., Ozturk M.K., Sezgin H. 2013. Applications of electrospun silk fibroin nanowebs. *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, Eylül 16-19, 2013 İzmir, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Ucar N., Oztoksoy M.E., Garmestani H., Wang Y., Dahmen K. 2013. Poly(vinylalcohol)/polyaniline (PVA/PANI) conductive nanofibers by electrospinning. *International Istanbul Textile Congress*, Mayıs 30-31, 2013 İstanbul, Türkiye.
- **Kizildag N.** 2013. The use of nanomaterials in the production of antimicrobial textiles. *2nd International Conference on Value Addition and Innovation in Textiles*, Mart 23-24, 2013 Faisalabad, Pakistan.
- **Kizildag N.**, Beceren Y., Kazancı M., Çukul D. 2012. Effect of needle diameter on diameter of electrospun silk fibroin nanofibers. *4th RMUTP International Conference: Textiles and Fashion*, Temmuz 3-4, 2012 Bangkok, Tayland.
- Sezgin H, Yalcin I., Ozturk M.K., **Kizildag N.** 2012. Nanomaterials in textile applications. *Materials, Methods and Technologies, 14th International Symposium*, Haziran 11-15, 2012 Bulgaristan.
- **Kizildag N.**, Beceren Y., Kazancı M., Çukul D. 2012. Relative assessment of the effect of solution concentration, needle diameter and applied voltage on the diameter of electrospun silk fibroin nanofiber. *12th World Textile Conference AUTEX*, 13-15 Haziran, 2012 Zadar, Hırvatistan.
- **Kizildag N.**, Yalcin I. 2011. An alternative structure for use in construction of artificial blood vessels: Electrospun nanowebs. *Smartex-2011 Conference*, Kasım 22-24, 2011 Mısır.

Ulusal konferanslar

- **Kizildag N.**, Sezgin H., Ozturk, M.K., Enis, I.Y. 2015. Nanoiplikler. *15. Tekstil Kimyası ve Teknolojisindeki Son Gelişmeler Sempozyumu*, Mayıs 14-16, 2015 Bursa, Türkiye.
- Enis I.Y., Sezgin H., Ozturk, M.K., **Kizildag N.** 2015. Tekstil sektöründe organik pamuk. *15. Tekstil Kimyası ve Teknolojisindeki Son Gelişmeler Sempozyumu*, Mayıs 14-16, 2015 Bursa, Türkiye.
- Sezgin, H., **Kizildag N.**, Enis I.Y., Ozturk, M.K. 2015. Tıbbi tekstillerde nanoteknoloji. *15. Tekstil Kimyası ve Teknolojisindeki Son Gelişmeler Sempozyumu*, Mayıs 14-16, 2015 Bursa, Türkiye.
- Ozturk, M.K., Enis, I.Y., **Kizildag N.**, Sezgin, H. 2015. Ekolojik tekstillerin bebek giysilerindeki önemi. *15. Tekstil Kimyası ve Teknolojisindeki Son Gelişmeler Sempozyumu*, Mayıs 14-16, 2015 Bursa, Türkiye.
- **Kizildag N.**, Beceren Y., Kazancı M., Cukul D. 2011. İpek proteini fibroinden elektrospinning yöntemi ile üretilen nanoweb'in özelliklerinin iyileştirilmesi. *20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Ekim 25-28, 2011 Antalya, Türkiye.