

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO ÜFLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİVİNİLİDEN FLORÜR
(PVDF) NANOLİFLERİN ELEKTROSTATİK FİLTRELEME
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve Nur SAĞIRLI

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali KILIÇ

MAYIS 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO ÜFLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİVİNİLİDEN FLORÜR
(PVDF) NANOLİFLERİN ELEKTROSTATİK FİLTRELEME
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve Nur SAĞIRLI
(503191802)**

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali KILIÇ

MAYIS 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 503191802 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve Nur SAĞIRLI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEKTRO ÜFLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) NANOLİFLERİN ELEKTROSTATİK FİLTRELEME ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ali KILIÇ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ali DEMİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL
Karabük Üniversitesi

Teslim Tarihi : 16 Nisan 2022
Savunma Tarihi : 18 Mayıs 2022





Sevgili aileme,



ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmamda 118M035 numaralı proje ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam için ilham verici ve yol gösterici olan, hazırlanma sürecinde imkan ve vakit ayıran değerli danışman hocam Doç. Dr. Ali KILIÇ'a çok teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Sağladığı motivasyon ve çok değerli vaktini ayırdığı için kıymetli hocam Prof. Dr. Ali DEMİR'e çok teşekkür ediyorum.

Çalışma aşamasında yardımları için başta Aybeniz SEYHAN, Mehmet Durmuş ÇALIŞIR ve Ali TOPTAŞ olmak üzere tüm TEMAG Laboratuvarı ekibine, benden manevi desteğini esirgememiş olan kıymetli aileme teşekkür ediyorum.

Nisan 2022

Merve Nur SAĞIRLI
Tekstil Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	1
1.2.1 Hava kirliliği ve temizleme standartları.....	1
1.2.1.1 EN ISO 16890:2016 genel havalandırma filtreleri.....	3
1.2.1.2 EN ISO 29463:2017 standardı: havadaki parçacıkların giderilmesi için yüksek verimli filtreler ve filtre ortamı.....	5
1.2.2 Parçacık yakalama teorisi.....	7
1.2.3 Nanolifli hava filtreleri.....	14
1.2.3.1 Nanolif üretimi.....	15
1.2.3.2 Nanolifli filtre çalışmaları.....	27
1.2.4 Elektret filtreler	14
1.2.4.1 Dielektrik kavramı ve polarizasyon.....	29
1.2.4.2 Elektret malzemeler	31
1.2.4.3 Elektrostatik yükleme mekanizmaları	33
1.2.4.4 Elektrostatik yük kalıcılığını yükseltmek için yaklaşımlar.....	43
1.3 Hipotez	45
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	47
2.1 Malzeme	47
2.2 Yöntem	47
2.2.1 PVDF nanoliflerin üretimi ve optimizasyonu.....	47
2.2.2 Korona deşarj uygulaması.....	49
2.3 Karakterizasyon.....	50
2.3.1 Çözelti viskozitesi	50
2.3.2 Lif morfolojisi	51
2.3.3 Lif üretilebilirlik (spinnability) değerlendirmesi	51
2.3.4 XRD	52
2.3.5 FTIR.....	53
2.3.6 Filtre performansı.....	53
2.3.7 Hava geçirgenliği	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55

3.1	Çözelti özellikleri	55
3.2	Lif morfolojik özellikleri	55
3.3	Lif üretilebilirlik değerlendirmesi	57
3.4	XRD.....	61
3.5	FTIR.....	63
3.6	Filtre performans değerlendirmesi.....	65
3.7	Hava geçirgenliği.....	67
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
	KAYNAKLAR.....	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	79



KISALTMALAR

AgNP	: Gümüş Nano Parçacık
AC	: Alternatif Akım
ASTM	: Amerikan Amerikan Test ve Malzeme Derneği
BEF	: Bağlı Enerji Farkı
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
DC	: Doğru Akım
DMF	: N,N-Dimetil Formamid
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EN	: Avrupa Normu/Standardı
EPA	: Etkin Parçacık Yakalayıcı
FTIR	: Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometre
GNP	: Grafit Nano Parçacık
gsm	: Gramaj (m^2 yüzeyin gram olarak ağırlığı)
HEPA	: Yüksek Etkin Parçacık Yakalayıcı
İPA	: İzopropil Alkol
ISO	: Uluslararası Standart Organizasyonu
KCl	: Potasyum Klorür
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kV	: kiloVolt
L	: Litre
mA	: miliAmper
MgSt	: Magnezyum Stearat
mmHg	: milimetre Cıva
MTMS	: Metil Metoksi Silan
nm	: nanometre
PA 6	: Poliamid 6
Pa	: Pascal
PAN	: Poli Akrilo Nitril
PE	: Polietilen
PET	: Poli Tetra Floro Etilen, Polyester

PI	: Poliimid
PLA	: Poli Laktik Asit
PM	: Parçacık Madde
PM_{0.1}	: Çapları 0,1 mikrondan düşük parçacık maddeler
PM_{1.0}, PM₁	: Çapları 1 mikrondan düşük olan parçacık maddeler
PM_{2.5}	: Çapları 2,5 mikrondan düşük parçacık maddeler
PM₁₀	: Çapları 10 mikrondan düşük parçacık maddeler
PMMA	: Poli Metil Metakrilat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PU	: Poliüretan
PVC	: Poli Vinil Klorür
PVDF	: Poliviniliden Florür
PZT	: Kurşun Zirkonat Titanat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPD	: Yüzey Potansiyeli Azalması
TFE	: Tetra Floro Etilen
TiO₂	: Titanyum Dioksit
TS	: Teknik Şartname
TrFE	: Trifloro Etilen
ULPA	: Ultra Düşük Geçirgenlikteki Hava Filtreleri
UV	: Mor Ötesi
V	: Volt
XRD	: X-ışını Kırınım Spektrometresi
µA	: mikroAmper
µm	: mikrometre

SEMBOLLER

a	: İvme
c	: Kayma düzeltme faktörü
C	: Konsantrasyon
d	: Çap
E	: Verimlilik
F	: Kuvvet
G	: Geçirgenlik
I	: Elektrik akımı
k	: Katsayı
Kn	: Knudsen sayısı
Ku	: Kuwabara hidrodinamik faktörü
m	: Kütle
P	: Basınç
Pe	: Peclet sayısı
QF	: Kalite Faktörü
r	: Yarıçap
Re	: Reynolds sayısı
St	: Stokes sayısı
T	: Sıcaklık
t	: Süre
u	: Parçacık hızı
v	: Akış hızı
V	: Hacim
α	: Lif hacim oranı
δ	: Hansen parametresi
ΔP	: Basınç farkı
ε	: Dielektrik sabiti
η	: Tek lif verimi
λ	: Ortalama serbest yol
μ	: Viskozite

ν	: Kinematik viskozite
ρ	: Yoğunluk
σ	: Boltzmann sabiti
ω	: Açısal hız



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : EN ISO 16890 standardında belirlenen parçacık boyutu aralıkları.....	3
Çizelge 1.2 : EN ISO 16890’a göre filtrelerin sınıflandırılması.....	4
Çizelge 1.3 : ISO 29463 standardında yer alan filtre sınıfları.	5
Çizelge 1.4 : 66 nm’lik ortalama serbest yolda Knudsen sayısı sınır değerlerine denk gelen lif çapı ve akış rejimleri [25].	15
Çizelge 2.1 : PVDF nanoliflerin çözeltiden üfleme ile üretilmesinde uygulanan parametreler.....	48
Çizelge 2.2 : Lif üretilebilirlik kıstasları.	51
Çizelge 3.1 : Polimer çözeltilerinin viskoziteleri.	55
Çizelge 3.2 : Lif üretilebilirlik değerlendirme sonuçları.	58
Çizelge 3.3 : Numunelerin filtre test sonuçları.....	65
Çizelge 3.4 : Hava geçirgenliği test sonuçları	67



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Havada yaygın bulunan kirleticiler ve bu kirleticilerin boyutları (Referans [2]'den uyarlanmıştır).	2
Şekil 1.2 : Filtre malzemelerinde parçacık yakalama mekanizmaları.	7
Şekil 1.3 : Parçacık çapına göre filtre veriminde etkin mekanizmalar (referans [10]'dan uyarlanmıştır).	9
Şekil 1.4 : Lif yüzeyindeki akış profilleri (Referans [30]'dan uyarlanmıştır).	14
Şekil 1.5 : Şablondan sentez yöntemi (Referans [32]'den uyarlanmıştır).	16
Şekil 1.6 : Faz ayrışması yöntemi (Referans [33]'ten uyarlanmıştır).	16
Şekil 1.7 : Lif çekimi yönteminin şematik gösterimi (Referans [32]'den uyarlanmıştır).	17
Şekil 1.8 : Elektro-üretim düzeneği (referans [41]'den uyarlanmıştır).	20
Şekil 1.9 : Viskoelastik malzemelerin gerilme-uzama grafiği (referans [42]'den uyarlanmıştır).	20
Şekil 1.10 : Elektro-üretim jetinde eğilme kararsızlıklarının oluşması ve spiralleşme hareketi (Referans [42]'den uyarlanmıştır).	21
Şekil 1.11 : Santrifüjlü üretim sistemi düzeneği (referans [43]'ten uyarlanmıştır)...	23
Şekil 1.12 : Santrifüjlü üretimde jet oluşumu aşamaları (referans [45]'ten uyarlanmıştır).	24
Şekil 1.13 : Çözeltiden üflemedeki lif çekim jeti üzerine etkiyen kuvvetler (referans [47]'den uyarlanmıştır).	25
Şekil 1.14 : Çözeltiden üfleme sistemi (referans [48]'den uyarlanmıştır).	26
Şekil 1.16 : Elektro üfleme yönteminin şematik gösterimi (referans [49]'dan uyarlanmıştır).	27
Şekil 1.16 : Yüklerin mikroskopik yer değiştirmesi.	30
Şekil 1.17 : Dipolar polarizasyon.	30
Şekil 1.18 : Makroskopik boşluk yüklü polarizasyon.	31
Şekil 1.19 : Korona deşarjında noktadan yüzeye geometrisi (referans [62]'den uyarlanmıştır).	34
Şekil 1.20 : Korona triot sisteminin şematik gösterimi (referans [63]'ten uyarlanmıştır).	35
Şekil 1.21 : Teflon filmlere uygulanan korona yükleme (sol) ve PVDF'e uygulanan polarizasyon (sağ) işlemlerinin yüzey potansiyeli-zaman grafikleri (referans [63]'ten uyarlanmıştır).	36
Şekil 1.22 : Rouagdia vd tarafından kullanılan korona deney düzeneği (referans [64]'ten uyarlanmıştır).	37
Şekil 1.23 : Zhang ve arkadaşları tarafından uygulanan eriyikten üfleme ve korona deşarj sistemleri (referans [66]'dan uyarlanmıştır).	38
Şekil 1.24 : Leung ve arkadaşları tarafından uygulanan korona düzeneği (referans [67]'den uyarlanmıştır).	39
Şekil 1.25 : Zou vd tarafından ölçülen triboelektrik yük yoğunlukları (referans [70]'den uyarlanmıştır).	41

Şekil 2.1 : Elektro üfleme cihazı [81].	48
Şekil 2.2 : Kullanılan nozul için basınç-besleme debisi grafiği.	49
Şekil 2.3 : Koronadeşarj sistemi, a) güç kaynağı, b) yükleme elektrodu.	50
Şekil 2.4 : Koronadeşarj uygulaması için sistem kurulumu.	50
Şekil 2.5 : Viskozite ölçüm cihazı.	51
Şekil 2.6 : Lif üretilebilirlik tablosunda ilk üç kıstas için artış miktarı hesaplaması.	52
Şekil 3.1 : Çözeltilerden üfleme ile üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Büyük resimler 1000 kat, küçükler 5000 kat büyütme olup skalalar büyük resim için 20 µm, küçük resim için 5 µm'dir.	56
Şekil 3.2 : Çözücü içeriği ve basınca göre a) numunelerdeki kusurlu yapılar (sütunlar siyah y eksenini, çizgiler kırmızı y eksenini ifade etmektedir), b) nanolif çapları.	59
Şekil 3.3 : Elektro üfleme ile üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve nanolif çapı dağılımı grafiği.	61
Şekil 3.4 : Çözücü içeriğine ve üretim yöntemine göre XRD eğrileri.	62
Şekil 3.5 : Çözücü içeriğine ve üretim yöntemine göre FTIR eğrileri.	64
Şekil 3.6 : İPA uygulaması öncesi ve sonrasında filtre performansı (sütunlar verim, çizgiler kalite faktörünü göstermektedir).	66
Şekil 3.7 : Numunelerin zamana bağlı filtre performansı.	67

ELEKTRO ÜFLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİVİNİLİDEN FLORÜR (PVDF) NANOLİFLERİN ELEKTROSTATİK FİLTRELEME ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Hava kirliliği, endüstrinin gelişmesiyle insan sağlığını tehdit eden bir unsur haline gelmiştir. Çeşitli boyutlardaki kirleticiler, gerek iç mekanda gerekse dış mekanda insanların solunum sistemine nüfuz ederek ölümcül sonuçlar doğurabilmektedir. Bu tehdidi ortadan kaldırmak amacıyla çeşitli hava filtreleme malzemeleri geliştirilmiştir. Geliştirilen malzemeler arasında, lifli matlar, kolay işlenebilirlikleri ve sahip oldukları gözenek özellikleri nedeniyle öncelikli tercih edilen malzemeler olmuştur. Lifli matlardaki lif çapının düşürülmesiyle, parçacıkların tutunması için daha yüksek yüzey alanı oluşturulmuş ve gözenekliliği kontrol edilebilen yapılar elde edilmiş olmaktadır. Ayrıca mat yüzeyindeki ve içerisindeki akış rejimi hesaba katıldığında, düşük çaplı liflerden meydana gelen malzemelerin oluşturduğu kayma akışı rejimi, filtre performansında pek çok açıdan avantajlı olarak yorumlanmıştır.

Lifli hava filtrelerinde çeşitli parçacık yakalama mekanizmaları tanımlanmıştır. Bu mekanizmalar, parçacıkların hava akış rejimine göre hareketi esnasında bir akış düzensizliğine uğrayarak lif yüzeyine tutunmasını temel almaktadır. Parçacığın tutunması Brownian hareketi nedeniyle olduğunda Brownian difüzyonu, eylemsizlik nedeniyle olduğunda atalet çarpması ve kendi büyüklüğünden dolayı gözeneklerden geçemeyerek lif yüzeyine yakalanması nedeniyle olduğunda ise engelleme mekanizması olarak tanımlanmaktadır. Tanımlanan bu mekanizmalar, mekanik filtreleme olarak adlandırılmıştır. Gerek parçacığın gerek lifli yapının gerekse her ikisinin de elektriksel yüklendiği durumlarda elektrostatik yakalama mekanizması da bulunmaktadır. Bu mekanizmada, parçacıklar akış rejiminin etkisinden ziyade elektrostatik çekim nedeniyle lif yüzeyine tutunmaktadır.

Lif çaplarının 0 – 100 nm (bazı tanımlarda 0 – 1 µm) arasında olduğu matlar nanolifli matlar olarak tanımlanmıştır. Polimer çözeltilerinden nanoliflerin elde edilmesi için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, çözelti yüzey geriliminin aşılmasıyla bir lif çekim jeli oluşturmaya dayalı olarak tasarlanmıştır. Yüzey geriliminin aşılması için ise değişik yürütücü kuvvetler uygulanmış ve üretim yöntemi bu kuvvete göre isim almıştır. Yaygın kullanılan yöntemler arasında, yürütücü kuvvetin elektriksel alan kuvvetleri olduğu elektro-üretim, merkezkaç kuvvetlerden yararlanılan santrifüjlü üretim, basınçlı havanın kullanıldığı çözültiden üfleme ve basınçlı hava ile elektriksel alan kuvvetlerinin eş zamanlı olarak uygulandığı elektro üfleme yöntemleri yer almaktadır.

Nanolifli matların filtre performansı, hem parçacık yakalama yüzdesi hem de malzemenin girişi ve çıkışı arasındaki basınç farkı ile ölçülmektedir. Bir filtrenin, parçacık yakalama yüzdesinin mümkün olduğunca fazla olması beklenirken basınç farkının da olabildiğince düşük olması beklenir. Basınç farkının yüksek olması, havalandırma sistemlerinde kullanılan filtrenin enerji tüketimini artırmasına neden

olmaktadır. Yukarıda anlatılan mekanik filtreleme mekanizmalarında, performansı yükseltmek için atılan adımlar, basınç farkının da yükselmesine yol açarken elektrostatik mekanizma söz konusu olduğunda yüksek performans gösteren daha düşük basınç farkına sahip malzemeler elde edilebilmektedir.

Elektrostatik mekanizmanın etkin olduğu filtrelere elektret filtre adı verilmektedir. Bu filtrelerde lifli matlara elektriksel yük kazandırılmaktadır. Bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Söz konusu yöntemler, matın üretimi esnasında bir elektrik alan uygulamasına dayalı olabileceği gibi üretilmiş bir matın sonradan yüklenmesini de temel alabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, nanolifli elektret filtre üretimi hedeflenmiş ve matın üretimi esnasında ve üretim sonrasında uygulanan elektrostatik yüklemenin filtre performansına olan etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, ham madde olarak gerek kimyasal gerekse fiziksel yapısından dolayı pek çok avantajlı özellikleri bulunan poliviniliden florür (PVDF) polimeri kullanılmıştır. Çözücü olarak dimetil formamid (DMF) ve aseton tercih edilmiştir. Üretim yöntemi ise çözeltiden üfleme ve elektro üfleme olarak belirlenmiştir.

Çözeltiden üfleme yöntemi ile nanolifli matın üretimi gerçekleştirilmiş ve ardından üretilen mat korona deşarj yöntemi ile elektriksel olarak yüklenmiştir. Aynı çözelti kullanılarak elektro üfleme yöntemiyle de nanolif üretimi gerçekleştirilmiş ve bu iki matın filtre performansı kıyaslanmıştır.

Çözeltiden üfleme ile elde edilen matın verimi %55, basınç farkı ise 43 Pa olmuştur. Korona uygulaması ile basınç farkı değişmezken filtre verimi %10'dan fazla artarak %68'e ulaşmıştır. Elektro üfleme ile elde edilen matta ise %97 verime ulaşmıştır. Ancak bu yöntemde basınç farkı da yükselmiş ve 175 Pa olarak elde edilmiştir.

Matların sahip olduğu filtre performansının ne kadarının elektrostatik, ne kadarının mekanik etkiden kaynaklandığını gözlemlemek amacıyla izopropil alkol (İPA) ile nötrleme işlemi yapılmış ve nötr hali test edilmiştir. Ayrıca matların bu performansı muhafaza etme özelliklerinin değerlendirilmesi için belirli sürelerde tekrarlı ölçümler (gün 1, gün 3, gün 7, gün 17) gerçekleştirilmiştir. İPA uygulaması sonrasında, herhangi bir yükleme işlemi yapılmamış olan nanolifli matın filtre verimliliği ve basınç farkı sırasıyla %41 ve 43 Pa iken korona uygulanmış olan matta %45 verimlilik ve 45 Pa basınç farkı ölçülmüş, elektro üfleme ile elde edilen matta ise verimlilik %85, basınç farkı ise 160 Pa olarak kaydedilmiştir. Bu durumda, çözeltiden üfleme ile elde edilen matta, verimliliğin yaklaşık %10'unun elektrostatik yakalama mekanizmasından kaynaklı olabileceği yorumu yapılabilmektedir. Elektro üflemede de, elektrostatik yakalama mekanizması, filtre verimliliğinin yaklaşık %10'unu kapsamaktadır. Öte yandan, korona ile yüklenmiş olan matta, elektrostatik yüklemenin sağladığı verimlilik yaklaşık %20 olmuştur. Tekrarlı ölçümlerde ise 17 günün sonunda çözeltiden üfleme ile üretilmiş matın verimliliği %2, korona yüklemesi yapılmış olan matın verimliliği %8 ve elektro üfleme ile elde edilmiş matın verimliliği %15 azalmıştır. Böylece elektro üfleme ile üretilen matın verimliliğinin zamanla azalma hızının diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

IMPROVING ELECTROSTATIC FILTRATION PERFORMANCE OF POLYVINYLDINE FLUORIDE (PVDF) NANOFIBERS PRODUCED VIA ELECTRO BLOWING METHOD

SUMMARY

With the development of industry, air pollution has become a threat to human health. Pollutants of various sizes can cause fatal results by penetrating the respiratory system of people both indoors and outdoors. To eliminate such hazardous results, various air filtration materials have been developed. Among developed materials, fibrous structures have been preferred primarily due to their ease of processing and porous properties. By reducing the fiber diameter in fibrous structures, higher surface area is created for particle capture and structures with controllable porosity are obtained. In addition, when the flow regime on the surface and inside the structure is taken into account, the slip flow regime created by small diameter materials has been interpreted as advantageous in many aspects in filter performance.

Various particle capture mechanisms have been described in fibrous air filters. These mechanisms are based on the adhesion of the particles to the fiber surface by undergoing a flow irregularity during their movement according to the air flow regime. When the particle is captured due to its Brownian motion, the mechanism is called Brownian diffusion, when it is due to inertial movement of particle, the mechanism is named as inertial impact, and when it is clinged on the fiber surface by not being able to pass through the pores due to its own size, the mechanisms is called interception. The described mechanisms are mentioned as mechanical filtration. There is also an electrostatic capture mechanism in cases where the particle, the fibrous structure or both are electrically charged. In this mechanism, the particles are captured onto the fiber surface due to electrostatic attraction rather than the effect of the flow regime.

Fibrous structures having fiber diameters between 0 – 100 nm (some also defines it between 0 – 1 μm) are defined as nanofibrous mats. Various methods have been developed to obtain nanofibers from polymer solutions. These methods are based on overcoming the solution surface tension and viscosity, and creating a fiber drawing jet. In order to overcome the surface tension, different driving forces were applied and the production method was named accordingly. Commonly used methods include “electrospinning” in which the driving force is electrostatic forces, “centrifugal spinning” using centrifugal forces, “solution blowing” using compressed air, and “electroblowing” in which compressed air and electrical forces are applied simultaneously.

The filtration performance of nanofibrous structures is related to both particle capture efficiency and the pressure drop between the inlet and outlet of the media. The particle capture efficiency of a filter material is expected to be as high as possible, while the pressure drop is expected to be as low as possible. Because the high pressure drop causes increase in energy consumption of ventilation systems. In the above-described mechanical filtration mechanisms, the steps taken to increase the performance lead to

an increase in the pressure drop, while in the case of the electrostatic mechanism, high performance materials with lower pressure drop can be obtained.

Filters in which the electrostatic capture mechanism is active are called electret filters. Various methods have been developed to produce electret filters. These methods can be based on the application of an electric field during the production of the filter, or it can also be based on the subsequent loading of a manufactured material.

In this thesis, electrostatically charged during and after production of the filter media and performance was investigated.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as raw material due to its superior chemical and physical properties. Dimethyl formamide (DMF) and acetone were preferred as solvents. The production method was determined as solution blowing and electroblowing.

Nanofiber production was carried out by solution blowing method and then the produced nanofibrous structure was electrically charged by corona discharge method. Using the same solution, nanofiber production was also carried out by electroblowing method and the filter performance of these two structures was compared.

The filtration efficiency of the fibers obtained by solution blowing was only 55% and the pressure drop was 43 Pa. With the corona application, while the pressure drop remains constant, the filter efficiency increased by about 10% and reached 68%. In the nanofiber webs obtained by electroblowing, 97% efficiency was achieved. However, in this method, the pressure drop also increased and it was obtained as 175 Pa.

In order to evaluate whether the filter performance comes from electrostatic or mechanical filtration mechanisms, neutralization using isopropyl alcohol (IPA) was applied. Additionally, to observe stability of efficiency, stocking conditions measurements (day 1, day 3, day 7, day 17) were carried out. After the IPA treatment, the efficiency and pressure drop of the fibers without any loading process were recorded as 41% and 43 Pa, for the corona applied fibers as 45% and 45 Pa, and for the fibers obtained by electroblowing 85% and 160 Pa. In this case, it is observed that the solution blown mats have approximately 10% efficiency coming from electrostatic capture mechanism. Electro blown mats also showed 10% efficiency from electrostatic capture. On the other hand, the electrostatic capture mechanism in the corona charged mats had 20% efficiency. In periodic measurements, at the end of 17 days, the efficiency of nanofiber webs produced by solution blowing decreased by 2%, the efficiency of corona treated fibers by 8%, and the efficiency of nanofiber webs obtained by electroblowing decreased by 15%. The decreasing rate of filter efficiency in the electro blown mats is seen as higher compared to other samples.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

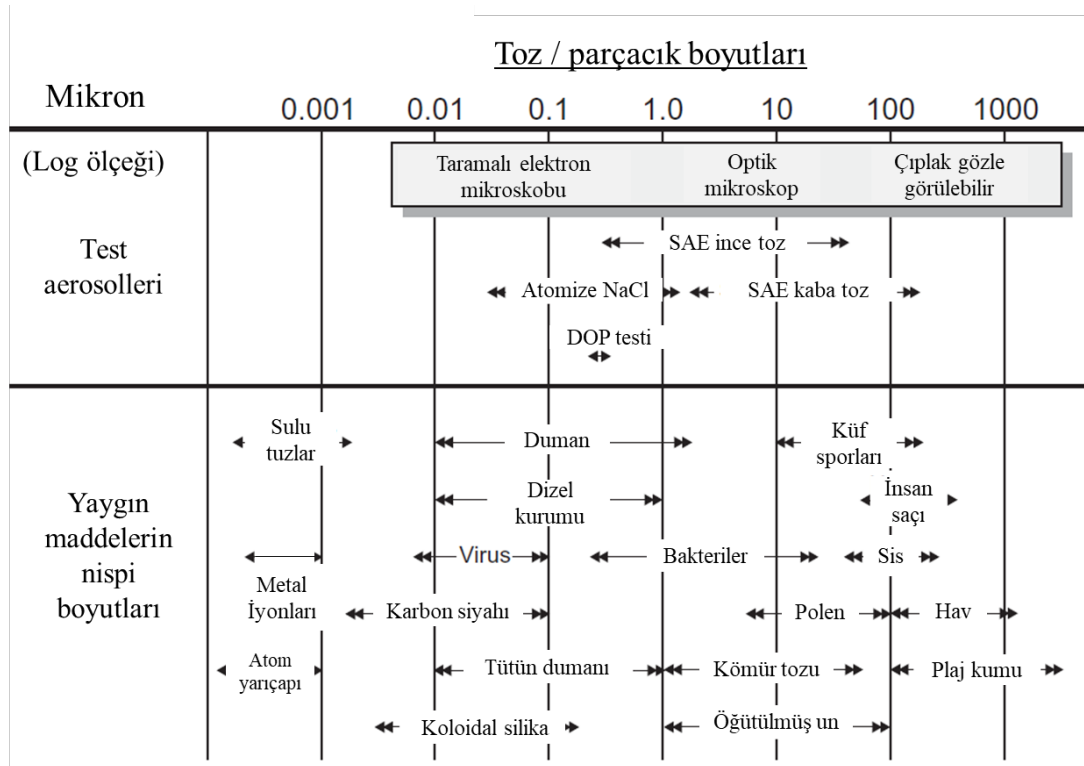
Bu tezin amacı, elektret filtrelerde kullanılmak üzere nanolifli yapıların geliştirilmesi ve hava filtreleme performanslarının incelenmesidir. Sahip olduğu kristal özellikleri, kimyasal dayanımı, elektriksel özellikleri ile poliviniliden florür (PVDF), elektret filtre matlarının üretilmesinde çokça tercih edildiğinden çalışmalarda ana ham madde olarak seçilmiştir. Nanolif üretimi için üretkenliği yüksek bir yöntem olan çözeltiden üfleme sistemi tercih edilmiştir. Bu sistem ile elde edilen nanoliflere elektrostatik yakalama performansı kazandırmak amacıyla korona deşarj uygulaması yapılmıştır. Elektrostatik yeteneğe sahip nanoliflerin elde edilmesi için bir diğer yaklaşım olarak, nanolif üretimi esnasında elektrik alan uygulaması yapılmıştır. Elektro üfleme olarak adlandırılan bu yöntem ile elde edilen nanolifler ile çözeltiden üfleme ile elde edilip korona uygulamasına tâbi tutulan nanoliflerin hava filtreleme performansı kıyaslanmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Hava kirliliği ve temizleme standartları

Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) verilerine göre, dış hava kirliliğinden kaynaklı kalp krizleri, akciğer kanseri, kronik solunum hastalıkları nedeniyle her yıl ortalama 4,2 milyon insan hayatını kaybetmektedir. İç mekân hava kirliliği ise yılda ortalama 3,8 milyon zamansız ölüme sebebiyet vermektedir. DSÖ, dünya nüfusunun %91'inin hava kalitesi seviyesinin belirlenen sınırın çok altında kalan bölgelerde yaşadığını da belirtmiştir. Söz konusu kirliliğin kaynakları olarak yangınlar, endüstriyel ve tarımsal atıklar, egzoz dumanı, uçucu organik bileşenler gibi faktörler gösterilmiştir [1]. Havadaki kirleticiler ve boyutları Şekil 1.1'de verilmiştir. Şekilde kirletici parçacıklar virüs, bakteri gibi mikroorganizmalar ile metal iyonları, duman ve yakıt gazları, ince/kalın tozlar gibi maddelerden meydana gelmekte olup parçacık çaplarına göre sınıflandırılmaktadır [2]. Çapları 10 μm 'nin altında kalan parçacıklar PM₁₀ olarak adlandırılmaktadır. NzihoDumau tarafından, 2,5 μm 'den 10 μm 'ye kadar olan

parçacıklar, kum taneleri, lifler, mantar sporları gibi “iri/kaba” olarak tabir edilen parçacıkları içerdiği için “kaba fraksiyon (coarse fraction)” olarak tanımlanmıştır [3]. Solunabilir parçacıklar olduklarından solunum sistemine girerek insan sağlığını tehlikeye atmaktadır. Çapları $2,5\ \mu\text{m}$ ’nin altında olan, organik madde, sülfat, nitrit gibi parçacıklar ise $\text{PM}_{2.5}$ olarak adlandırılmış ve, yine Nzihou tarafından, “ince fraksiyon” diye tanımlanmıştır. Bunlara ek olarak, $\text{PM}_{0.1}$ olarak adlandırılan ve çapları $0,1\ \mu\text{m}$ ’nin altına düştüğünden “ultrince” olarak tanımlanan parçacıklar da bulunmaktadır. İnce ve ultrince grubundaki yapılar, akciğerlerde gaz alışveriş bölgelerine sızıp kana karışabildiğinden, buradan da diğer doku ve organlara nüfuz edebildiğinden ölümcül olarak nitelenmiştir [1], [3], [4].



Şekil 1.1 : Havada yaygın bulunan kirleticiler ve bu kirleticilerin boyutları (Referans [2]'den uyarlanmıştır).

Solunabilir havanın bahsi geçen kirleticilerden arındırılması için çeşitli hava filtreleme teknikleri geliştirilmiştir. Hutten'e göre filtre, en basit şekliyle, ortamdaki ortama geçiş yapan bir akışkanın içeriğindeki yabancı maddeleri yakalamak amacıyla bu ortamların arasına yerleştirilen gözenekli yapı olarak tanımlanmıştır. Bu yapılar, kağıt, membran, dokunmuş veya dokusuz kumaşlar, karmaşık hibrit malzemeler olabilmektedir [2]. Filtrelerin havayı temizleme performansı çeşitli standartlara göre belirlenmiştir.

1.2.1.1 EN ISO 16890:2016 genel havalandırma filtreleri

Genel havalandırma sistemlerinde kullanılan filtrelerin parçacık yakalama performansı, Uluslararası Standartlar Organizasyonu (*International Standards Organization, ISO*) tarafından hazırlanan 16890 numaralı standartta tanımlanmış yönteme göre belirlenmektedir [5]. Söz konusu standartta, filtrelerin hava temizleme performansı, parçacıkların boyutlarına göre, akış içerisinde parçacık yakalama yeteneği ve hava akışına olan direncine göre değerlendirilmektedir. Standartta, Çizelge 1.1’de gösterildiği gibi, parçacık boyutuna göre üç verim sınıfı belirlenmiştir. ePM_x isimlendirmesi, 0,3 μm ile x μm aralığındaki boyutlara sahip parçacıkların yakalanma verimini ifade etmektedir. Bu durumda ePM_{10} , $ePM_{2.5}$ ve ePM_1 çizelgede gösterildikleri gibi sırasıyla 0,3 ile 10 μm , 0,3 ile 2,5 μm ve 0,3 ile 1 μm boyut aralığındaki parçacıkların yakalanma verimini ifade etmektedir [5].

Çizelge 1.1 : EN ISO 16890 standardında belirlenen parçacık boyutu aralıkları.

Verim	Parçacık boyutu aralığı, μm
ePM_{10}	$0,3 \leq x \leq 10$
$ePM_{2.5}$	$0,3 \leq x \leq 2,5$
ePM_1	$0,3 \leq x \leq 1$

Test içeriğinde, Çizelge 1.1’de geçen boyutlarda sıvı aerosol (dietil hekzil sebakat, DEHS), katı parçacıklara sahip potasyum klorür (KCl) çözeltisi veya standardize edilmiş sentetik toz, filtre numunesi üzerine 0,944 m³/s hacimsel debide ve 2,54 m/s akış hızında püskürtülür. Numunenin sahip olduğu parçacık geçirme oranı (G), numune giriş ve çıkış akışlarının bulunduğu bölgelere yerleştirilen parçacık sayıcılar tarafından elde edilen verilere göre, denklem 1.1’deki gibi, çıkış akışındaki parçacık sayısının giriş akışındaki parçacık sayısına oranı olarak belirlenmiştir [5].

$$G = \frac{\text{Çıkış akışındaki parçacık sayısı}}{\text{Giriş akışındaki parçacık sayısı}} \quad (1.1)$$

Geçirgenlik hesaplandıktan sonra, her bir parçacık boyutu (ps) için filtre verimliliği (E_{ps}), denklem 1.2’ye göre belirlenir [5].

$$E_{ps} = (1 - G) \times 100 \quad (1.2)$$

Numunelerin performans sınıflandırması, ölçülen verimlilik değerleri temel alınarak Çizelge 1.2’deki gibi belirlenmiştir. Test edilen filtrenin PM_{10} grubundaki parçacıkları yakalama verimi %50’den düşük olduğunda, standarda göre kaba (course) filtre olarak

adlandırılmıştır. Verimin PM_{10} parçacıklar için %50'ye eşit veya %50'den yüksek olması durumunda, filtreler ISO ePM_{10} sınıfı, $PM_{2.5}$ ve PM_1 için ise en düşük (min) filtre veriminde bu koşulun sağlandığı filtreler, sırasıyla ISO $ePM_{2.5}$ ve ISO ePM_1 sınıfına dahil edilmiştir. Standartta, ana sınıfları bu şekilde belirtilen numunelerin, isimlendirmelerinin ise ölçülen verime göre yapıldığı bildirilmiştir. Ölçüm sonucunda bulunan verim değeri, %5'in katı olan bir alt değere yuvarlanarak yazılır. Örneğin, $PM_{2.5}$ parçacıklar için %82 verim alınan bir numune, ISO 16890 standardına göre, "ISO $ePM_{2.5}$ %80" tipi bir filtredir. Verimi %95'ten yüksek olan numunelerin ise ISO ePM_x yazıldıktan sonra $>\%95$ olarak ifade edildiği de belirtilmiştir [5].

Çizelge 1.2 : EN ISO 16890'a göre filtrelerin sınıflandırılması.

Sınıf adı	Gereklilik			Sınıf raporlama değeri
	$ePM_{1,min}$	$ePM_{2.5,min}$	ePM_{10}	
ISO Coarse	—	—	$<\%50$	Başlangıç verimi
ISO ePM_{10}	—	—	≥ 50	ePM_{10}
ISO $ePM_{2.5}$	—	$\geq \%50$	—	$ePM_{2.5}$
ISO ePM_1	$\geq \%50$	—	—	ePM_1

Standartta sıvı ve katı aerosol testi ISO ePM_x sınıflarındaki filtrelere uygulanıp toz yüklemesi testi isteğe bağlı olarak bırakılmıştır. Öte yandan, "ISO Course" sınıfında yer alan kaba filtreler içinse ePM_x ölçümleri isteğe bağlı bırakılır iken, performansının çizelgede yer alan "Başlangıç verimi" ve sentetik toz yüklemesi üzerinden belirleneceği bildirilmiştir [5].

Toz yüklemesi testinde, performans ölçümü yapılacak olan numune tartılarak ilk ağırlığı not edilir. Takip eden zamanda, numune üzerine belirli aralıklarda 140 ± 14 mg/m³ konsantrasyonla toz beslemesi yapılır. Bu esnada giriş ve çıkış akışı arasındaki basınç düşüşü ölçülür. Basınç düşüşü 10 Pa'a ulaştığında ve 30 g toz yüklemesi yapıldığında elde edilen performans değeri, "başlangıç" olarak not edilir. Daha sonra aralıklı olarak numune üzerindeki toz miktarı ve basınç farkı kaydedilerek test tekrarlanır. PM_{10} verimi $<\%50$ olan filtrelerde basınç düşüşü 200 Pa, $\geq \%50$ 'de 300 Pa oluncaya kadar toz yüklemeleri devam eder [5].

Toz yüklemesi testinde, filtre performansı "yakalama (arrestance)" olarak adlandırılan kavram üzerinden ifade edilir. Yakalama formülü, denklem 1.3'te verilmiştir. Denklemde A_j , ölçülen zamandaki yüzde cinsinden yakalamayı; m_j , ölçülen zamanda filtreden geçmiş olan toz kütlesini, M_j ise yüklenmiş toplam toz kütlesini ifade

etmektedir. Test başladığında hesaplanan en yüksek yakalamanın %75'inden daha düşük değer alındığında test durdurulur. Bu durumda bir önceki paragrafta bahsedilen basınç farkı sınırına ulaşılması beklenmez [5].

$$A_j = \left(1 - \frac{m_j}{M_j}\right) 100\% \quad (1.3)$$

Aralıklı en az 5 test yapıldıktan sonra, tüm filtrenin toplam yakalama performansı, denklem 1.4'e göre hesaplanır. Denklemde A_m toplam yakalamayı, M toplam yüklenen toz kütlelerini ($M=M_1+M_2+\dots+M_n$), $M_1, M_2, \dots M_n$ ise her bir adımda yüklenen toz kütlelerini ifade etmektedir.

$$A_m = \left(\frac{1}{M}\right) \times [M_1 \times A_1 + M_2 \times A_2 + \dots + M_n \times A_n] \quad (1.4)$$

EN ISO 16890 standardı, en verimli olarak sınıflandırdığı filtre malzemeleri için alt sınırı %95 olarak belirlemiştir. Ancak temiz odalar, ameliyathaneler gibi daha hassas filtre gerektiren ortamlarda kullanılmaya yönelik, verimi en az %99 olması gereken filtreler ihtiyacı duyulmaktadır. Bunun gibi yüksek performans filtre malzemelerinin sınıflandırması ve test edilme yöntemleri, ISO 1822 ile şekillendirilmiş, daha sonra bu standardın yerini ISO 29463 almıştır.

1.2.1.2 EN ISO 29463:2017 standardı: havadaki parçacıkların giderilmesi için yüksek verimli filtreler ve filtre ortamı

Standart kapsamında, yüksek verimli filtreler E, H ve U olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. E grubu EPA (efficient particulate air filter) olarak adlandırılan “etkin parçacık yakalayıcı” olarak tanımlanmış filtreleri, H grubu “yüksek etkin parçacık yakalayıcı” olarak tanımlanan HEPA (high-efficiency particulate air filter) filtreleri, U grubu ise “ultra düşük geçirgenlikteki hava filtreleri” olarak tanımlanan ULPA (ultra-low penetration air filter) filtreleri içermektedir. Her bir gruptaki filtrelerin verim değerleri Çizelge 1.3'teki gibi belirlenmiştir [6].

Çizelge 1.3 : ISO 29463 standardında yer alan filtre sınıfları.

Filtre sınıfı ve grubu	Genel değer		Yerel değer	
	Verim (%)	Geçirgenlik (%)	Verim (%)	Geçirgenlik (%)
ISO 15 E	≥95	≤5	-	-
ISO 20 E	≥99	≤1	-	-
ISO 25 E	≥99,5	≤0,5	-	-
ISO 30 E	≥99,90	≤0,1	-	-
ISO 35 H	≥99,95	≤0,05	≥99,75	≤0,25

Çizelge 1.3 (devam) : ISO 29463 standardında yer alan filtre sınıfları.

Filtre sınıfı ve grubu	Genel değer		Yerel değer	
	Verim (%)	Geçirgenlik (%)	Verim (%)	Geçirgenlik (%)
ISO 40 H	≥99,99	≤0,01	≥99,95	≤0,05
ISO 45 H	≥99,995	≤0,005	≥99,975	≤0,025
ISO 50 H	≥99,999	≤0,001	≥99,995	≤0,005
ISO 55 U	≥99,9995	≤0,0005	≥99,9975	≤0,0025
ISO 60 U	≥99,9999	≤0,0001	≥99,9995	≤0,0005
ISO 65 U	≥99,99995	≤0,00005	≥99,99975	≤0,00025
ISO 70 U	≥99,99999	≤0,00001	≥99,9999	≤0,0001
ISO 75 U	≥99,999995	≤0,000005	≥99,9999	≤0,0001

Çizelge 1.3'te yer alan “genel değer”, tüm malzeme için ortalama değerleri ifade ederken “yerel değer” ifadesi, filtre malzemesi üzerindeki belirli bölgelerin ölçümünü kapsamaktadır. Geçirgenlik (G) hesabı denklem 1.5'te görüldüğü gibi giriş ve çıkış akışındaki parçacık konsantrasyonlarına (sırayla $C_{N,u}$, $C_{N,d}$) bağlıdır. Çıkış parçacık konsantrasyonunun ($C_{N,d}$) hesaplanmasında, çıkış akışındaki hacimsel debide ($V_{s,d}$), akış süresince (t_d) geçmiş olan parçacık sayısı (N_d) kullanılır (denklem 1.6). Giriş parçacık konsantrasyonu ($C_{N,u}$) da giriş akışındaki hacimsel debi ($V_{s,u}$), akış süresi (t_u) ve parçacık sayısı (N_u) ile hesaplanır (denklem 1.7). Burada çıkış akışından farklı olarak “seyreltme faktörü (k_D)” de hesaba katılır. Seyreltme faktörü, giriş parçacıkları belirlenirken, belirli sayıda parçacık yoğunluğunu sabitleyebilmek ve çok büyük parçacıkların fazladan sayılmasını engellemek amacıyla uygulanan seyreltme işleminde çıkarılan parçacık oranına göre belirlenir. Bulunan geçirgenlik değeri kullanılarak verim (E) denklem 1.8'e göre hesaplanır [6].

$$G = \frac{C_{N,d}}{C_{N,u}} \quad (1.5)$$

$$C_{N,d} = \frac{N_d}{\dot{V}_{s,d} \cdot t_d} \quad (1.6)$$

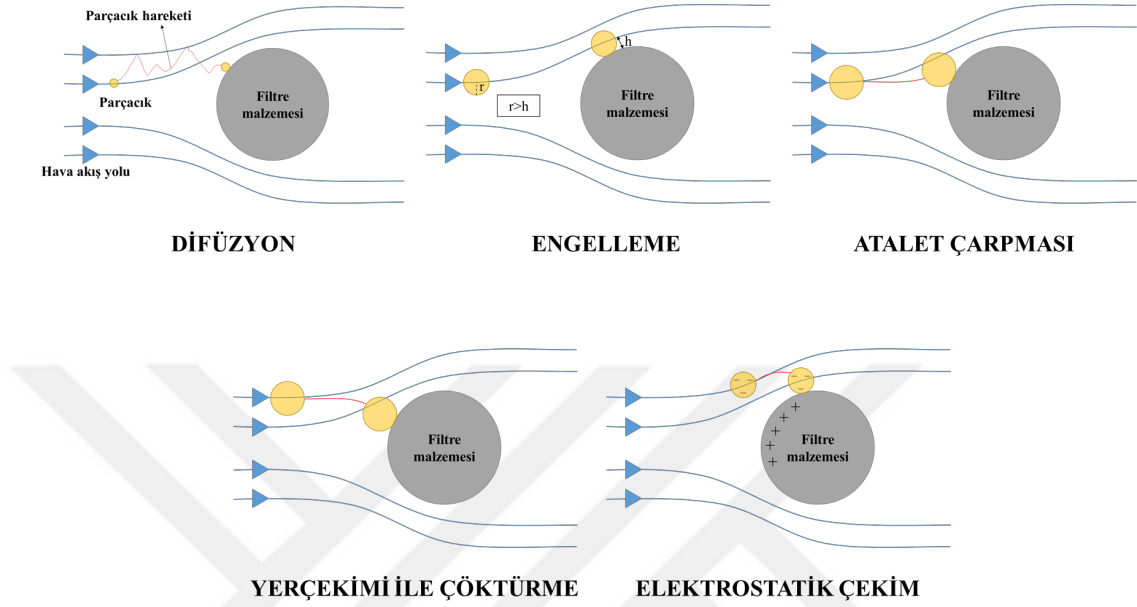
$$C_{N,u} = \frac{k_D \cdot N_u}{\dot{V}_{s,u} \cdot t_u} \quad (1.7)$$

$$E = 1 - G \quad (1.8)$$

Performans sınırları standartlar ile belirlenen filtre malzemelerinde, parçacıkların yakalanması, bazı teorilere ve mekanizmalara bağlıdır. Söz konusu mekanizmalar, filtre içerisindeki boşluklarda parçacıkların maruz kaldığı akış rejimlerine, filtrenin boşluk yapısına, yüzey özelliklerine, sahip olduğu katı madde miktarına göre değişiklik göstermektedir.

1.2.2 Parçacık yakalama teorisi

Filtre malzemelerinin parçacıkları yakalaması, parçacıkların bu yapılarda yer alan katı maddeye tutunması ile mümkündür. Söz konusu tutunmanın Şekil 1.2’de verilen beş mekanizma tarafından sağlandığı belirtilmiştir [7].



Şekil 1.2 : Filtre malzemelerinde parçacık yakalama mekanizmaları.

Difüzyon ile yakalama, havadaki parçacıkların, hava molekülleri ile çarpışması sonucu rastgele yaptıkları Brownian hareketinin etkisiyle filtre malzemesine tutunmasıdır, Brownian difüzyonu da denmektedir. Çok küçük çaplı parçacıkların yakalanmasında etkilidir [7]–[9].

Engelleme mekanizmasında, parçacıkların lif yüzeyine kendi yarıçaplarından (r) daha yakın bir mesafede (h) olan bir hava akış yolunu takip ederken filtre malzemesine takılması söz konusudur. Mikronaltı parçacıkların yakalanmasında etkilidir. Parçacık çapının lif çapına oranına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Engellemenin baskın olduğu durumda, parçacıkların akış içerisinde mükemmel hareket ettiği kabul edilir [7], [8].

Atalet arpması, filtre malzemesi etrafında ani bir akış değışikliği olması durumunda, düzenli akış yolunu takip eden parçacıkların eylemsizlik etkisiyle filtre malzemesine tutunmasına sebep olan mekanizmadır [7]. Engellemeye kıyasla daha büyük parçacıkları etkiler [8]. Yerçekimi ile çöktürme ise akış yolunu takip eden parçacıkların yerçekiminin etkisiyle akıştan çıkıp filtre malzemesine düşmesiyle

gerçekleşen yakalama mekanizmasıdır. Düşük akış hızında hareket etmekte olan büyük boyutlu parçacıklar için geçerlidir [7].

Elektrostatik çekim mekanizması, parçacıkların ve/veya filtre malzemesinin elektriksel yüklü olduğu durumlarda, parçacıkların elektrik alan içerisinde filtreye doğru yönelip tutunması elektrostatik çekim etkisiyle gerçekleşir [7].

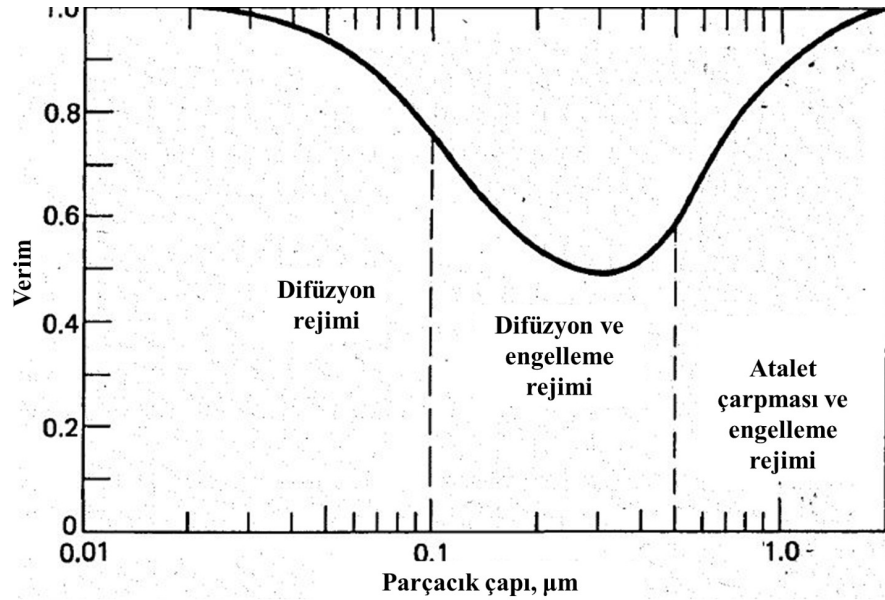
Parçacıkların yakalanması akış içerisindeki hareketlerine, bu hareketleri de oluşan akış rejimine bağlıdır. Parçacık etrafındaki akış rejiminin tanımlanmasında parçacık Reynolds sayısı (Re_p) kullanılmaktadır. Denklem 1.9’da parçacık Reynolds sayısının akışkan gazın yoğunluğuna (ρ_g), parçacık çapına (d_p), parçacık hızı ve akış hızı farkına ($|u-v|$) ve akışkan viskozitesine (μ) bağlı olduğu görülmektedir [7].

$$Re_p = \frac{\rho_g d_p |u - v|}{\mu} \quad (1.9)$$

$Re_p < 1$ olması durumunda, Stokes rejimi geçerli olup parçacık etrafındaki akış laminar kabul edilir. Bu rejimde sürüklenme kuvveti atalet kuvvetine baskın olduğundan parçacıklar hava akış yolunu herhangi bir sapma olmadan takip edebilmektedir. $1 < Re_p < 5$ olduğunda geçiş rejimi söz konusudur. Bu rejimde parçacık etrafındaki akış türbülanslı olmaya başlar ve hem atalet hem de sürüklenme kuvvetleri etkilidir. $5 < Re_p < 1000$ olması halinde türbülans rejiminden bahsedilir. Bu durumda parçacık etrafındaki akış türbülanslı kabul edilir ve sayı yükseldikçe sürüklenme kuvveti düşer. $Re_p > 1000$ olduğunda ise Newton rejimi söz konusudur. Bu rejimde parçacık etrafındaki akış yüksek türbülans gösterir ve sürüklenme kuvvetinin sabitlenip atalet kuvvetinin baskın olduğu kabul edilir [7].

Kullanılan filtre malzemelerinin özelliklerine göre, parçacıkların yakalanmasında yukarıdaki mekanizmaların birkaçı aynı anda etkili olabilmektedir. Küçük çaplı parçacıklar Brown difüzyonu etkisiyle yakalanırken parçacık çapı büyüdükçe sırayla engelleme ve atalet çarpması mekanizmaları etkili olabilmektedir. Lee ve Liu [10], parçacık çapına göre etkili olan mekanizmalar ile ilgili Şekil 1.3’teki grafiğin geçerli olduğunu belirtmiştir. Grafiğe göre, 20 nm’den düşük parçacıklarda difüzyon ile parçacık yakalama mekanizması, %100’e yakın verim ile etkilidir. Parçacıkların çapı 100 nm’ye yaklaştıkça difüzyon etkisinden kaynaklı olan verim düşmektedir. 100 – 500 nm aralığındaki parçacıklarda difüzyon ve engelleme mekanizmalarının birlikte etkili olduğu öne sürülmüştür. Grafikteki çukur noktası, en çok geçirilen parçacık

boyutunu temsil etmekte olup 300 – 400 nm aralığına denk gelmektedir. Bu aralıkta, filtre verimi de en düşük değerini alır. 500 nm'nin üstündeki parçacıklar için engelleme ile birlikte atalet çarpmasının etkili olduğu görülmekte ve bu bölgede difüzyon etkisinden söz edilememektedir [10].



Şekil 1.3 : Parçacık çapına göre filtre veriminde etkin mekanizmalar (referans [10]'dan uyarlanmıştır).

En çok geçirilen parçacık boyutu ve bu boyutta elde edilen en düşük filtre verimi, kullanılan filtrenin tipine ve filtre yüzeyindeki akış hızına göre değişkenlik göstermektedir. Lee ve Liu'ya göre, düşük hızlardaki akışlarda genellikle en düşük verime ulaşılan parçacık boyutu 0,3 µm olurken yüksek hızlarda daha küçük parçacıklar buna sebep olmaktadır. Lifli yapıdaki filtrelerde, filtre yüzeyindeki akış hızının yanı sıra, lif çapı ve lif hacim oranının da filtre veriminde etkili olduğu belirtilmiştir [10].

Lifli filtrelerdeki tek lifin parçacık yakalama performansı, bahsi geçen etkin mekanizmalardan her birinin performansının toplamı olarak tanımlanmıştır [11]. denklem 1.10'da görüldüğü gibi, filtre içerisindeki tek lifin verimi (η_s), engelleme (E_R), difüzyon (E_D) ve atalet çarpması (E_I) mekanizmalarından kaynaklanan parçacık yakalama performansının toplamıdır [11].

$$\eta_s = E_D + E_R + E_I \quad (1.10)$$

Difüzyon ile parçacık yakalama performansı (E_D), denklem 1.11'deki gibi formülize edilmiştir. Formülde parçacığın lif yüzeyine tutunması, lif hacim oranı (α), Kuwabara aerodinamik faktörü (Ku), Peclet sayısı (Pe) ve lif yüzeyindeki kayma düzeltme faktörüne (c_d) bağlı olarak gösterilmektedir. Lif ve parçacık yüzeyindeki akışları temel alan bir formül oluşturulmuştur [11].

$$E_D = 1,6 \left(\frac{1 - \alpha}{Ku} \right)^{1/3} Pe^{-2/3} c_d \quad (1.11)$$

Lif hacim oranı (α), hesaplama alanındaki katı hacim miktarı olup belirli bölgedeki bir lifin hacminin seçilen bölgenin toplam hacmine oranı olarak tanımlanmıştır (denklem 1.12). Formülde d_f lif çapını, H ise seçilen bölgenin uzunluğunu ifade etmektedir [11]. Hem pay, hem de paydada hacim hesabı için gereken üçüncü uzunluk lifin uzunluğuna karşılık geldiği için birbirini götürüleceğinden formüle dahil edilmemiştir.

$$\alpha = \frac{\pi d_f^2}{4H^2} \quad (1.12)$$

Kuwabara aerodinamik faktörü, tek lif etrafındaki ona paralel diğer lifler ile arasında yer alan boşluktaki akışkanın hücresel akış modelinden yola çıkılarak belirlenen akış faktörüdür. Seçilen bölgedeki lifin hacimsel oranına (α) bağlıdır (denklem 1.13) [11], [12].

$$Ku = -\ln \alpha + 2\alpha - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{3}{2} \quad (1.13)$$

Lif hacminden arta kalan akış bölgesindeki parçacığın geçişinin taşınım mı yoksa difüzyon mu olacağını belirleyen Peclet sayısı (Pe) da, denklem 1.9'da işleme dahil edilmiştir. Bu sayı, denklem 1.14'te gösterildiği gibi, lif yüzeyindeki hava akış hızı ile difüzyon katsayısına bağlıdır. Burada v hava akış hızını, d_f lif çapını, D ise difüzyon katsayısını göstermektedir [11], [13]. Peclet sayısı 1'in çok altında bir değer aldığında, parçacığın difüzyon ile 1'in çok üstünde değer aldığında ise taşınım ile hareket ettiği belirtilmiştir [14].

$$Pe = \frac{v d_f}{D} \quad (1.14)$$

Peclet sayısında yer alan difüzyon katsayısı, parçacığın sahip olduğu enerji ve akışkanın viskozitesine göre belirlenmiştir. Denklem 1.15'te yer alan Boltzmann sabiti (σ), parçacıkların rastgele termal hareketleri ile açığa çıkan enerjiyi gösteren, gaz

sabitinin Avogadro sayısına bölümünden elde edilen sabit sayıdır ($\sigma=1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$) [15]. c_c , parçacık yüzeyindeki aerodinamik kaymaya karşılık Cunningham kayma düzeltme faktörünü, T akışkanın termodinamik sıcaklığını, μ akışkan viskozitesini ve d_p parçacık çapını ifade etmektedir [11].

$$D = \frac{\sigma c_c T}{3\pi\mu d_p} \quad (1.15)$$

Bir akışkanın bulunduğu ortamın sürekli ortam olup olmadığı ve belirlenen bir sınır yüzey ile kayma akışı oluşturup oluşturumamasını sayısal olarak belirlemek üzere birimsiz Knudsen sayısı tanımlanmıştır. Knudsen sayısı, akışkan moleküllerinin ortalama serbest yolunun (λ) belirlenen bir karakteristik uzunluğa oranıdır. Seçilen karakteristik uzunluğun ortalama serbest yola eşit olması durumunda, yani $\text{Kn}=1$ olduğunda, akışkanın sürekli ortam olarak kabul edilemeyeceği belirtilmiştir. Ortalama serbest yolun sınır yüzeyine kıyasla çok çok küçük olması durumunda, yani $\text{Kn}<0,001$ olduğunda, yüzeyle temas eden akışkanın hareket etmediği kabul edilmiş ve bu durum “kayma olmayan sınır koşulu” olarak tanımlanmıştır. Karakteristik uzunluk ortalama serbest yola yaklaştığında ise sınır yüzeyindeki akışkanın hareketlenmeye başladığı “kayma sınır koşulu” söz konusu olup burada Knudsen sayısı değer aralığı $0,001<\text{Kn}<0,1$ olarak belirlenmiştir. Knudsen sayısının $0,1$ ’den büyük olması durumunda da sürekli ortam kabulü söz konusu değildir [13], [16].

Parçacık yüzeyinde meydana gelen kayma akışının düzeltme faktörü (c_c), parçacık Knudsen sayısına (Kn_p) bağlı bir formül ile tanımlanmıştır (denklem 1.16). Parçacık Knudsen sayısı için, karakteristik uzunluk olarak parçacık çapı (d_p) seçilmiştir (denklem 1.17) [11].

$$c_c = 1 + \text{Kn}_p \left[1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1}{\text{Kn}_p}\right) \right] \quad (1.16)$$

$$\text{Kn}_p = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (1.17)$$

Lif yüzeyinde meydana gelen kayma akışının düzeltme faktöründe ise, lif Knudsen sayısına (Kn_f) ek olarak, lifin akış uzayında kapladığı hacim de hesaba katılmış, bu nedenle lif hacim oranı (α), Peclet sayısı (Pe) ve Kuwabara aerodinamik faktörü (Ku) de dahil edilmiştir (denklem 1.18). Lif Knudsen sayısı için, karakteristik uzunluk olarak lif çapı (d_f) seçilmiştir (denklem 1.19) [11].

$$c_d = 1 + 0,388Kn_f \left(\frac{(1 - \alpha)Pe}{Ku} \right)^{1/3} \quad (1.18)$$

$$Kn_f = \frac{2\lambda}{d_f} \quad (1.19)$$

Engelleme mekanizması ile parçacık yakalamada tek lif verimi (E_R), lif hacim oranı (α) ve Kuwabara aerodinamik faktörünün (Ku) yanı sıra parçacık çapının (d_p) lif çapına (d_f) oranına (R) da bağlıdır (denklem 1.20, denklem 1.21). Ayrıca yine lif Knudsen sayısına (Kn_f) bağlı olan bir kayma akışı düzeltme faktörü (c_r) bulunmaktadır (denklem 1.22) [11].

$$E_R = 0,6 \left(\frac{1 - \alpha}{Ku} \right) \frac{R^2}{(1 - R)} c_r \quad (1.20)$$

$$R = \frac{d_p}{d_f} \quad (1.21)$$

$$c_r = 1 + \frac{1,996Kn_f}{R} \quad (1.22)$$

Atalet çarpması ile parçacık yakalama verimi (E_I), parçacıkların hava akış çizgisinden sapmasını belirleyen Stokes sayısına (St) bağlı olarak verilmiştir (denklem 1.23) [11]. Stokes sayısı, 1'den çok küçük bir değer aldığında parçacıkların hava akış çizgisini iyi bir şekilde takip edebildiği, 1'den çok büyük değer aldığında ise parçacıkların hava akış çizgisinin kıvrıldığı bölgelerde bu çizgiden saparak düz bir yol takip ettiği belirtilmiştir [12].

$$E_I = \frac{St^3}{St^3 + 0,77St^2 + 0,22} \quad (1.23)$$

Stokes sayısı, ortam içerisinde parçacığın tepki süresinin akışkanın karakteristik zamanına oranı olarak tanımlanmış, lifli filtreler için denklem 1.24'deki gibi formülize edilmiştir. Formülde, ρ_p parçacık yoğunluğunu, d_p parçacık çapını, c_c parçacık üzerindeki kayma düzeltme faktörünü, v akış hızını, μ akışkan viskozitesini, d_f ise lif çapını ifade etmektedir [11], [17].

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 c_c v}{18\mu d_f} \quad (1.24)$$

Toplam filtre veriminde yerçekimsel çökme mekanizması, yukarıda bahsi geçen üç mekanizmaya kıyasla çok düşük etkiye sahip olduğu için ihmal edilebilir olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, liflerde ve/veya parçacıklarda elektriksel yük olduğu durumda,

elektrostatik yakalama verimi de eklenir. Bu verimin, lifin, parçacığın veya her ikisinin de yüklü olması, parçacıkların ve/veya liflerin sahip olduğu elektriksel yükün homojen olup olmaması, liflerin arasındaki mesafe, filtrenin yerleştirildiği bölgede harici elektrik alan varlığı gibi faktörlerden etkilendiği belirtilmiştir [12]. Ancak gerek parçacık gerekse filtre üzerindeki yükün doğru bir şekilde ölçümünün zor olması nedeniyle elektrostatik çekim ile yakalama da ihmal edilebilir olarak kabul edilmiştir [7].

Filtre performansında parçacık yakalama veriminin yanı sıra, giriş ve çıkış bölgeleri arasındaki basınç farkı da önemli bir faktördür. Basınç farkının yüksek olmasının, filtrelerin kullanıldığı havalandırma sistemlerinde enerji kaybının da yüksek olmasına yol açtığı bildirilmiştir. Akış içerisine yerleştirilen filtre malzemesinin sebep olacağı basınç farkı, teorik olarak havanın lif yüzeyine uyguladığı sürüklenme kuvvetine (drag force) göre formülize edilmiştir (denklem 1.25) [11].

$$f(\alpha) = \Delta P \frac{d_f^2}{4\mu v Th} \quad (1.25)$$

Denklemde $f(\alpha)$ sürüklenme kuvvetini, ΔP basınç farkını, Th ise filtre kalınlığını ifade etmektedir. Kuwabara akış bölgesine göre ise $f(\alpha)$, lif hacim oranının Kuwabara akış faktörüne oranı olarak tanımlanmıştır (denklem 1.26) [11].

$$f(\alpha) = \frac{8\alpha}{Ku} \quad (1.26)$$

Her iki formül birbirine eşitlendiğinde basınç farkı formülü denklem 1.27'deki gibi olmuştur. Bu durumda basınç farkının, lif hacim oranı (α), akışkan viskozitesi (μ), filtre yüzeyindeki akış hızı (v) ve filtre kalınlığı (Th) ile doğru; lif çapı (d_f) ve Kuwabara akış faktörü (Ku) ile ters orantılı olduğu görülmektedir.

$$\Delta P = \frac{32\alpha\mu v Th}{Ku d_f^2} \quad (1.27)$$

Filtrelerin parçacık yakalama verimi ve basınç farkı arasındaki ilişki “kalite faktörü” olarak tanımlanmıştır. Kalite faktörü (QF), bir filtre malzemesinde parçacık yakalama veriminin (E) basınç farkına (ΔP) oranıdır (denklem 1.28). Denklemde görüldüğü gibi, filtre kalitesi verim ile doğru, basınç farkı ile ters orantılıdır [18].

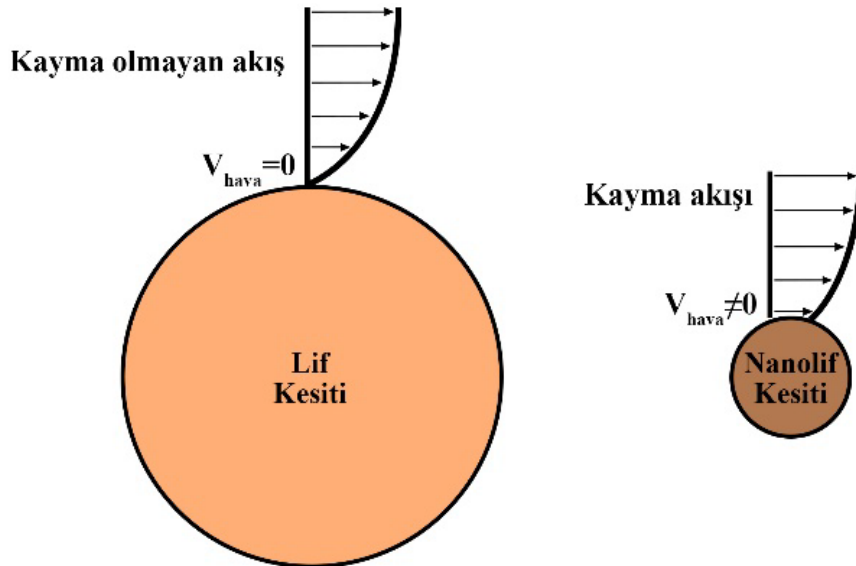
$$QF = \frac{-\ln(1 - E)}{\Delta P} \quad (1.28)$$

Verilen teorik formüller göz önünde bulundurulduğunda, parçacıkların filtre malzemesindeki lif yüzeyine tutunmasının akış rejimi, parçacık ve lif çapı, seçilen bölgedeki lif hacim oranı gibi faktörlere bağlı olduğu görülmektedir.

1.2.3 Nanolifli hava filtreleri

Üç boyutlu gözenek yapıları ve kolay üretilebilirlikleri nedeniyle lifli malzemelerin hava filtrelerinde avantajlı kullanımları olduğu belirtilmiştir. Filtrelerin içerisinde gerçekleşen akış modelleri ve Knudsen sayısı yaklaşımlarına bakıldığında, daha düşük lif çapının daha yüksek filtre performansına yol açtığı ön görülmüştür [19]. Ortalama lif çapı 100 nm'nin altında kalan yapılar nanolifli malzemeler olarak tanımlanmıştır [20]–[22]. Bazı kaynaklar, çapları 1 μm 'nin altında olan lifleri de nanolif olarak tanımlamıştır [22]–[24].

Nanolifli yapılar, mikrolifli yapılara kıyasla daha yüksek spesifik yüzey alanına ve ayarlanabilir poroziteye sahip olduğundan parçacıkların tutunması için geniş bir yüzey oluşturmaktadır [25], [26]. Ayrıca, hava moleküllerinin ortalama serbest yolu 66 nm¹ olarak kabul edildiğinde, nanolif çapı ile moleküllerin serbest yolu birbirine yaklaştığından nanolifli yapıların yüzeyinde kayma akışı oluşmasıyla lif yüzeyindeki sürüklenme kuvvetinin azaldığı ve bu durumun filtre veriminin yükselmesine neden olduğu görülmüştür (Şekil 1.4) [25].



Şekil 1.4 : Lif yüzeyindeki akış profilleri (Referans [30]'dan uyarlanmıştır).

¹ İdeal gaz davranışında, gaz moleküllerinin boşluktaki ortalama serbest yolunun (λ) normal şartlarda (1 atmosfer basınç ve oda sıcaklığı) 65 – 68 nm olduğu belirtilmiştir [27]–[29].

Li ve arkadaşları [25] tarafından, Knudsen sayısının belirlediği akış rejimlerine 66 nm’lik bir ortalama serbest yolda karşılık gelen lif çapı aralıkları Çizelge 1.4’teki gibi belirtilmiştir. Tabloya göre, ortalama çapları 132 µm’den daha yüksek olan liflere sahip malzemelerde sürekli ortam akışı görülmekte ve bu durumda gaz moleküllerinin hareketi ihmal edilmektedir. Kayma akışı ise ortalama 528 nm ile 132 µm aralığındaki lif çaplarına sahip malzemelerde oluşmaktadır. Lif çapının 13,2 nm ile 528 nm aralığında bir değer alması durumunda hem kayma akışı hem serbest moleküler akış görüldüğünden bu bölgedeki akış rejimi “geçiş akışı” olarak nitelendirilmiştir. 13,2 nm’den daha düşük lif çaplarında ise artık sürekli ortam söz konusu olmadığından burada serbest moleküler akış görüldüğü, havadaki parçacıkların lif yüzeyine uğrama ihtimalinin düşük olduğu belirtilmiştir [25].

Çizelge 1.4 : 66 nm’lik ortalama serbest yolda Knudsen sayısı sınır değerlerine denk gelen lif çapı ve akış rejimleri [25].

Knudsen sayısı (Kn)	Lif çapı (d_f)	Lif etrafındaki akış rejimleri
$Kn < 0,001$	$d_f > 132 \mu m$	Sürekli ortam akışı
$0,001 < Kn < 0,25$	$528 \text{ nm} < d_f < 132 \mu m$	Kayma akışı
$0,25 < Kn < 10$	$13,2 \text{ nm} < d_f < 528 \text{ nm}$	Geçiş akışı
$Kn > 10$	$d_f < 13,2 \text{ nm}$	Serbest moleküler akış

Gerek sahip oldukları yüzey özellikleri gerekse sağladıkları kayma akışı rejimi nedeniyle nanolifler filtre performansının yükseltilmesi için tercih edilen yapılar olmuştur. Kayma akış rejiminin ayrıca basınç farkını da düşürdüğü belirtilmiştir [31].

Nanolifli malzemelerin üretiminde çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

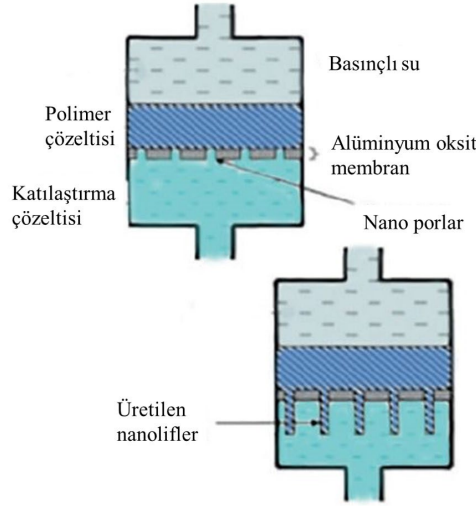
1.2.3.1 Nanolif üretimi

Nanolif üretimi için geliştirilen birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler, polimer eriyiğinden ve/veya çözeltisinden lif elde edilmesine dayanmaktadır. Başlıca nanolif üretim yöntemleri, şablondan sentez (template synthesis), faz ayrışması, lif çekimi (drawing), arayüzey polimerleşmesi, kendiliğinden kurulma (self-assembly), dondurup kurutma, elektroüretim (electrospinning), elektro-üfleme (electroblowing), çözeltiden üfleme (solution blowing), santrifüj eğirme (centrifugal spinning) yöntemleridir.

Şablondan sentez

Metal oksit yapıları nanoporlu membran kullanılarak nanolif sentezlenmesi yöntemidir. Bu yöntemde, membran üzerine yayılmış olan polimer çözeltisi, basınçlı su yardımıyla

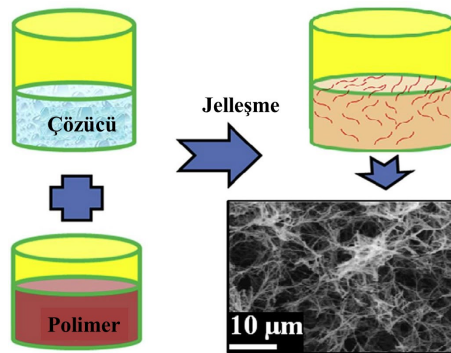
membranın porlarından geçirilerek katılaştırıcı sıvıya ulaştırılmaktadır (Şekil 1.5). Burada nanolif yapısını almaktadır. Söz konusu yöntem, uzun liflerin üretimine elverişli değildir, lif uzunluğu birkaç μm ile sınırlı kalmaktadır. Lif çapları ise, membranın gözenek çapı ile belirlenmektedir [32].



Şekil 1.5 : Şablondan sentez yöntemi (Referans [32]'den uyarlanmıştır).

Faz ayrışması

Bu yöntem, 4 temel adımdan oluşur; (1) polimerin oda sıcaklığı veya daha yüksek sıcaklıkta çözünmesi, (2) çözeltinin jelleşmesi, ki bu adım nanolif morfolojisini (poroziteyi) kontrol etmek için en karmaşık adım olarak yorumlanmıştır. Jelleşme süresi polimer çözeltisinin konsantrasyonuna ve jelleşme sıcaklığına bağlıdır, (3) çözücünün su yardımıyla jelden uzaklaştırılması, (4) dondurma ve vakumlu kurutma. Şekil 1.6'da yöntemin şematik gösterimi ve bu yöntemle elde edilmiş lifli yapı görülmektedir [33].



Şekil 1.6 : Faz ayrışması yöntemi (Referans [33]'ten uyarlanmıştır).

Çözelti konsantrasyonunun artırılmasıyla, porozitenin azaldığı ve lifin mekanik özelliklerinin geliştiği belirtilmiştir. Nanoliflerin mekanik özellikleri, çözelti konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Şimdiye kadar, polilaktik asit (PLA) ve poliglikolid polimerlerinden bu yöntemle nanolif üretilmiştir. Bu yöntemde de uzun ve devamlı lifler üretilmemektedir. Ayrıca, polimerlerin jelleşebilme özelliklerine bağlı olduğundan malzeme seçimi sınırlı kalmaktadır [32]. Bu yöntemde, çapları 100 nm civarında olan lifli yapılar derişimi ağırlıkça %0,1'in altında olan çözeltilerden üretilmektedir [34].

Lif çekimi

Bir polimer çözeltisinden lif çekimi için sivri uçlu bir çubuk veya mikropipetin kullanımına dayalı yöntemdir (Şekil 1.7). Sonrasında, çözücünün buharlaştırılmasıyla, lifin katılaşması gerçekleştirilir. Çözelti damlasına daldırılan mikropipet, 10^{-4} m/s hızında hareket ettirilir. Nanoliflerin teker teker üretilmesine dayalı bir yöntem olduğundan, kullanılabilirliği sınırlıdır. Üretilen liflerin çapları 100 nm'nin üstündedir.



Şekil 1.7 : Lif çekimi yönteminin şematik gösterimi (Referans [32]'den uyarlanmıştır).

Arayüzey polimerizasyonu

Bu yöntemde, birbirine karışmayan iki polimer çözeltisi hazırlanır. Çözeltilerden birinde bulunan monomerin, arayüzeyde diğer çözelti ile tepkime vermesi sonucu, katı bir katman meydana gelir. İnce çubuk yardımıyla bu katmanda oluşan malzeme çekilir ve sarım yapılır. Yöntem, genellikle poliamid liflerin üretiminde uygulanmaktadır [32].

Kendiliğinden kurulma

Belli bir çözücü içerisine eklenen moleküllerin, moleküller arası bağlar aracılığıyla belirli şekilleri alması ve ardından çözücünün uzaklaştırılması ile lifli yapıya getirilmesi işlemidir. 100 nm'den daha düşük çaplı ve uzunluğu birkaç mikrometre

olan nanoliflerin üretimine elverişli bir yöntemdir. Moleküler boyutta gerçekleşmesi, kompleks bir yöntem olması ve lif boyutlarının kontrolünün mümkün olmaması sebebiyle, kullanımı kısıtlıdır [32].

Elektro-üretim

Elektro-üretim tekniğinde, polimer çözeltisinin yüzey geriliminin aşılarak lif halinde çekilmesi temel alınmaktadır. Yüzey gerilimini aşmak için etkin kuvvet olarak yüksek voltajlı elektrik alan uygulaması yapılmaktadır. Bu yöntemde elde edilmesi hedeflenen lifin özellikleri, üç temel kategorideki parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Bahsi geçen üç kategori; çözelti parametreleri, üretim parametreleri ve ortam parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti parametreleri, kullanılan polimerin molekül ağırlığı, çözeltinin konsantrasyonu, viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik ve kullanılan çözücünün özellikleridir. Çözelti parametreleri, birbirinden etkilenen parametreler olarak belirtilmiş ve özellikle molekül ağırlığının viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenliği etkilediği bildirilmiştir [35], [36]. Üretim parametrelerinin içinde ise uygulanan voltaj, düze-toplayıcı mesafesi, toplayıcının şekli ve çözelti besleme hızı sayılmaktadır. Ortamın sıcaklığı ve nemi de kullanılan polimerin özelliklerine göre lif yapısını etkileyen ortam parametreleri olarak belirlenmiştir [35].

Elektro-üretimde üretimin kesintisiz devam etmesi ve elde edilecek olan malzemenin her yerinde aynı özellikleri göstermesi, kullanılan polimerin homojen bir şekilde tamamen çözünmesini gerektirmektedir. Her bir polimer için iyi çözücünün belirlenmesinde Hansen çözünebilirlik parametreleri kullanılmaktadır. Hansen çözünebilirlik parametreleri, hem polimer hem de çözücü için bir mol malzemedeki tüm moleküler etkileşimleri hesaba katarak seçili bir çözücünün seçili bir polimeri ne derece çözebileceğini belirlemektedir. Bu moleküler etkileşimler, Van der Waals (dispersiyon) kuvvetleri, polar etkileşimler (dipol-dipol etkileşimleri) ve hidrojen bağları olarak belirlenmiştir. Hem polimer hem de çözücü içinde bu tip etkileşimlerin sayısal değerleri arasındaki fark ne kadar düşükse o kadar iyi bir çözünmenin gerçekleşeceği belirtilmiştir. Söz konusu fark, “Hansen çözünebilirlik mesafesi” olarak adlandırılmış ve denklem 1.29’daki gibi modellenmiştir. Denklemde R_a çözünebilirlik mesafesini; δ_d , δ_p ve δ_h sırasıyla dispersiyon parametresi, polar parametre ve hidrojen bağlanması parametresini; bu parametrelerde kullanılan 1 ve 2 ise sırasıyla polimer ve çözücüyü ifade etmektedir. Denklemden hesaplanan R_a

mesafesi, daha sonra koordinatları moleküler etkileşimlerin bileşenleri olan bir “Hansen küresi”nin yarıçapı ile oranlanarak “bağlı enerji farkı (BEF)”nın hesaplanmasında kullanılmıştır (denklem 1.30). Seçilen çözücülerin “iyi çözücü” sınıfında yer alması için $BEF \leq 1$ olması gerektiği belirtilmiştir. Bu koşulu sağlayan çözücü koordinatları, Hansen küresinin içinde kalmaktadır [35], [37]–[39].

$$R_a^2 = 4(\delta_{d_2} - \delta_{d_1})^2 + (\delta_{p_2} - \delta_{p_1})^2 + (\delta_{h_2} - \delta_{h_1})^2 \quad (1.29)$$

$$BEF = \frac{R_a}{R_0} \quad (1.30)$$

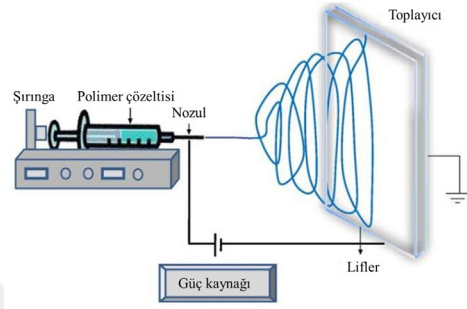
Hazırlanan çözeltinin lif üretimini etkilediği en önemli parametrelerden biri viskozitedir. Kusursuz yapıda liflerin üretimi için gerekli olan çözelti konsantrasyonunun belirlenmesinde etkilidir. Polimer çözeltisinin viskozitesinin önemli ölçüde değiştiği konsantrasyon, “çakışma konsantrasyonu (C^*)” olarak tanımlanmıştır. Bu çakışma konsantrasyonu, polimerin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı, sıcaklık ve çözücü tipine bağlıdır. C^* ’ın değerinin, çeşitli ölçüm yöntemleriyle polimerin zincir boyutlarından belirlenebileceği gibi içsel viskozite (η) üzerinden de tahmin edilebileceği bildirilmiştir ($C^* \approx 1/[\eta]$). Çakışma konsantrasyonu ile çözelti konsantrasyonu (C) kıyaslanarak, lif üretimini etkileyen üç konsantrasyon rejimi belirlenmiştir: seyreltik rejim ($C < C^*$), yarı seyreltik rejim ($C > C^*$), konsantre çözelti rejimi ($C \gg C^*$). Konsantrasyon ile viskozite arasında, denklem 1.31’deki gibi ilişki kurulmuş ve bu ilişki “ölçekleme kuralı” olarak adlandırılmıştır. Formülde η_s çözücü viskozitesi, ν ise Flory üssü olarak tanımlanmış ve teta çözücüler² için 0,5, iyi çözücüler için 0,6 değerini aldığı belirtilmiştir. Elektro-üretim yöntemi ile lif üretimi için yarı seyreltik rejimdeki konsantrasyonların uygun olduğu yorumu yapılmıştır [35].

$$\eta = \eta_s \left(\frac{C}{C^*} \right)^{3/(3\nu-1)} \quad (1.31)$$

Tipik bir elektro-üretim düzeneğinde çözelti besleme pompası, yüksek voltajlı güç kaynağı, iletken düze/nozul ve iletken toplayıcı bulunmaktadır (Şekil 1.8). Güç kaynağı vasıtasıyla yüksek voltajlı elektrik alan oluşturulur. Daha sonra besleme pompası kullanılarak polimer çözeltisinin belirli debide nozula doğru hareket etmesi

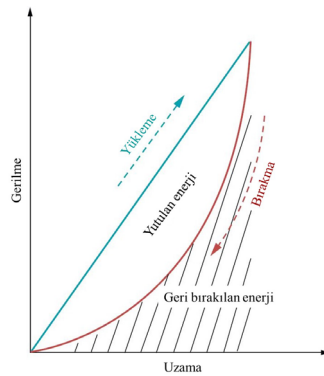
² Teta çözücü: Polimerlerin ideal zincir gibi davrandığının ve çözünmeye çok yakın olduğunun kabul edildiği sıcaklıktaki çözücü [40].

sağlanır. Nozulun ucuna ulaşan çözelti, elektrik alanın etkisiyle yüklenerek sahip olduğu küresel damlacık şeklini kaybedip Taylor konisi olarak adlandırılan konik duruma geçer. Bu durumdayken, sahip olduğu iyonların/yüklerin hareketiyle çözeltinin yüzey gerilimi aşılarak polimer jeti oluşur. Jet hareketi esnasında, nozul ile toplayıcı arasındaki mesafeye bağlı olarak, çözelti içerisindeki çözücü buharlaşır ve kalan polimer lif halinde toplayıcıda birikir [41].



Şekil 1.8 : Elektro-üretim düzeneği (referans [41]'den uyarlanmıştır).

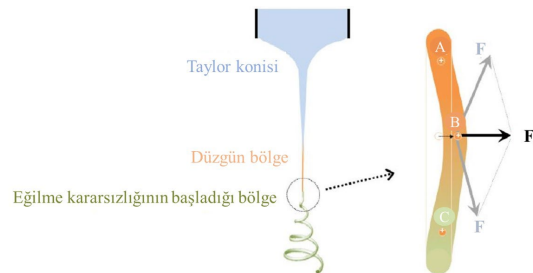
Elektro-üretimde lif çekim jetinin oluşmasında ve uzamasında, viskoelastik kuvvetler, elektriksel kuvvetler ve çözelti yüzey gerilimi etkili olmaktadır. Viskoelastiklik, malzemenin uygulanan gerilim ve bozulmadan kaynaklı olarak hem viskoz hem de elastik karakteristik göstermesidir. Viskoelastik malzemenin deformasyonu esnasında ısı halinde enerji yayılıp sünme veya gecikmeye neden olmaktadır. Bu yayılan enerji viskoz kısım tarafından yutulmakta, esnek kısım tarafından da geri bırakılmaktadır. Bu durumda ortaya Şekil 1.9'daki gibi bir gerilme-uzama grafiği çıkmaktadır. Yükleme-bırakma için çizilen gerilme-uzama grafiğinde, döngünün içinde kalan alan, yutulan enerjiyi, eğrilerin altında kalan taralı alan da geri bırakılan enerjiyi göstermektedir. Yutulan enerji aynı zamanda gecikme olarak da tanımlanmıştır [42].



Şekil 1.9 : Viskoelastik malzemelerin gerilme-uzama grafiği (referans [42]'den uyarlanmıştır).

Çözelti içerisindeki bir molekül ile ona eşit uzaklıktaki komşu moleküller arasında çekme kuvvetleri bulunmaktadır. Söz konusu çekme kuvvetleri, sıvı içerisinde sıfıra eşittir. Sıvı-hava sınırındaki moleküller için bu kuvvetlerde bir dengesizlik oluşmakta ve sıvı molekülleri yüzey alanı/hacim oranını küçültmeye meyilli davranış göstermektedir. Yüzeydeki moleküllerin iç kısımdaki sıvı moleküllerine uyguladığı çekme kuvveti, yüzey moleküllerinin bir arada tutunmasına ve yüzeyde bir gerilim oluşmasına yol açmaktadır. Bu gerilimin zayıf olması durumunda, damla halindeki sıvının parçalanmasının kolay olduğu bildirilmiştir. Elektro-üretim esnasında yüzey geriliminin, jetin uzamasına bir karşıt hareket oluşturduğu belirtilmiştir [42].

Jet oluşumundaki viskoelastik kuvvetlerden kaynaklı olan itme kuvveti ve jetin uzamasına tepki olan yüzey gerilimi, kararsızlık ve jetin spiralleşme hareketine sebep olmaktadır. Elektriksel alan kuvveti ise jetin toplayıcıya doğru hareket etmesini sağlamaktadır. Jet içerisinde, elektrik alan uygulamasıyla kazandırılan her bir yük kendi elektrik alanına sahip olup pozitif ve negatif yüklerde birinden diğerine doğru hareket söz konusudur. Viskoz çözeltinin içindeki bu iyon hareketliliği de jetin spiralleşmesini etkilemektedir. Bahsi geçen spiralleşme, Şekil 1.10'daki gibi gösterilmiştir. Jette, elektriksel çekme kuvvetlerinden (F) kaynaklı olarak mükemmel simetri bozulduğunda bu bozulmanın jete dik bir F_t kuvveti oluşturduğu görülmektedir. Bu kuvvet, viskoelastik yapıdan dolayı ortaya çıkmaktadır. Viskoz kuvvetler bu kuvvet tarafından üretilen harekete karşı direnç oluştururken elastik bileşen de buradan çıkan bozulmayı eski haline getirmeye çalışan bir tepki göstermektedir. Bir noktadan sonra bozulma kuvveti viskoz direnci aşarak eğilme kararsızlığının oluşmasına yol açmaktadır. Lif eksenine paralel yoğun bir gerilme kuvvetine ve uzamaya maruz kalması, jette yüksek çekim oranına (draw ratio) yol açmakta, saniyede 10^5 eksenel uzama oranıyla yüksek kristalinite derecesine sahip liflerin elde edilmesini sağlamaktadır [42].



Şekil 1.10 : Elektro-üretim jetinde eğilme kararsızlıklarının oluşması ve spiralleşme hareketi (Referans [42]'den uyarlanmıştır).

Jetin uzayıp incelmeye devam etmesi, yüzey alanının artmasına böylece çözücünün buharlaşmasına yol açmaktadır. Çözücünün tamamına yakını giderildiğinde, jet viskoelastik yapıdan elastik yapıya geçiş yapmaktadır. Böylece jetin incelmesi yalnızca elastik modüle bağlı bir hal aldığından incelme hızını düşürmektedir. Yüksek buhar basıncına sahip çözücüler söz konusu olduğunda, jetin uzama viskozitesini daha fazla incelmesini engelleyecek derecede yükseltebileceği belirtilmiştir. Bu durum da kalın liflerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır [42].

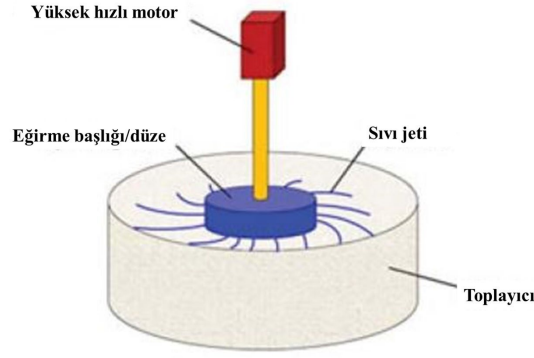
Özetlemek gerekirse, elektro-üretimde, nanolif üretimi jetinin oluşması, çözelti yüzey gerilimini aşacak yeterlilikte elektrik alan uygulaması ile gerçekleşmektedir. Elektriksel alan kuvvetleri sayesinde çözeltiye kazandırılan yükler ile jetin sahip olduğu viskoelastik kuvvetler sebebiyle jetin uzaması ve bölgesel eğilme kararsızlıkları göstererek incelmesi söz konusudur. Bu incelme esnasında jetin yüzey alanının genişlemesiyle çözücünün buharlaşması sağlanır. Çözücünün buharlaşmasının hızlı gerçekleşmesi, buhar basıncının yüksek olması, jetin daha fazla incelme olanağını azalttığından kalın liflerin oluşmasına yol açmaktadır. Çözücünün uzaklaşmasıyla geride kalan katı bileşen, bir toplayıcıda birikerek lifli yapıyı oluşturur.

Santrifüjlü üretim

Santrifüjlü üretim, lif çekim jetini oluşturmak amacıyla polimer çözeltisinin yüzey geriliminin aşılması için merkezkaç kuvvetlerin etkisinden yararlanan üretim yöntemidir [34], [43], [44]. Merkezkaç kuvveti (F_c), denklem 1.32’de gösterildiği gibi polimer kütlesi (m), açısal hız (ω) ve dönen haznenin yarıçapına (R) bağlı olarak değişmektedir [34].

$$F_c = m\omega^2 r \quad (1.32)$$

Tipik bir santrifüjlü üretim düzeninde yüksek hızlı motor, bu motorun döndürdüğü ve polimer çözeltisinin içine beslendiği düze ve toplayıcı bulunmaktadır (Şekil 1.11) [43]. Açısal hız kritik bir değere ulaştığında, düze içerisindeki polimer çözeltisi genişleyerek düze çeperlerinde yer alan nozullara ulaşır buradan da jet halinde çıkmaktadır. Açısal hızın çok yüksek veya çok düşük olması, jetin parçalanmasına ve lif yerine damlacıkların oluşmasına yol açmaktadır [34].

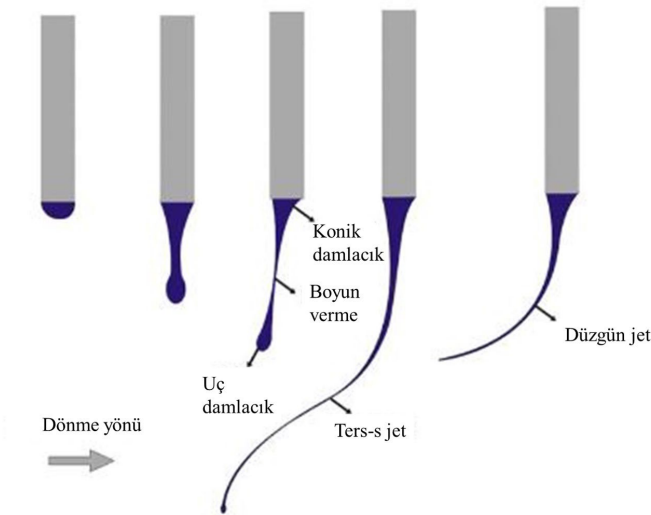


Şekil 1.11 : Santrifüjlü üretim sistemi düzeneği (referans [43]’ten uyarlanmıştır).

Çözeltilerin jet oluşturmada etkili olan kuvvetler, merkezkaç kuvveti, statik basınç, viskoz kuvvet ve yüzey gerilimidir. Bu kuvvetlerden merkezkaç ve statik basınç yürütücü kuvvet görevi görürken viskoz kuvvetler ve yüzey gerilimi direnç oluşturmaktadır. Jet oluşumunu sağlayacak olan kritik açısal hızın belirlenmesi için bu kuvvetler denklem 1.33’teki gibi hesaba katılmaktadır. Denklemde ω açısal hızı, a_{ci} merkezkaç ivmeyi, a_{ti} viskoz kuvvetlerden kaynaklı ivmeyi, P_i statik basıncı, m hazne içindeki çözeltinin kütlesini, r ise dönme yarıçapını ifade etmektedir [44].

$$\omega^2 = \frac{|\vec{a}_{ci}| + |\vec{a}_{ti}| - |\vec{P}_i|}{mr} \quad (1.33)$$

Kritik hıza ulaşıldığında jet oluşumu, Şekil 1.12’deki aşamalar ile gerçekleşmektedir. Nozul ucuna ulaşan çözelti, öncelikle dışbükey bir şekil almaktadır. Bu aşamada yüzey geriliminin sağladığı direnç, merkezkaç kuvvet ve statik basıncın yürütücü etkisinden yüksektir. Dönüş hızının yükseltilmesiyle, damlacık yüzeyi genişleyip boyun vermeye başlamaktadır. Bu durumda jetin uç kısmındaki damlacık varlığını korurken, oluşan boyun kısmında jetin incilmesi yukarıda da bahsedilen viskoelastik kuvvetlerin etkisiyle devam etmektedir. Dönüş hızının artmasıyla damlacık yüzey gerilimine karşı koyan merkezkaç kuvvet ve statik basınç yükseldiğinden, jetin uzaması hızlanarak uç damlacığının küçülmesine ve zamanla yok olmasına yol açar. Oluşan jetin yüzey alanı arttıkça, yani jetin uzaması devam ettikçe, çözeltide yer alan çözücünün de tamamen buharlaşması sağlanır. Gerek çözücünün uzaklaştırılması, gerekse jetin yeterince uzayıp incilmesi sonucu düzgün jet oluşumu sağlandığında, toplayıcıda da düzgün lif yapısına ulaşılmaktadır. Ancak daha düşük hızlarda üretilen liflerde jet ucunda yer alan damlacıklar, lif yüzeyinde de görülmektedir [45].



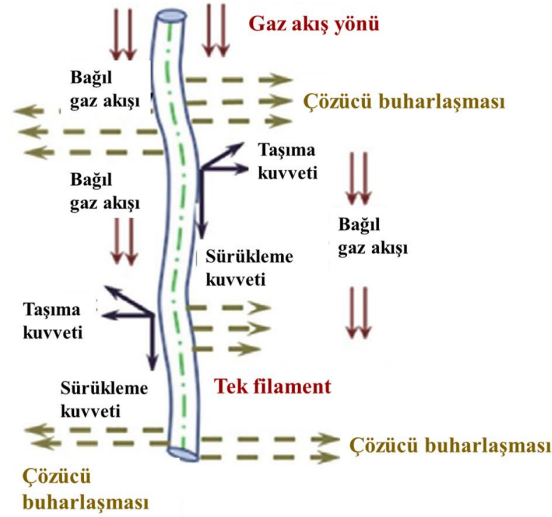
Şekil 1.12 : Santrifüjlü üretimde jet oluşumu aşamaları (referans [45]’ten uyarlanmıştır).

Santrifüjlü üretimde lif oluşumunu etkileyen parametreler açısal hız, nozul çapı, viskoelastik yapı, çözelti konsantrasyonu, çözelti viskozitesi, çözeltinin yüzey gerilimi, çözücünün buharlaşma hızı ve düze toplayıcı mesafesidir. Açısal hız, nozul çapı ve viskoelastik yapı jet oluşumunu etkilemektedir. Çözelti konsantrasyonu ve viskozitesi de bu oluşumdaki viskoelastik kuvvetlerde etkili olmaktadır. Çözücünün buharlaşma hızı ve düze toplayıcı mesafesi, lif oluşumunda ve incelmesinde önemli rol oynamaktadır [34], [46].

Çözeltiden üfleme

Çözelti yüzey gerilimini aşmak için yürütücü kuvvet olarak basınçlı havanın kullanıldığı sistemdir. Bu sistemde, lif oluşturma jetinin oluşmasında, uzamasında ve incelmesinde aerodinamik kuvvetler etkili olmaktadır. Elektro-üretimdeki jet oluşumunda Taylor konisinin hemen sonrasında eğilme başlamadan önce görülen düz bölgenin çözeltiden üflemedeki jet oluşumunda da yer aldığı belirtilmiştir. Lauricella ve arkadaşları tarafından [47], jet çıkışında, yaklaşık 1 mm uzunluğunda olduğu belirtilen bu düz kısmın jetin eğilmeye başlaması için fazlaca kalın olduğu, bu nedenle eğilmeye karşı gösterdiği direncin yüksek olduğu yorumu yapılmıştır. Jet etrafına gönderilen basınçlı hava, bahsi geçen eğilme direncinin aşılarak jetin eğilmesinin başlamasına ve dolayısıyla uzayıp incelmeye yol açmaktadır. Çözeltiden üfleme sistemindeki lif çekim jeti ve bu jet üzerine etkiyen kuvvetler Şekil 1.13’te gösterilmektedir. Şekildeki filament/jet yüzeyine paralel olan gaz (basınçlı hava) akışı ve sürüklenme kuvveti, jetin uzamasına katkı sağlayan yürütücü kuvvetlerdir. Öte

yandan, jet boyunca çözelti buharlaşmasının devam ettiği görülmektedir. Jet eksenine dik olarak kendini gösteren taşıma kuvvetleri ise jetin bölgesel eğilmeler göstermesine neden olmaktadır. Jet boyunca çözücü buharlaşmalarının görülmesi, jetin reolojik özelliklerinin bölgesel olarak değişmesine yol açmıştır [47].



Şekil 1.13 : Çözeltiden üflemedeki lif çekim jeti üzerine etkiyen kuvvetler (referans [47]'den uyarlanmıştır).

Jet üzerindeki düz ve eğimli bölgelerdeki rejimler, tek boyutlu olarak süreklilik (denklem 1.34) ve momentum (denklem 1.35) denge denklemleri ile tanımlanmıştır. Denklemlerdeki λ uzama faktörünü, f jetin kesit alanını ($f=\pi r^2$), s jet eksenini boyunca ihtiyari koordinat elemanını, D_a havadaki buhar difüzyon katsayısını, v jetteki polimer çözeltisinin mutlak hızını, W jet boyunca kesit alanına göre sıvı hızını, P jet kesit alanındaki uzunlamasına içsel viskoelastik kuvveti, τ jet ekseninin tanjant vektörünü, g yerçekimi ivmesini, q_{TOT} ise jet elemanı üstünde etkiyen tüm kuvvetleri temsil etmektedir [47].

$$\frac{\partial \lambda f}{\partial t} + \frac{\partial f W}{\partial s} = -D_a b \pi \lambda \quad (1.34)$$

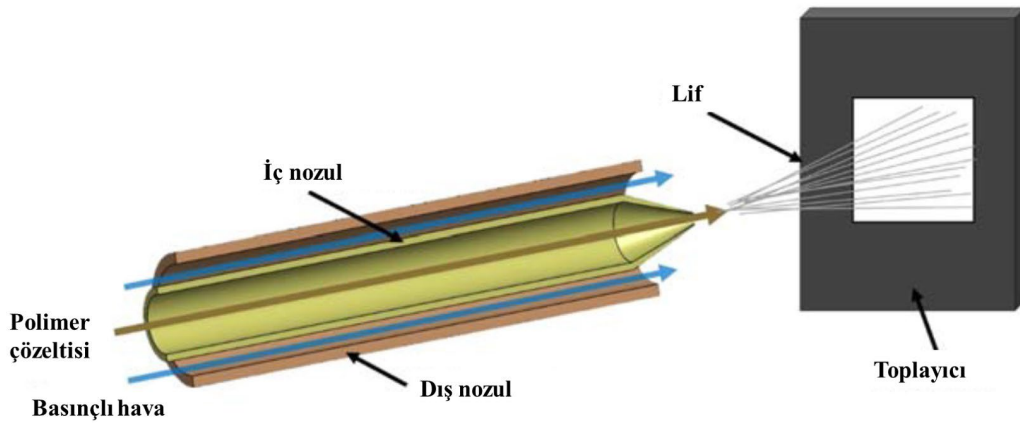
$$\frac{\partial \lambda f v}{\partial t} + \frac{\partial f W v}{\partial s} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P \tau}{\partial s} + \lambda f g + \frac{\lambda}{r q_{TOT}} \quad (1.35)$$

Süreklilik denkleminde (denklem 1.34) eşitliğin sağ tarafındaki terim, çözelti buharlaşmasını açıklamaktadır. Buna göre jetin yolculuğu esnasında çözeltinin tamamen buharlaşması, havadaki buhar difüzyonu, uzama faktörü ve hava özelliklerini kapsayan b katsayısına (denklem 1.36) bağlıdır. Bu katsayı içeriğinde, jet elemanının etrafındaki havaya göre hızına bağlı yerel Reynolds sayısı (Re_a), havanın kinematik

viskozitesine (ν_{hava}) bağılı Schmidt sayısı ($Sc = \nu_{hava}/D_a$) ve çözücü konsantrasyonunun T sıcaklığındaki denge buhar basıncındaki ve jet yüzeyinden uzaktaki havanın buhar bileşenindeki çözücü konsantrasyonu (sırayla $C_{s,eq}$ ve $C_{s,\infty}$) farkı hesaba katılmaktadır. Çözeltilerden üfleme yönteminin T sıcaklığında gerçekleşen izotermal bir işlem olduğu ve bu sıcaklığın genellikle teta sıcaklığından yüksek olduğu belirtilmiştir [47].

$$b = 0,495 Re_a^{1/3} Sc^{1/2} [C_{s,eq} - C_{s,\infty}] \quad (1.36)$$

Çözeltilerden üfleme işlemi, Şekil 1.14'te gösterilen eş eksenli nozullar ile gerçekleştirilmektedir. İç nozuldan çözelti beslemesi yapılırken dış nozuldan çözelti etrafına basınçlı hava püskürtülerek çözeltinin incelmesi sağlanmaktadır. Çözücünün buharlaşmasıyla elde edilen lifli yapılar, nozulun karşısına belli mesafede yerleştirilen toplayıcı üzerinde birikmektedir [48].

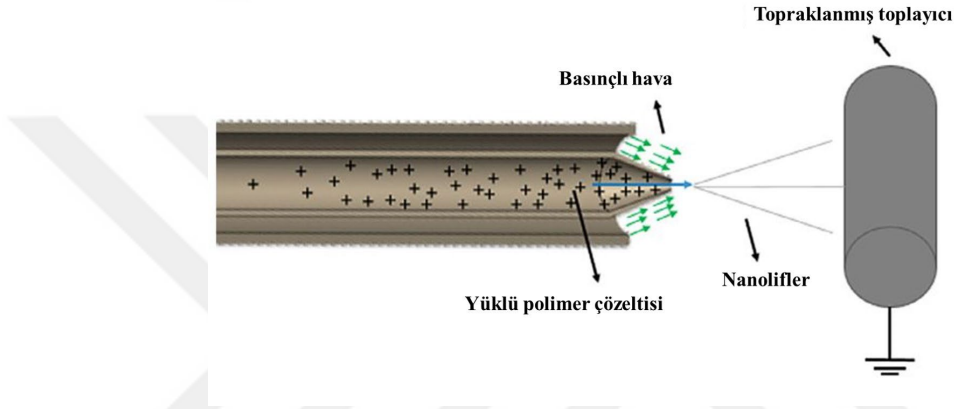


Şekil 1.14 : Çözeltilerden üfleme sistemi (referans [48]'den uyarlanmıştır).

Çözeltilerden üfleme sisteminde jet oluşumunu ve liflerin yapısını etkileyen parametreler; çözelti parametreleri, işlem parametreleri, sistem parametreleri ve ortam parametreleri olarak dört temel kategoriye ayrılmıştır. Çözelti parametreleri içerisinde, yukarıda bahsedilen diğer yöntemlerdeki gibi viskozite, konsantrasyon, molekül ağırlığı, yüzey gerilimi ve çözücünün buhar basıncı yer almaktadır. İşlem parametreleri ise yürütücü kuvvet olan hava basıncı, nozul-toplayıcı arası mesafe ve çözeltinin besleme debisi olarak sıralanmaktadır. Sistem parametreleri nozul çapı ve geometrisi iken ortam parametreleri içerisinde sıcaklık, nem ve atmosfer basıncı bulunmaktadır [48].

Elektro üfleme

Çözelti yüzey geriliminin aşılması için elektrik alan kuvvetleri, Coulomb kuvvetleri ve basınçlı havadan kaynaklı aerodinamik kuvvetlerin bir arada kullanıldığı üretim yöntemidir. Şekil 1.16'da gösterildiği gibi, elektriksel yük kazanmış olan çözelti, nozul çıkışında basınçlı hava ile buluşmakta ve yukarıda anlatılan kuvvetlerin etkisiyle jet oluşumu gözlenmektedir. İki önemli yürütücü kuvvetin yer alması, jetin uzamasına ve incelmesine katkı sağlamakta, böylece daha ince ve homojen lif görüntüsünün elde edilmesine neden olmaktadır [49]–[51].



Şekil 1.15 : Elektro üfleme yönteminin şematik gösterimi (referans [49]'dan uyarlanmıştır).

1.2.3.2 Nanolifli filtre çalışmaları

Yüksek performanslı hava filtreleri elde edebilmek amacıyla çeşitli malzemeler ile nanolifli yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir.

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, havadaki nemin filtrelerde zamanla basınç farkını yükselttiği ön görülerek nemin bu etkisini önlemek amacıyla malzemeye hidrofob özellik kazandırmaya yönelik yaklaşım geliştirilmiştir. Çalışma içeriğinde dondurarak kurutma yöntemiyle selüloz nanoliflere metil metoksi silan (MTMS) katkısı yapılarak yüzey temas açısı $152,4^\circ$ olan süperhidrofob filtre yapısı elde edilmiştir. Bu yapıda su buharı geçirgenlik hızının yükseldiği ve böylece basınç farkının yükselme hızının 50 kat düşürüldüğü belirtilmiştir. Ayrıca %99,21 gözeneklilikte $PM_{1.0}$ ve $PM_{2.5}$ yakalama performansı sırayla %99,31 ile %99,75 ve basınç farkı ise 42 Pa olarak kaydedilmiştir [52].

Nanolifli yapılardan hem yüksek performans hem de antibakteriyel özelliğe sahip hava filtresi geliştirmek amacıyla Xiao ve arkadaşları [53] tarafından elektro-üretim

yöntemiyle gümüş nano parçacıkları (AgNP) katkılı PVDF nanolifler elde edilmiştir. 5 farklı oranda nano parçacık katılarak lif yapısı ve antibakteriyel performansı üzerindeki etki incelenmiştir. AgNP eklenmesinin çözelti iletkenliğini artırdığı gözlemlenmiş ve bu durumun jet oluşumu esnasında, elektriksel kuvveti artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca AgNP eklenmesinin çözelti viskozitesini azalttığı, bunun da jetteki direnç oluşturan viskoz kuvvetleri düşürdüğü şeklinde yorum yapılmıştır. Böylece lif jetinde dengesiz kuvvetlerin sayısı artmış ve bu durum lif çaplarının standart sapmasını yükseltmiştir. Ek olarak söz konusu dengesiz kuvvetlerin lif yüzeyinde dallanmış yapıların oluşmasına yol açtığı da belirtilmiştir. Bahsi geçen dallı yapılar ortalama 30,8 nm çapa sahipken kök yapıların lif çapının 90 – 140 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada üretilen filtre malzemesinin verimi, 85 L/dakikada %99,95 – %99,97 arasında, ulaşılan en düşük basınç farkı ise 137,5 Pa olarak rapor edilmiştir. Hedeflenen antibakteriyel özelliğin ise %99,6 oranında sağlandığı bildirilmiştir [53].

Naragund ve Panda tarafından, poliakrilonitril (PAN) kullanarak elektro-üretim tekniği ile hava filtresi geliştirilmiş ve filtre kalınlığının basınç düşüşü ve filtreleme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filtre kalınlıkları, üretim süresi değiştirilerek 20, 40 ve 100 µm olarak üretilmiştir. Kalınlığın artmasının hacimli yapı nedeniyle gözenekliliği artırdığı ve %80 – 92 olarak elde edildiği rapor edilmiştir. Ayrıca artan kalınlıkla basınç farkının ve hava geçirgenliğinin yükseldiği de gözlemlenmiş, bu duruma havanın kalın filtrelerde aldığı bükümlü yolun neden olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek filtreleme verimine, 10 L/dakika akış hızında %99,7'den yüksek değerler ile, 20 µm kalınlıktaki numune ile ulaşıldığı bildirilmiştir [54].

Nanolif üretiminde yüzey gerilimini azaltmak için yüzey aktif maddelerin kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Lakshmanan ve arkadaşları, PAN/dimetil formamid (DMF) çözeltisine setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ekleyerek bir yüzey kimyası kontrolü hedeflemiştir. Ağırlıkça %6 konsantrasyonla hazırlanan çözeltiye değişen miktarlarda CTAB eklemesi yapılmış, daha sonra elektro-üretim yöntemiyle lif çekimi gerçekleştirilmiştir. CTAB'ın sahip olduğu katyonik baş kısmının PAN'ın polar nitril grubu ile arasında oluşacak iyon-dipol etkileşiminin bromür iyonu salımını sağlaması üzerine çözelti iletkenliğini artırdığı belirtilmiştir. Bu durumda yukarıda bahsedilen Xiao vd'nin çalışmasındaki gibi, lif oluşumu esnasında jet üzerindeki

direnç kuvvetleri, yürütücü kuvvetlere karşı zayıf kalmış ve daha ince liflerin elde edilmesi sağlanmıştır. CTAB eklemesinin ortalama lif çapını 270 nm'den 159 nm'ye düşürdüğü bildirilmiştir. Filtre verimi ise, sadece PAN ile üretilen malzemelerde %80 civarlarında iken CTAB içeren numunelerde >%99,9 olarak elde edilmiştir. Basınç farkı ise 38 Pa'dan 11 Pa'a düşürülmüştür [55].

Filtre yapısında yüksek verim alırken basınç farkının azaltılmasına yönelik bir yaklaşım Polat ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada poliamid 6 (PA6) çözeltisine cam mikro parçacıkları eklenmiş ve çözeltiden üfleme yöntemiyle nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Ortalama 150 – 200 nm çaplarında liflerin elde edildiği çalışmada, mikro parçacık içeren numunelerde, içermeyenlere kıyasla daha düşük basınç farkı ve daha yüksek hava geçirgenliği olduğu gözlemlenmiştir. En iyi performans gösteren numune, %99,97 verimle 187 Pa basınç farkına sahip olmuştur [30].

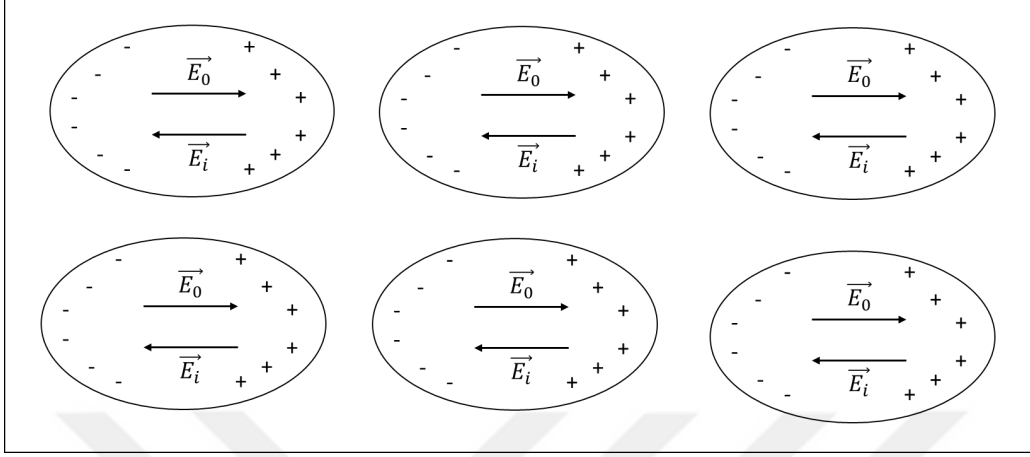
1.2.4 Elektret filtreler

Filtre malzemelerinde filtre performansını yükseltmek için mekanik yakalama mekanizmalarına elektrostatik yakalama mekanizması da dahil edilir. Bu şekilde elde edilen elektriksel yüklü filtreler, elektret filtreler olarak adlandırılmaktadır. Elektret filtrelerde, filtre performansı hem mekanik hem de elektrostatik etki nedeniyle gerçekleşmektedir. Ancak elektriksel yükün barındırılması kritik bir faktör olarak yorumlanmıştır . Bu nedenle, sahip olduğu elektrostatik yükü uzun yıllar barındırma yeteneğine sahip olan elektret malzemeler incelenmiş ve filtre malzemelerinde aynı özelliği elde etmek üzere uygulanan yaklaşımlar ele alınmıştır [56].

1.2.4.1 Dielektrik kavramı ve polarizasyon

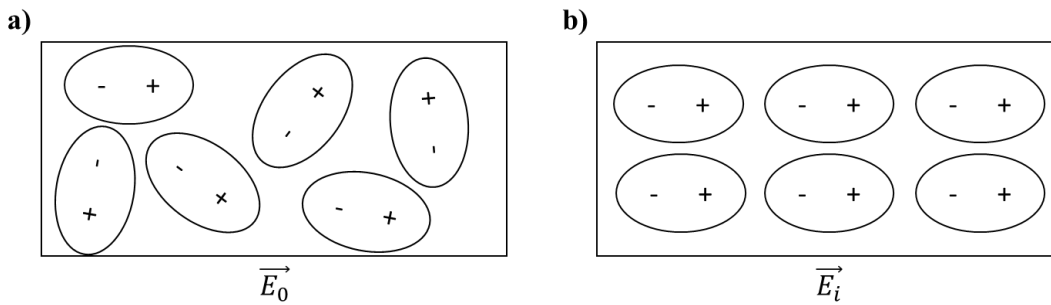
Dielektrikler, elektrik alan uygulandığında sahip oldukları yüklerin yer değiştirmesiyle kutuplu yapı kazanan malzemelerdir. Bu durum polarizasyon olarak adlandırılmaktadır [57]. Dielektriklerde polarizasyon, çeşitli mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalarda, yüklerin kendi aralarında yer değiştirmeleri veya dipol oluşturduktan sonra bu dipollerin hareketi söz konusudur. Bahsi geçen mekanizmaların başlıcaları, yüklerin mikroskopik yer değiştirmesi, dipolar polarizasyon, makroskopik boşluk yükü polarizasyonudur.

Dielektriğe elektrik alan uygulandığında, atom veya molekül içerisindeki yükler Şekil 1.16’da gösterildiği gibi yer değiştirir. Bu da küçük dipol momenti oluşturur. Buna mikroskopik veya elektronik polarizasyon denir [58].



Şekil 1.16 : Yüklerin mikroskopik yer değiştirmesi.

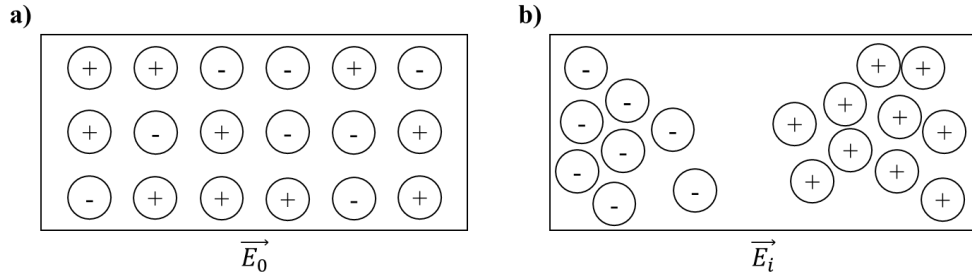
Çoğu dielektrik, malzemenin yapısından veya malzeme içerisindeki kusurlardan kaynaklı olarak kalıcı dipol momentine sahiptir. Termal denge konumunda, Şekil 1.17a’da görüldüğü gibi bu dipoller rastgele sıralanmıştır ve bu durumda dipol momenti sıfır olarak kabul edilmiştir. Elektrik alan uygulandığında ise dipoller Şekil 1.17b’deki gibi elektrik alan yönünde yeniden sıralanır ve net bir elektrik dipol moment oluşturur. Bu mekanizma dipolar polarizasyon olarak adlandırılmış ve hacme bağlı bir etki olduğu bildirilmiştir [58].



Şekil 1.17 : Dipolar polarizasyon.

Dielektrik içerisinde iyonlar ve elektronlar olmak üzere az sayıda serbest yükler bulunur. Bu yükler, başlangıçta rastgele, Şekil 1.18a’daki gibi dağılım gösterdiğinden net dipol momenti sıfırdır. Elektrik alan uygulamasıyla, elektrik alan yönüne bağlı olarak pozitif ve negatif yükler, Şekil 1.18b’de gösterildiği gibi dielektrik yüzeyinde

birikir. Zıt yüklü elektrodun yüzeye yaklaştırılması ile yüzeydeki yük potansiyeli yükselir. Bu durumda makroskopik boşluk yükü polarizasyonu etkilidir [58].



Şekil 1.18 : Makroskopik boşluk yüklü polarizasyon.

1.2.4.2 Elektret malzemeler

Elektretler, içerisinde ya da yüzeyinde yarı-kalıcı gerçek yük barındıran, ayrıca malzeme hacmine uygun bir şekilde sıralanmış dipoller içeren, küçük, dielektrik malzeme parçalarıdır. Tanımda geçen "yarı-kalıcı" ifadesi, malzemede depolanan yüklerin geçici olduğu ancak azalma/zayıflama süresinin elektret malzemenin kullanım süresine göre çok uzun olmasından dolayı kalıcı gibi davrandığı anlamına gelmektedir [58].

Elektretle ilgili çalışmalar, ilk olarak 1731 yılında Gray'ın balmumu, reçine, sülfür gibi dielektrik malzemeler üzerinde yaptığı deneylerde, demir kepçeler içerisinde erittiği malzemelerin soğuduktan sonra kepçe yüzeyi ile olan temasından kaynaklı olarak elektriksel çekim özelliği kazandığını gözlemlemesiyle başlamıştır [58], [59]. 1839 yılında Faraday, dielektriklerin kazandığı bu etkinin harici elektrik alan uygulamasından kaynaklı olduğunu öne sürmüştü, söz konusu malzemeyi, elektrik alan ortadan kaldırıldığında bile bir miktar elektrik dipol momenti tutabilen dielektrik malzemeler olarak tanımlamıştır [58], [60]. Bu tipteki malzemelere Heavyside tarafından "elektret" ismi verilmiştir [58]. 1919 yılında Eguchi, termal teknik kullanılarak polarizasyon sıcaklığı ile aynı zamanda, güçlü bir dış elektrik alanı varlığında ısıtılmış bir dielektriğin soğutulmasıyla elektret malzeme oluşturulabileceğini belirtmiştir [58], [61].

Geçmişten günümüze yapılagelen çalışmalarda, elektret malzemelerin oluşmasında, dipol momente sahip dielektrik içerisindeki moleküler yerleşim, dielektrik içerisindeki yüklerin yer değiştirmesi ve dielektrik yüzeyinde harici yüklerin birikmesi faktörlerinin etkili olduğu belirtilmiştir. Baskın çıkan faktörlere göre elektretler gerçek

yüklü elektretler ve yönlendirilmiş dipol elektretler olarak iki ana başlıkta sınıflandırılmıştır [58].

Gerçek yüklü elektretler

Dielektrik hacminde veya yüzeyinde ilave yükler barındıran elektretlerdir. Dielektriğin yüzeyindeki yüklere "yüzey yükleri", hacminde yer alan yüklere ise "boşluk yükleri" adı verilmiştir. Söz konusu yükleri kazanması, parçacık ışınları, sıcaklık veya elektrik alan uygulamaları aracılığıyla yük taşıyıcıların eklenmesi, temas ile elektrikleme, deşarj yöntemleri gibi metotlarla gerçekleştirilir. Yük taşıyıcıların salımını sağlamak için harici elektrik alan ve UV veya görünür ışığın sırayla uygulamasıyla elde edilen elektret malzemeler, fotoelektretler olarak adlandırılmaktadır. Karanlıkta depolandığında uzun süre polarize kalabildiği bildirilmiştir. Dielektrik malzemenin, harici elektrik alan uygulaması içerisinde, yüksek enerjili ışığın ısı ve radyoaktif etkisiyle polarize olması sonucu elde edilen elektretler ise termofotoelektretler olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca monoenerjik elektron demeti, iyon demeti radyasyonu ve yüksek enerjili radyasyon (α , β , γ ışınları gibi) uygulamalarının sırasıyla yapılması sonucu elde edilen radyoelektretler mevcuttur. Bu tipteki elektretler, diğer yöntemlerle elde edilenlere kıyasla düşük stabiliteye sahip olarak raporlanmıştır [58].

Yönlendirilmiş dipol elektretler

Yapısında iyi bir şekilde hizalanmış dipol içeren elektretlerdir. Oda sıcaklığında harici elektrik alan uygulaması ile veya azalan sıcaklık (seçilmiş yüksek değerden, yine seçilmiş düşük değere) uygulaması ile elde edilir. Elektrik alan ve sıcaklık uygulamasının sırasıyla yapılması sonucu dipollerin hizalandığı elektretler termoelektret, oda sıcaklığında sadece elektrik alan uygulaması ile elde edilenler elektroelektretler olarak adlandırılmıştır. Ayrıca sıkıştırma ve kayar döküm (slip-casting) yöntemi ile üretilip 1200 – 1800 °C gibi çok yüksek sıcaklıkta fırınlanarak elde edilen seramik malzemenin dielektrik gibi davrandığı seramik elektretler de mevcuttur. Bu malzemeler, soğutulduktan sonra yüksek voltaj uygulaması ile polarize edilmektedir. Eriyik haldeki dielektriğin harici elektrik alan içerisinde soğutulması sonucu manyetoelektretler elde edilmektedir. Elektret malzemelerin elde edilmesi için farklı yöntemler ayrı ayrı veya birlikte uygulansa da, pratikte, sahip oldukları performansın tüm etkilerin süperpozisyonu ilkesine dayalı olduğu belirtilmiştir [58].

1.2.4.3 Elektrostatik yükleme mekanizmaları

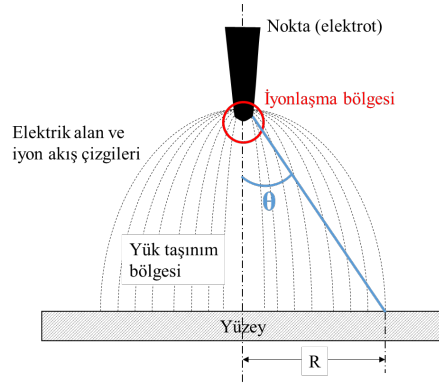
Malzemelere elektrostatik yük kazandırmak amacıyla, yukarıda bahsedildiği gibi sıcaklık, radyasyon, elektrik alan uygulamaları yapılmıştır. Yaygın olarak kullanılan yükleme mekanizmaları ise, havanın iyonlaşmasına dayanan korona deşarjı, sürtünme ile malzemelerin sahip olduğu yüklerin yüzeyde birikmesine dayanan triboelektrikleme ve malzemelerin elektrik alan varlığında üretilmesi sonucu yük kazanmasına dayanan indükleme yoluyla elektriklemedir.

Korona deşarjı

Korona yükleme metodu, asimetrik elektrotların arasında yüksek potansiyel fark oluşturulmasıyla, elektrotlardan noktasal olandan yüzeysel olana yük aktarımı gerçekleşmesine dayanan bir elektrostatik yükleme sistemidir. Yüksek elektrik alanının etkisiyle, yük donörü olan elektrot (noktasal) etrafındaki hava iyonize olarak, karşı tarafta bulunan alıcı elektrot (yüzeysel veya silindirik) üzerine doğru hareket eder. Böylece, yük miktarı başlangıçta düşük olan yüzey daha sonra yüklü bir hal alır. Noktasal elektrodun sahip olduğu yüke ve havadaki moleküllere göre pozitif veya negatif korona adını alır. Pozitif koronada, yük akışı sürekli olurken negatif koronada kesintili yük akışı söz konusudur. Ancak negatif koronanın çok yüksek voltajlar ile uygulanması durumunda sürekli yük akışı sağlanabildiği belirtilmiştir [62].

Korona deşarj sisteminde, iyonlaşan hava molekülleri yüklenmesi istenen yüzeye nüfuz etmez, taşıdıkları yükü yüzeye bırakır. Yükün yüzeyde tutunması, yüzeyin sahip olduğu tuzaklar ve boşluklara bağlıdır. Yüklenecek yüzeydeki boşlukların/tuzakların fazla olması, daha fazla yük hapsetmesine yol açar [63].

Şekil 1.19’da noktadan yüzeye korona deşarj geometrisi yer almaktadır. Burada yük çıkışı noktasal elektrottan gerçekleşmektedir. Noktasal elektrodun etrafında havanın iyonlaştığı bölge gösterilmektedir. Havadaki moleküller noktasal elektrodun uç noktasında iyonize olarak yüzeye doğru hareket etmektedir. Söz konusu iyon hareketi, şekildeki iyon akış çizgileri ile gösterildiği gibi, noktadan yüzeye doğru git gide genişleyen bir akış ile gerçekleşmektedir. Bu geometriye göre, korona yüklemesi, yarıçapı R olan bir daire şeklinde olan alana etki etmektedir. Bu alanın genişliği şekilde gösterilen θ açısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu açı, elektrik alan yükseldikçe genişlemektedir [62].



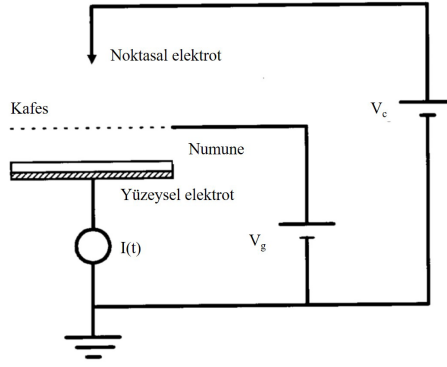
Şekil 1.19 : Korona deşarjında noktadan yüzeye geometrisi (referans [62]’den uyarlanmıştır).

Korona yüklemesinde pozitif veya negatif iyonların oluşmasının havadaki gaz moleküllerine bağlı olduğu belirtilmiştir. Pozitif koronanın oluşmasında bağıl nemin yüksek olduğu durumlarda $(H_2O)_nH^+$ iyonlarının; nemin düşük olduğu durumlarda ise $(H_2O)_nNO^+$ ve $(H_2O)_n(NO_2)^+$ iyonlarının baskın olduğundan söz edilmiştir (Burada “n”, su molekülünün değişken miktarı için eklenmiştir). Negatif koronada ise %50 bağıl nemin olduğu ortamlarda %10 oranında $(H_2O)_nCO_3^-$ iyonlarının baskın olduğu bildirilmiştir. Açığa çıkan iyonların cinsi, işlemin gerçekleştirileceği yüzey özelliklerini değiştirebileceğinden önemli bir faktördür [62].

Korona deşarj yöntemi, elektrostatik çöktürücüler, elektrofotografi, plastik yüzeylerin işlenmesi, elektrostatik baskı, elektretlerin üretimi gibi pek çok alanda uygulanmaktadır. Ayrıca polimer malzemelerin polarizasyonunda da kullanılmaktadır. Sıklıkla tercih edilen polimer ise poliviniliden florür (PVDF) ve onun kopolimerleridir. Söz konusu yapılar, piezoelektrik ve piroelektrik uygulamalarda kullanılmaktadır [62].

Korona sisteminde, yükün yüzeye homojen dağılımının ve yüzeydeki miktarının kontrolünün sağlanması amacıyla noktasal elektrot ve yüklenmesi istenen yüzey arasına kafes yerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu tip korona sistemlerine korona triot adı verilmiştir. Söz konusu mekanizmada, yükün yüzeye dağıtılmasının ardından yüzey potansiyelini ve yük kaybını ölçmenin de mümkün olduğu belirtilmiştir [63].

Şekil 1.20’de korona triot sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde V_c noktasal elektrot potansiyelini, V_g ise kafes elektrodun sahip olduğu potansiyeli vermektedir. $I(t)$ ile belirtilen, numune boyunca geçen toplam akım değeri olup, yükleme işlemi boyunca ve sonrasında ölçülmektedir [63].



Şekil 1.20 : Korona triot sisteminin şematik gösterimi (referans [63]'ten uyarlanmıştır).

Korona triot sistemi sayesinde $I(t)$ ve numunenin yüzey potansiyeli olan $V(t)$ hesaplanabilmektedir (denklem 1.37). Verilen denklemde, L numune kalınlığını, x konum koordinatını, $E(x,t)$ ise elektrik alanı ifade etmektedir. Denklem 1.38'de ise $I(t)$ 'nin içeriği olan formül verilmiştir. Bu denklemde I_c iletim akımını, A numunenin yüzey alanını, $D(x,t)$ ise elektriksel yer değiştirmeyi ifade etmektedir. $D(x,t)$ 'yi açıklayan formül ise denklem 1.39'da gösterilmektedir. Bu formüldeki ϵ dielektrik sabitini, $P(x,t)$ ise elektriksel polarizasyonu ifade etmektedir.

$$V(t) = \int_0^L E(x,t) dx \quad (1.37)$$

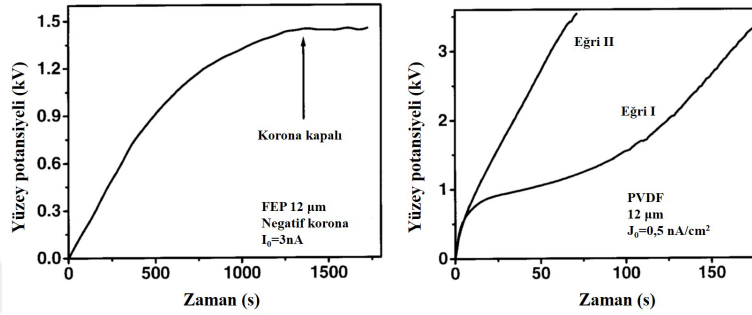
$$I(t) = I_c(x,t) + A \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \quad (1.38)$$

$$D(x,t) = \epsilon E(x,t) + P(x,t) \quad (1.39)$$

Denklemlerden anlaşılmaktadır ki, malzemenin elektrostatik yüklenmesinde, sahip olduğu dielektrik sabiti değeri, kalınlığı, yüzey alanı ve konum-zaman fonksiyonu olarak polarize olma potansiyeli etkilidir.

Korona triot sistemi apolar ve ferroelektrik polimerlerin polarize edilmesinde kullanılmıştır. Apolar polimerlere örnek olarak Teflon türevleri gösterilmektedir. Bu tip polimerler, yüksek elektrik direncine sahip olup yükü uzun bir süre depolayabilme özelliği gösterdiğinden elektret uygulamalarda sıklıkla tercih edilir. Sabit akımda yükleme yapıldığında, numune potansiyeli, yüzeydeki tuzaklara hapsedilen yüklerden dolayı doğrusal artış gösterir. Bu ilk artışın ardından, gerek yüzeydeki tuzakların tamamen dolmasından gerekse sığ tuzakların sahip oldukları yükü kaybetmesinden ötürü altdoğrusal davranış görülür [63].

Şekil 1.21’de solda yer alan grafikte, oda sıcaklığında 3 nA akımda negatif korona uygulamasına tâbi tutulan 12 µm kalınlığındaki Teflon filmin (FEP) zamana bağlı yüzey potansiyel değişimi gösterilmektedir. Potansiyel, belirli bir süreden sonra (1250 saniye civarı itibariyle) kararlı hale ulaşmış ve yük kaybı da görülmemiştir. Bunun sebebi olarak, Teflonun sahip olduğu yük tuzaklarının ve boşlukların doyma noktasına ulaşması ve çevrede serbest elektronun bulunmaması gösterilmiştir [63].



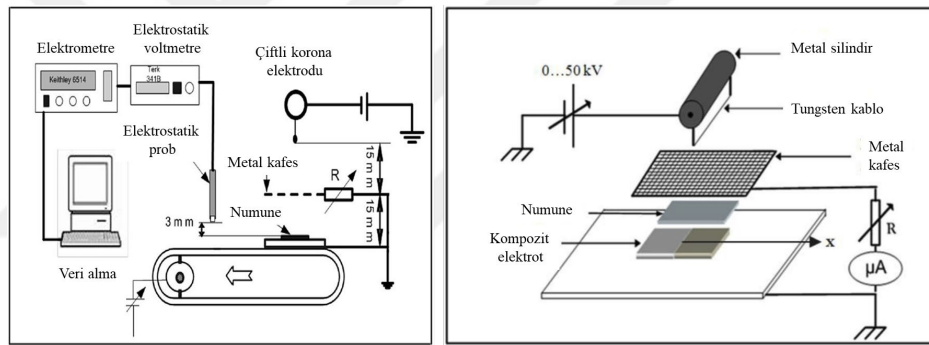
Şekil 1.21 : Teflon filmlere uygulanan korona yükleme (sol) ve PVDF’e uygulanan polarizasyon (sağ) işlemlerinin yüzey potansiyeli-zaman grafikleri (referans [63]’ten uyarlanmıştır).

Ferroelektrik polimerler ise malzeme içerisindeki sıralı ve sırasız fazların bir arada bulunmasından ötürü dielektrik sınıfındaki yapılardır. Piezo- ve piroelektrik özelliklerinden dolayı, sensör ve transdüser uygulamalarında kullanılır. Yaygın olarak PVDF, P(PVDF-TrFE) ve P(VDF-TFE), çeşitli piezoelektrik çalışmalarında görülen polimerlerdir. Polimerlerde dipollere ferroelektrik oryantasyon kazandırmak amacıyla, korona sistemlerinde polarizasyon işlemi uygulanır [63].

Şekil 1.21’de sağda yer alan grafikte, PVDF’in polarize olma aşamaları birinci eğride (Eğri I) görülmektedir. Başlangıçtaki hızlı artışın polarizasyon akımında kapasitif bileşenlerin aktif olduğunu; ikinci aşamadaki düzlüğün ferroelektrik bileşenlerin devreye girdiğini ve üçüncü aşamadaki yeniden görülen artışın ise ikinci aşamada başlayan devreye girme işleminin tamamlandığını gösterdiği bildirilmiştir. Aynı şartlar altında koronanın tekrarlanması ise ikinci eğride (Eğri II) görülen durumu ortaya çıkarmaktadır. Bu da, malzeme yapısındaki tüm bölgelerin kutuplandığını göstermektedir [63].

Korona sisteminin uygulandığı örnek çalışmalardan birinde, dielektrik malzemelerin elektriksel özelliklerinin karakterizasyonu için yüzey potansiyeli zayıflaması (surface potential decay, SPD) ölçülmektedir. Rouagdia ve arkadaşları [64], ortamdaki nemin

dielektrik malzemelerin yüzey iletkenliğine olan etkisini araştırmak için polyester (PET) yüzeylere negatif korona işlemi uygulamıştır. SPD tekniğinde, ilk adım olarak 10 saniye boyunca doğru akımlı (DC) negatif korona triot ile yükleme yapılmış, ikinci adım olarak ise numuneye temas etmeden yüzey potansiyeli ölçülmüştür. Çalışmada kurulan korona sistemi Şekil 1.22’de gösterilmektedir. Korona yükünü üreten yüksek voltajlı güç kaynağı, çapı 0,2 mm olan Tungsten kabloya bağlanmıştır. Kablo, çapı 26 mm olan silindir ile desteklenmiş ve her ikisine de 50 kV, 6 mA elektrik gönderilmiştir. Numunenin yerleştirildiği yüzeysel elektrot olarak Alüminyum plaka (120 mm x 90 mm) tercih edilmiş ve noktasal elektrot ile arasındaki mesafe 3 mm olarak ayarlanmıştır. Topraklanan yüzeysel elektrot ile noktasal elektrot arasına, yine topraklanmış metalik kafes elektrot yerleştirilmiştir. Numunenin yer aldığı elektrot bir adet konveyör bant üzerine yerleştirilmiş ve buradan ölçüm yapılacak olan bölgeye taşınmıştır [64].



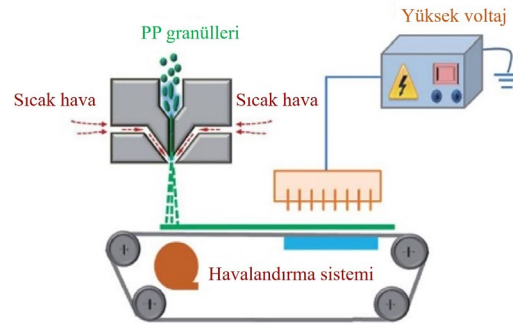
Şekil 1.22 : Rouagdia vd tarafından kullanılan korona deney düzeneği (referans [64]’ten uyarlanmıştır).

Çalışmada 3 deney seti kurgulanmıştır: i) numune topraklı plaka elektrot üzerine yerleştirilmiş ve kafes elektrot ile -6 kV -30 μ A ile yükleme yapılmış; ii) numune topraklı ve ıslak elektrot üzerine yerleştirilmiş ve aynı değerler ile yükleme yapılmış; iii) numune yarısı nemli bez yarısı Al olan kompozit elektrot üzerine yerleştirilmiş ve +/- 6 kV, +/- 30 μ A ile yükleme yapılmıştır. Yapılan çalışmada, nemli ortamda gerçekleşen işlemde yüzey potansiyelinin, kuru ortama kıyasla çok daha hızlı zayıflama gösterdiği belirtilmiştir [64].

Dryakhlov ve arkadaşları tarafından korona işlemindeki parametre değişiminin su filtreleme membran performansı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Çalışmada poliakrilonitril (PAN) membranlara, negatif 5, 10 ve 15 kV voltajlar ile polarizasyon işlemi 30, 60 ve 90 saniye boyunca uygulanmıştır. Membranın su filtreleme

performansı için önemli bir parametre olan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçülmüştür. En düşük KOİ değerine, 30 saniye boyunca ve 10 kV'ta uygulanan korona yüklemesi yapılmış numunede ulaşılmıştır. Süre arttıkça, PAN yüzeyinde hapsolmuş yükler daha çabuk uzaklaştığından en iyi sonucun en kısa süre olan 30 saniyede alındığı yorumu yapılmıştır [65].

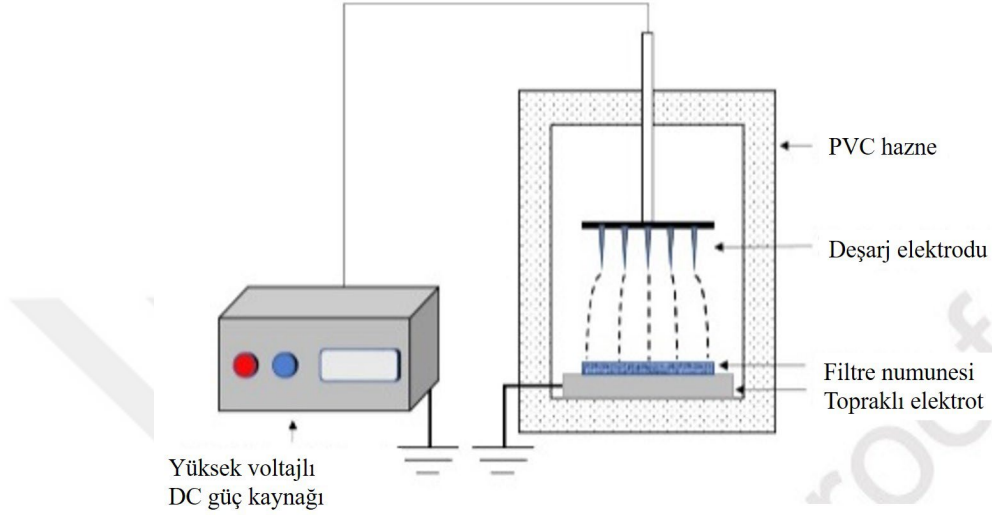
Bir çalışmada, Zhang ve arkadaşları tarafından korona deşarj sistemi eriyikten üfleme (melt-blowing) sisteminin hemen devamına yerleştirilerek, üretilen liflere anında elektrostatik yükleme işlemi yapılmıştır (Şekil 1.23). Dielektrik katsayısı yüksek bir malzeme olan Magnezyum Stearat (MgSt) ile katkılanırılan polipropilen (PP) granüllerinden, eriyikten üfleme yöntemiyle nonwoven kumaşların üretimi gerçekleştirilir. Ardından 100 kV'ta 30 saniye boyunca elektriksel yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan korona sisteminde, 8 iğneli noktasal elektrot ile topraklanmış yüzeysel elektrot arasındaki uzaklık 100 mm olarak belirlenmiştir. Deney sonucunda, katkı maddesi içermeyen PP kumaşlar %92,57 verimlilik ve 53,1 Pa basınç farkına sahip olurken, ağırlıkça %0,5 MgSt içeren kumaşların basınç farkında çok büyük değişiklik olmadan (52,9 Pa) filtre veriminin %95,90'a yükseldiği görülmüştür. Bu da korona deşarjına tâbi tutulan malzemelerin yüksek dielektrik katsayısına sahip katkı maddeleri içermesinin, yük ve parçacık tutma kapasitesini artırdığını göstermiştir [66].



Şekil 1.23 : Zhang ve arkadaşları tarafından uygulanan eriyikten üfleme ve korona deşarj sistemleri (referans [66]'dan uyarlanmıştır).

Bir başka filtreleme çalışmasında, Leung ve arkadaşları tarafından Covid-19 virüsü gibi çapı 60-140 nm arasında değişen parçacıkların yakalanabilmesi için elektro-üretim ile üretilmiş PVDF nanoliflere korona ile yükleme yapılmıştır. Çalışmada kullanılan korona düzeneği Şekil 1.24'te görüldüğü gibi, DC güç kaynağı, polivinil klorür (PVC) hazne içerisine yerleştirilmiş olan noktasal elektrotlar ile zeminde

bulunan topraklı düzlemsel elektrottan meydana gelmektedir. Sistemde, yükleme elektrodu olarak yan yana dizili 5 kablo elektrot kullanılmış, numune ile elektrotlar arasındaki mesafe 30 mm olarak belirlenmiştir. Yükleme, 15 kV'ta 60 saniye boyunca uygulanmıştır. Yapılan denemelerde, 4 katlı 0,77 g/m² (gsm) numuneler ile %92,2 filtre verimliliği elde edilmiştir [67].



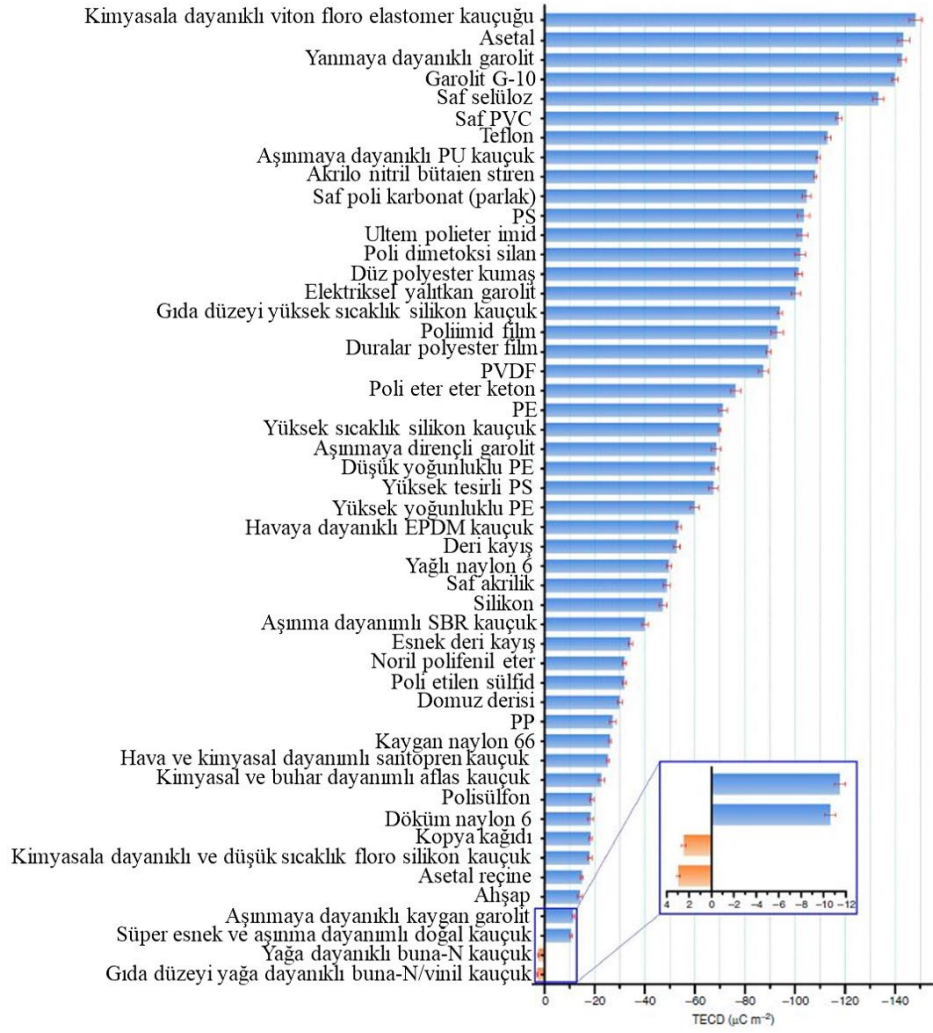
Şekil 1.24 : Leung ve arkadaşları tarafından uygulanan korona düzeneği (referans [67]'den uyarlanmıştır).

Gao ve arkadaşları tarafından elektro-üretim ile elde edilen polimetil metakrilat (PMMA) ve poliimid (PI) membranlara korona yüklemesi yapılmış ve izopropil alkol (IPA) buharına maruz bırakılarak yüklü ve yüksüz özellikleri gözlemlenmiştir. Çalışmada, dimetil formamid (DMF) içerisinde ağırlıkça %25 PMMA ve %15 PI çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Daha sonra 20 kV elektrik alanında, 20 cm düze-toplayıcı mesafesinde elektro-üretim ile lif üretiminde kullanılmıştır. Öncelikle, numunelerin sahip olduğu yüzey potansiyeli ölçülmüş, daha sonra bu potansiyelin sıfırlanması için IPA buharına maruz bırakılmıştır. Tamamen nötrlenen numuneler korona işlemine tâbi tutularak tekrar yükleme yapılmıştır. Korona işleminde, 5 dakika boyunca bakır noktasal elektroda 8 kV, kafes elektroda 500 V güç verilerek numunenin yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Yüksüz ve yüklü haldeki elektriksel özellikleri ve filtre performansları gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerde, elektro-üretim işlemi esnasında yüklenen numunelerin filtre verimi ve yük tutma kapasitesinin sonradan korona uygulaması yapılarak yüzeysel yükleme yapılan numunelere kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [68].

Triboelektrikleme

Triboelektrik yüklenme, malzemelerin elektron almaya veya vermeye meyilli olmasına bağlı olarak bu açıdan zıt özellik gösteren iki malzemenin temas etmesiyle aralarında elektron alışverişi olması sonucu elektrostatik davranış göstermesidir. Yüzeylerinde iyon türleri barındıran malzemeler için ise yüzeyler arasındaki yük alışverişinin iyonlar üzerinden akış şeklinde devam ettiği belirtilmiştir. Triboelektrik yüklenme böylece, bir yüzey reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bunun sebebi olarak, elektron transferinin en fazla 30 nm derinlikten olabilmesi gösterilmektedir. Bazı malzemelerde triboelektrikleme ile kazanılan yükün saatlerce veya günlerce devam edebileceği belirtilmiştir. Yükleme davranışı, temas süresi, sürtünme hızı, sıcaklık, yüzeyin mikro yapısına bağlı olarak değişmektedir [69].

Triboelektrik söz konusu olduğunda, malzemelerin elektronegatifliği üzerinden yorum yapılmakta ve pozitif veya negatif bölgede olan malzemeler ayırt edilmektedir. Malzemelerin sahip olduğu triboelektrik yükün sayısal olarak belirlenmesi için ise çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin prensibi yaygın olarak, zıt elektrotlar üzerine yönelen malzemelerin potansiyelinin ölçümüne dayanmaktadır. Zou ve arkadaşları [70], triboelektrik yük yoğunluğunu ölçmek amacıyla sıvı metal olan cıva ile malzemeleri temas ettirerek kontrollü saf azot ortamında yük ölçümü gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada, doğru ölçüm yapmanın malzemenin temas yüzeyini artırmaya dayalı olduğundan bahsedilmiş ve bu yüzden cıvanın seçildiği belirtilmiştir. Malzemenin teması boyunca ölçülmüş olan yükler triboelektrik yük yoğunluğu olarak kabul edilmiş ve ölçülen değerin temas yüzeyine oranı ile hesaplanmıştır. Cıva ile temasından sonra negatif yüklenen malzemelerin negatif değer, pozitif yüklenen malzemelerin ise pozitif değer olarak rapor edildiği belirtilmiştir. Ölçüm sonuçları, Şekil 1.25'teki grafikte verilmiştir. Triboelektrik nanojeneratörlerdeki yaygın kullanımı nedeniyle teflon (PTFE), referans malzeme olarak ele alınmış ve ölçülen yük yoğunlukları teflonun yük yoğunluğu ile oranlanarak grafik oluşturulmuştur. Ölçülen malzemelerin yoğunluğunun teflona kıyasla pozitif yüklü olduğu görülmektedir. Öte yandan florürlü polimerler negatif uçlardayken fonksiyonel gruplardaki hidrojen miktarı arttıkça malzemelerin pozitif uçlara kaydığı da görülmektedir. Örneğin kauçuğun pek çok türevi pozitif bölgedeyken florürlü kauçuk negatif bölgenin en üstünde yer almaktadır. Selülozik bir malzeme olan ahşap pozitif taraftayken saf selüloz negatif tarafta bulunmaktadır [70].



Şekil 1.25 : Zou vd tarafından ölçülen triboelektrik yük yoğunlukları (referans [70]'den uyarlanmıştır).

Triboelektrik yöntemle yüklenen malzemelerin filtrelerde kullanımına dair örnek çalışmalar yer almaktadır. Bai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, triboelektrik cetvelde³ birbirine zıt noktalarda yer alan teflon ve poliamidin (PA) birlikte kullanıldığı bir hava filtresi geliştirilmiştir. Zıt noktalarda olmalarının yanı sıra teflonun yük tutma kapasitesine sahip elektret malzeme olması ve PA'nın dipol momentinin yüksek olmasının elektrostatik mekanizma ile parçacık yakalama yeteneği kazanmalarına yol açacağı ön görülerek tercih edildiği bildirilmiştir. Çalışma içeriğinde, PA ve teflon 5 katlı olarak sıra ile yerleştirilmiştir. Bir motor yardımıyla birbirine sürtülerek 190 V'a kadar elektriksel yük kazanmaları sağlanmıştır. Yükleme öncesi PM_{0.5} için %26,3 olan filtre veriminin yükleme sonrasında %84,7'ye yükselerek

³ Malzemelerin sahip oldukları elektronegatifliğe göre, temas sonrası pozitif veya negatif yük alma potansiyeline göre sıralanması.

3,22 kat arttığı; PM_{2.5} için ise %69,1'den %96'ya yükselerek 1,39 katına çıktığı rapor edilmiştir. Elde edilen verimin yıkama sonrasında da %91,8 gibi yüksek bir değerde kaldığı, kıyaslanan ticari bir yüz maskesinin ise sahip olduğu verimin %70'ini kaybettiği belirtilmiştir [71].

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise yüz maskelerinin kullanım ömrünü ve parçacık yakalama performansını yükseltmek amacıyla triboelektrik yüklemeye başvurulmuştur. Çalışma içeriğinde, yüz maskesinin temel malzemesini oluşturmak üzere elektro-üretim yöntemiyle PAN nanolifler elde edilmiştir. Hibrit bir yapı elde etmek ve mekanik filtrelemeye elektrostatik filtreleme mekanizmasını da dahil etmek amacıyla maskelerin bir triboelektrik nanojeneratör aracılığıyla yüklenmesini sağlayıcı katman tasarımı da yapılmıştır. Bu katman için PP nonwoven üzerine, triboelektrik etkide gerekli olacak iletkenliği sağlamak amacıyla, sprey yöntemiyle Poli(3,4-etilen dioksi tiofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) kaplanmıştır. Kaplı PP'nin kenarlarına bakır bant yapıştırılarak harici bir triboelektrik nanojeneratöre bağlanmıştır. Daha sonra üretilen PAN nanolifler ile PP yüz yüze bakacak şekilde katmanlar birleştirilmiştir Böylece PAN'ın en dış katmanı, iletken kaplamanın ise en iç katmanı oluşturulduğu hibrit bir yüz maskesi elde edilmiştir. Üretilen malzemenin 0,3 – 0,4 µm parçacıklarda %94 verim, 1 – 2,5 µm'de ise %99 verim sağladığı ve bu verimi 48 saat boyunca muhafaza ettiği belirtilmiştir [72].

İndükleme ile elektrikleme

Malzeme üretiminde elektrik alan uygulamasıyla, malzemeler iyon yükü kazanmaktadır.

Gade ve arkadaşları [73], elektro-üretim yönteminin PVDF liflerdeki elektriksel yük potansiyeline ve β fazı oluşumuna olan etkisini ve gözlemlemek üzere yaptıkları deneyde, üç farklı yoğunlukta (ağırlıkça %10, 14, 18) hazırladıkları çözeltilerden üretim süresini değiştirerek beş farklı gramajda (10, 20, 30, 40, 50 g/m²), dört farklı üretim mesafesinde (12, 15, 18, 22 cm), üç farklı besleme debisinde (2, 5, 8 mL/saat) ve üç farklı toplayıcı dönüş hızında (5, 45, 100 devir/dakika) lif üretimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, malzemedeki β fazı oranının büyük ölçüde çözeltinin üretim esnasındaki esneme miktarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Üretim mesafesinin artırılması, besleme debisinin nominal düzeyde olması, toplayıcı hızının yüksek olması çözeltinin nozuldan çıkış esnasında esnemesini sağladığından

bu denemelerde yüksek oranda β fazı elde edilmiştir. Ayrıca, gramajın artırılmasının birim alan başına $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ dipollerini de artırdığı, lif çapı düştükçe yüzey alanı yükseldiği için düşük çaplarda daha yüksek β fazı oranı elde edildiği belirtilmiştir. Bu oranın yükselmesi, liflerin sahip olduğu yük potansiyelini de artırmıştır. Yük potansiyelinin ölçümünde Faraday Kafesi kullanılmıştır. Üretilen lif miktarının fazla olduğu; yüksek gramajlı, yüksek yoğunluklu çözeltiden ve yüksek besleme debisi ile elde edilen liflerde elektrostatik yüklenme daha fazla olmuştur. β fazının malzemenin yük tutma kapasitesinde doğru orantılı etkisi olmasına ve düşük çaplı liflerde daha fazla görülmesine rağmen, çapları kalın olan numunelerde ölçülen elektrostatik yük daha yüksek çıkmıştır. Bu da seçilen yöntemin yük potansiyelini yüzeyden değil, madde miktarından ölçtüğünü göstermiştir [73].

Gade ve arkadaşları bu çalışmada, elektro-üretim yönteminde kullanılan voltajın çok yüksek olduğu durumda jetteki iyonların sayısının arttığı, bunun da jetin stabilitesini düşürdüğü şeklinde yorum yapmıştır. Böyle bir durumda elektrik alanın esnetici etkisiyle jetin stabil olmayışı birbirini durduran zıt kuvvetler haline gelir. Çekme kuvveti lifin incelmesi için yeterliyken, polimer içerisindeki kristal yapının değişimine yeterli olmayınca β fazı oluşumunun yavaşladığı ve daha düşük voltaj ile üretilen numunelere kıyasla daha olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada voltaj yükseldikçe lif çapı düşmesine rağmen β fazı oranının da düştüğü gözlenmiştir [73].

1.2.4.4 Elektrostatik yük kalıcılığını yükseltmek için yaklaşımlar

Malzemelerin sahip olduğu elektrostatik yükün kalıcılığını artırmak amacıyla, yüksek dielektrik katsayısına sahip nano-/mikroparçacıkların kullanımı, çekirdeklendirici katkı maddelerinin eklenmesi gibi yaklaşımlar yer almaktadır.

Moharana ve Mahaling tarafından raporlanan bir çalışmada [74], poli vinil alkolün (PVA) dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesi için bir seramik malzeme olan kurşun zirkonat titanat (PZT) ve iletken dolgu maddesi olarak da grafit nano parçacıkları (GNP) kullanılmıştır. Bu çalışmadaki yaklaşım, perkolasyon teorisini temel almaktadır. Teoriye göre, herhangi bir malzeme içerisine eklenen dolgu maddesi miktarı, “perkolasyon eşiği” olarak adlandırılan belirli konsantrasyona ulaştığında, bu maddeler arasında bağ kurulmasıyla başlangıç malzemesinde birtakım özellikler ortaya çıkar [75]. Yapılan çalışma içerisinde de, iletken GNP’lerin kritik konsantrasyona ulaştığında, yalıtkan davranış gösteren PVA’nın dielektrik

geçirgenliğinin ve alternatif akım (AC) varlığındaki iletkenliğinin yükselip yükselmeyeceği gözlemlenmiştir. Kritik konsantrasyona ulaşıldığında seramik dolgu maddelerinin iletken dolguların arasını açmasıyla mikrokapasitör oluşumundan kaynaklı olarak dielektrik geçirgenliğin yükselmesi; iletken dolguların kendi aralarında bağlantı kuracak mesafede olmasıyla da malzemenin elektrik iletkenliğinin yükselmesi beklenmiştir. Deneysel çalışma içeriğinde, önce belirli konsantrasyonda PVA/deiyonize su çözeltisi ve hacimce %10'luk PZT/distile su karışımı ayrı ayrı hazırlanmış ve PVA çözündükten, PZT'nin de homojen bir şekilde su içerisine dağıldığı gözlemlendikten sonra süspansiyon ve çözelti birleştirilip tekrar karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma hacimce %1, %2,5, %5 ve %7,5 miktarlarında GNP'ler eklenmiştir. GNP eklentisinin, morfolojik incelemede, malzemede PZT'lerin düzensiz dağılmasının önüne geçtiği, yapının parçacıklı görünümünden pulcuklu görünüme kavuştuğu, GNP'lerin PZT'lerin içerisinde baskılanmasıyla mikrokapasitör özelliğinin görüldüğü gözlemlenmiştir. İletkenlik ve dielektrik özellikler incelendiğinde, özellikle %5 ve %7,5 konsantrasyonlardaki GNP'lerin malzemede dielektrik geçirgenliği ve AC iletkenliğini yükselttiği görülmüş, bu nedenle perkolasyon konsantrasyonunun %5 olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan deneyde, hacimce PZT ve GNP dolgu malzemelerinin toplam miktarı %15 olduğunda PVA'nın dielektrik geçirgenliğinin 100 Hz'te 6,4'ten 117'ye yükseldiği gözlemlenmiş, iletken dolgu maddesi katkısı sayesinde dielektrik özelliklerin geliştirilmesi için hacimce en az %50 dolgu malzemesi kullanılmasının zorunlu olmadığı belirtilmiştir [74].

Dielektrik katsayısı yüksek malzemelerin elektret filtre performansını gözlemlene üzerine Lou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [76], düşük maliyet ve üretim kolaylığı nedeniyle filtre kumaşlarında tercih edilen polipropilen (PP), yüksek dielektrik sabitine sahip olduğundan yarı-iletkenler ve güneş pillerinde kullanılan titanyum dioksit (TiO_2) ile katkılandırılmıştır. Deneysel çalışmada, ağırlıkça farklı miktarlarda (%1, 2, 3, 4) TiO_2 ile PP karıştırılarak eriyikten üfleme (meltblowing) işlemiyle dokusuz (nonwoven) filtre matları elde edilmiştir. Matlara elektrostatik yükleme için korona deşarj yöntemi 1 dakika süreyle uygulanmış ve üç farklı potansiyel farkın (1,5; 2; 2,5 kV/cm) filtre performansı üzerindeki etkisi de gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgularda, TiO_2 katkısının lif morfolojisinde ve lif çapında bir etki göstermediği, ancak yüklenmemiş PP'e kıyasla filtre performansında artışa yol açtığı görülmüştür. Yüklü olan kumaşlarda yüzey voltajı 1,5 ve 2 kV/cm'de

bir değişim göstermemiştir, bunun sebebi olarak korona şarj süresinin kısa olması gösterilmiştir. Ancak 2,5 kV/cm'deki yükleme işlemine tâbi tutulan kumaşların yüzey potansiyeli, ilk uygulama sonrası 550 V'tan yüksek ölçülmüş, zamanla yapılan ölçümlerde ise yine 50 V'un üzerinde kalmıştır. Yaklaşık 1500 dakika itibariyle her bir numunenin yüzey potansiyeli sabit olarak ölçülmüş, en yüksek değere 300 – 350 V arasında ağırlıkça %3 TiO₂ içeren numune ulaşmıştır. Katkı içermeyen PP'in yüzey potansiyeli 50 – 100 V arasında kalırken, katkı içeren numunelerde TiO₂ miktarı yükseldikçe potansiyelin de yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak %4 TiO₂ içeren numunenin yüzey potansiyeli, %1 TiO₂ içerikli olanla aşağı yukarı aynı kalmış ve 200 – 250 V arasında sabitlenmiştir. Bunun nedeni olarak, yüksek miktarda bulunan TiO₂'nin lifli yapı içerisinde topaklanmaya uğraması gösterilmiştir. Yüzey potansiyelinin yüksek olması, numunenin sahip olduğu yük tutma tuzaklarının/boşluklarının yüksek olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, filtre verimliliği değerleri de yüzey potansiyeli ile doğru orantılı sonuçlar vermiştir. Yüklelenmemiş PP'in sahip olduğu %72,67 verim ve 0,032 kalite faktörü değerleri, ağırlıkça %3 TiO₂ katkısı ve 2,5 kV/cm yükleme işlemi ile sırayla %96,32 ve 0,083'e yükselmiştir [76].

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, elektrostatik filtre performansına, yükleme mekanizmalarının etkisi incelenmiştir. Yükleme yöntemleri olarak korona deşarjı ve elektrostatik indükleme tercih edilmiştir. Korona deşarj uygulaması, çözeltiden üfleme ile üretilen nanoliflere yapılmış, elektrostatik indükleme için ise elektro üfleme yöntemi ile üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin filtre performansı kıyaslanmıştır.

Elektro üfleme ile elde edilecek numunelerde, nanolif oluşumunda yürütücü kuvvet olarak hem elektriksel hem de aerodinamik kuvvetlerden yararlanılmasından dolayı nanolif yapısının iyileşmesi, dolayısıyla yalnızca elektrostatik değil mekanik filtre performansının da iyileşmesi beklenmektedir. Korona deşarj yöntemi ise yüzeysel bir işlem olduğundan, indüklenmiş yüklemeye kıyasla, kazandıracakı filtre performansının daha düşük olması beklenmektedir.



2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Ana malzeme olan poliviniliden florür (PVDF) tozları, Kynar Flex 2801-00 (Molekül ağırlığı: 477,000) kodlu olup Arkema'dan [78] temin edilmiştir. Çözücü olarak, N,N-dimetil formamid (DMF) ve aseton kullanılmıştır. DMF, %99,8 saflıkta ACS ayırıcı olup Sigma Aldrich'ten [79] temin edilmiştir. Aseton ise %99,5 saflıkta olup ISOLab'dan [80] temin edilmiştir. Nötrleştirme çalışmaları için izopropil alkol (İPA) kullanılmıştır. Saflık derecesi $\geq$ %99,8 ve ACS ayırıcı olup Sigma Aldrich'ten [79] temin edilmiştir.

2.2 Yöntem

PVDF nanoliflerin üretimi, çözeltiden üfleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle optimum üretim parametrelerini belirlemek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Yapılan denemelerden elde edilen numuneler, lif olabilirlik açısından değerlendirilerek seçilen optimum numune ile filtre matlarının üretimine geçilmiştir. Üretilen matlara korona deşarj yöntemiyle elektrostatik yükleme yapılarak yükleme öncesi ve sonrası filtre performansları kıyaslanmıştır. Daha sonra aynı parametreler ile elektro üfleme yönteminde nanolif üretimi gerçekleştirilmiş ve korona deşarjı ile yüklenen numuneler ile elektro üfleme ile yük kazanan numunelerin filtre performansı kıyaslanmıştır. Ayrıntılar bu bölümde alt başlıklar halinde yer almaktadır.

2.2.1 PVDF nanoliflerin üretimi ve optimizasyonu

Nanolif üretimini gerçekleştirmek amacıyla, Şekil 2.1'de gösterilen AeroSpinner L1.0 (Areka Filtrasyon Teknolojileri Ltd. Şti.) [81] adlı elektro üfleme sistemi kullanılmıştır. Öncelikle sisteme herhangi bir güç kaynağı bağlantısı yapılmaksızın çözeltiden üfleme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ardından üretilen nanoliflere elektrostatik yük kazandırmak amacıyla, sisteme yüksek voltajlı güç kaynağı bağlanarak elektro üfleme üretimleri yapılmıştır.



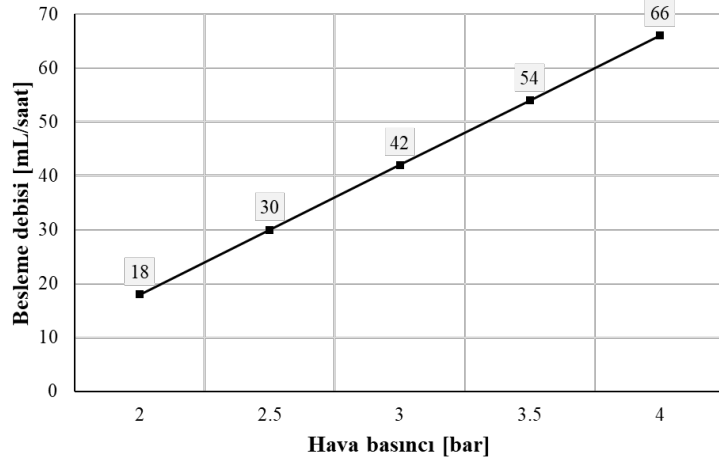
Şekil 2.1 : Elektro üfleme cihazı [81].

PVDF tozu, dimetil formamid (DMF), aseton ve bu ikisinin farklı oranlarda karışımında çözülerek çözelti hazırlanmıştır. Nanolif üretiminde uygulanan parametreler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Malzeme parametrelerinde, çözelti konsantrasyonu ağırlıkça %12’ye sabitlenmiş, çözücü içeriğinde DMF:Aseton oranı 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 ve 0:100 olarak belirlenmiştir. Üretim parametrelerinde ise 2, 3 ve 4 bar hava basınçları denenmiştir. Nozul-toplayıcı mesafesi, kullanılan makinenin çıkabildiği azami mesafe olan 25 cm’ye sabitlenmiş ve üretim süresi 10 dakika ile sınırlı tutulmuştur.

Çizelge 2.1 : PVDF nanoliflerin çözeltiden üfleme ile üretilmesinde uygulanan parametreler.

Parametreler	Değerler
Çözelti konsantrasyonu	Ağırlıkça %12
Çözücü oranı (DMF/Aseton)	100/0; 70/30; 50/50; 30/70; 0/100
Hava basıncı [bar]	2; 3; 4
Üretim mesafesi [cm]	25
Üretim süresi [dk]	10

Üretimde çözelti beslemesi, nozul geometrisi gereği basınçlı havanın etkisiyle gerçekleştirildiği için besleme hızı basınca bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Yapılan gözlemler sonucu elde edilen besleme hızı verileri, Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir. Bu durumda, 2, 3 ve 4 bardaki üretimler sırasıyla 18, 42 ve 66 mL/saat’lik besleme debilerine tekabül etmektedir.



Şekil 2.2 : Kullanılan nozul için basınç-besleme debisi grafiği.

Üretim denemeleri için 5 farklı çözücü oranına sahip 5 çözeltinin hazırlanmasında, öncelikle çözücü karışımları hazırlanarak manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında yaklaşık 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra PVDF eklenmesi yapılarak karıştırma sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanıp homojen çözelti elde etmek amacıyla bir gece boyunca karıştırıcıda tutulmuştur. Karıştırma işleminden sonra çözeltiler oda sıcaklığına getirilmiştir.

Üretim için, çözeltiler 25 mL'lik şırınga içerisine alınıp nozul ile bağlantısı yapılmıştır. Üretimler 35 gsm polyester nonwoven üzerine yapılmıştır. Her bir çözeltiden 2, 3 ve 4 barda 10'ar dakikalık üretimler yapıp her biri 30 cm x 30 cm boyutunda 15 farklı numune elde edilmiştir.

Numune isimleri, içeriğindeki DMF/aseton oranına göre belirlenmiştir. 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 ve 0/100 oranına sahip numuneler sırasıyla 100D, 70D, 50D, 30D ve 0D olarak isimlendirilmiştir.

Çözeltiden üfleme ile yapılan üretimlerden sonra belirlenen optimum parametreler ile elektro üfleme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretim için yüksek voltajlı güç kaynağının kapasitesine göre en yüksek değerde sabit kalınması hedeflenmiş bu değer 20 kV olarak belirlenmiştir. Daha yüksek voltajlarda ark oluşumu sorunuyla karşı karşıya kalınmıştır.

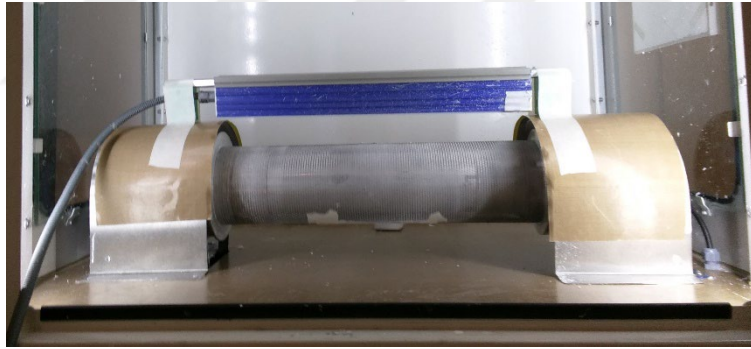
2.2.2 Korona deşarj uygulaması

Korona yüklemesi, Chargemaster 5 (Simco Ion) [82] isimli negatif korona deşarj cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.3a'da cihazın güç kaynağı, b'de ise yükleme elektrodu gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Korona deşarj sistemi, a) güç kaynağı, b) yükleme elektrodu.

Korona uygulaması için, cihazın elektrodu, lif üretimi için kullanılan AeroSpinner L1.0 cihazının toplayıcısı üzerine, cihazın teknik bilgilendirme katalogunda belirtilen mesafede (4 cm) yerleştirilmiştir (Şekil 2.4). Numunelerden 15 cm x 15 cm boyutlarında alınarak toplayıcı üzerine kağıt bant ile sabitlenmiştir. Yükleme voltajı, 22 ± 2 kV olarak ayarlanmıştır. Toplayıcı 23 devir/dakika hızla döndürülerek numunenin korona alanından geçmesi sağlanmış ve bu işlem 5 dakika boyunca uygulanmıştır.



Şekil 2.4 : Korona deşarj uygulaması için sistem kurulumu.

2.3 Karakterizasyon

2.3.1 Çözelti viskozitesi

Viskozite ölçümleri için Şekil 2.5'te verilen Fungilab [83] döner viskozimetre kullanılmıştır. Cihazda viskozite ölçümü, belirli çaplara sahip disklerin sıvı içerisinde belirli hızda döndürülmesi için gereken torkun ölçülmesi prensibine dayalıdır. Kullanılacak olan diskin çapı, ölçüm için seçilen kapların çapına göre seçilmiştir. Cihazda ölçüme başlarken seçilen disk bilgisi girildikten sonra dönme hızı, ölçülebilecek en yüksek viskoziteye göre manuel olarak seçilmektedir.



Şekil 2.5 : Viskozite ölçüm cihazı.

2.3.2 Lif morfolojisi

Liflerin morfolojik incelemesi, TESCAN VEGA3 taramalı elektron mikroskobu (SEM) [84] aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden en az 500 kat en fazla 15000 kat büyütmede görüntüler alınarak değerlendirme yapılmıştır.

2.3.3 Lif üretilebilirlik (spinnability) değerlendirmesi

Elde edilen numunelerdeki kusurlu yapılar hesaba katıldığında, optimum değerlere karar vermek amacıyla “lif üretilebilirlik (spinnability)” olarak adlandırılan bir parametre belirlenmiş ve dört kıstas seçilerek 1 “başarısız”, 5 “başarılı” olmak üzere 1’den 5’e kadar puanlandırılmıştır. Seçilen kıstaslar, (i) ölçüm alanındaki damlacık/küreciklerin kapladığı alanın toplam ölçüm alanına oranı; (ii) ölçüm alanındaki demetli nanolif sayısının toplam nanolif sayısına oranı; (iii) ölçüm alanındaki lif adedi ve (iv) nanolif çapı olup, sınır değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Lif üretilebilirlik kıstasları.

Puan	Kıstas 1	Kıstas 2	Kıstas 3	Kıstas 4
1	> 0,33	> 0,67	< 100 adet	> 1 μm
2	0,22 – 0,33	0,45 – 0,67	100 – 233 adet	700 - 1000 nm
3	0,12 – 0,22	0,23 – 0,45	233 – 366 adet	400 - 700 nm
4	0,01 – 0,12	0,01 – 0,23	366 – 500 adet	100 - 400 nm
5	< 0,01	< 0,01	> 500 adet	< 100 nm

1: başarısız; 5: başarılı
Değerlendirme alanı: 4000 μm^2
Kıstas 1 formül: damlacıkların kapladığı alan / toplam alan
Kıstas 2 formül: demetli nanolif sayısı / toplam nanolif sayısı
Kıstas 3 koşul: ölçüm alanında kalan toplam lif sayısı
Kıstas 4 koşul: en az 50 ölçümün ortalaması

Lif üretilebilirlik değerlendirmeleri için, alınan SEM görüntülerine ImageJ yazılımı [85] üzerinden ölçüm yapılmıştır. Ölçüm alanı, boşluğun olmadığı bölgeler hesaba katılarak $4000 \mu\text{m}^2$ olarak belirlenmiştir. 1 , 2 ve 3 numaralı kıstaslar 15'er bölge üzerinden, nanolif çapı ölçümleri ise en az 50 nanolif üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yalnızca 4 barda üretilmiş olan 100D numunesinden 35 nanolif çapı ölçümü alınabilmiştir. Sınır değerleri seçilirken, öncelikle en yüksek ve en düşük değerlere ihtiyari olarak karar verilmiştir. 1 numaralı kıstasta, ölçüm alanının üçte birinden fazlasının damlacık/küreciklerden oluşması; 2 numaralı kıstasta ise üçte ikiden fazlasının demetli liflerden oluşması “başarısız”olarak değerlendirilmiştir. En yüksek puanı alacak olan numunede, kusurlu yapıların alanın %1'inden daha düşük bir bölgeyi kaplaması gerektiği düşünülmüştür. 3 numaralı kıstasta ise en yüksek lif miktarı 500, en düşük lif miktarı ise 100 adet olarak belirlenmiştir. Alt ve üst değerler belirlendikten sonra ara değerler için artış miktarını hesaplamada Şekil 2.6'da gösterilen işlemler yapılmış, kusurathlı çıkan değerler, virgülden sonraki değere göre yukarı veya aşağı yuvarlanmıştır. Bu yöntem, ilk üç kıstas için uygulanmış, Şekil 2.6 içeriğinde birinci kıstasın değerleri gösterilmiştir. 4 numaralı kıstas için nanolif üretimi göz önünde bulundurularak, ortalama $1 \mu\text{m}$ 'den yüksek lif çaplarına sahip olan numuneler “başarısız” olarak nitelendirilmiş, 100 nm 'den düşük ortalama nanolif çapına sahip olanlar ise “başarılı” görülmüştür. Artış miktarı, 300'er nm'ye sabitlenmiştir.

Üst sınır	Alt sınır	
33	a	$33 - a = a - b = b - 1$
a	b	$33 + b = 2a$
b	1	$2b - 1 = a$
		$33 + b = 2(2b - 1) \rightarrow 35 = 3b \rightarrow \mathbf{b = 11,67; a = 22,34}$

Şekil 2.6 : Lif üretilebilirlik tablosunda ilk üç kıstas için artış miktarı hesaplaması.

2.3.4 XRD

Malzeme içeriğindeki kristal yapıların incelenmesi için X-ışını kırınım spektrometresi (XRD) cihazı kullanılmaktadır. Bu sistemde, malzeme üzerine X ışınları gönderilerek ışınların uğradığı kırınım ve yansıma açılarına göre bir açı-yoğunluk grafiği oluşturulur. Grafikteki karakteristik tepe noktaları üzerinden malzeme özellikleri değerlendirilir. Bu tez kapsamında, XRD ölçümleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan Rigaku Ultima IV cihazı [86] ile, $10 - 90^\circ$ aralığındaki 2θ açılarında, Cu K α radyasyonu ile $0,02$ artışta ölçüm alınmıştır.

2.3.5 FTIR

Fouirer transform kızılötesi spektrofotometre (FTIR) cihazı, malzeme içeriğindeki bağların ve fonksiyonel grupların incelenmesi amacıyla belirli dalga sayısına malzemenin absorpsiyon veya geçirgenlik tepkisinin kaydedildiği bir sistemdir. Bu tez kapsamında, FTIR ölçümleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan Bruker Alpha FTIR spektrometresi [87] ile $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapılmıştır.

2.3.6 Filtre performansı

Numunelerin parçacık yakalama kabiliyeti ve basınç farkı, TSI 8130A Filtre Test Santrali [88] aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibi, filtre malzemelerinin giriş ve çıkış akışındaki parçacık miktarını oranlayarak filtre verimini hesaplamak ve yine giriş ve çıkış akışındaki basıncı ölçerek basınç farkını belirlemektir. Filtre testleri, 95 L/dakika akış debisinde, 15,8 cm/saniye akış hızında, ortalama çapları $0,3 \mu\text{m}$ olan sodyum klorür (NaCl) tuz parçacıkları üzerinden yapılmıştır.

Filtre performans değerlendirmesi için, üretim sonrasında, İPA ile nötralizasyon işlemi sonrasında ve 3, 7 ve 17. gün sonlarında olmak üzere her bir parametreden 5'er numune test edilmiştir. Zamana bağlı tekrarlı testler için numuneler 65 ± 3 nemde ve $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bekletilmiştir.

2.3.7 Hava geçirgenliği

Filtrelerin bulundukları havalandırma sistemlerinde enerji kaybının en aza indirilmesi, yüz maskelerinde ise nefes alabilirlik açısından filtre yapılarında hava geçirgenliği ölçümü kritik öneme sahiptir. Bu tez kapsamında, hava geçirgenliği ölçümleri Prowhite Airtest II cihazı [89] vasıtasıyla, ASTM D737 standardına göre, 38 cm^2 ölçüm alanında, 125 Pa basınçta yapılmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Çözelti özellikleri

Ağırlıkça %12 konsantrasyona sahip, farklı çözücü oranlarındaki PVDF/DMF/aseton çözeltilerinin viskozite değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

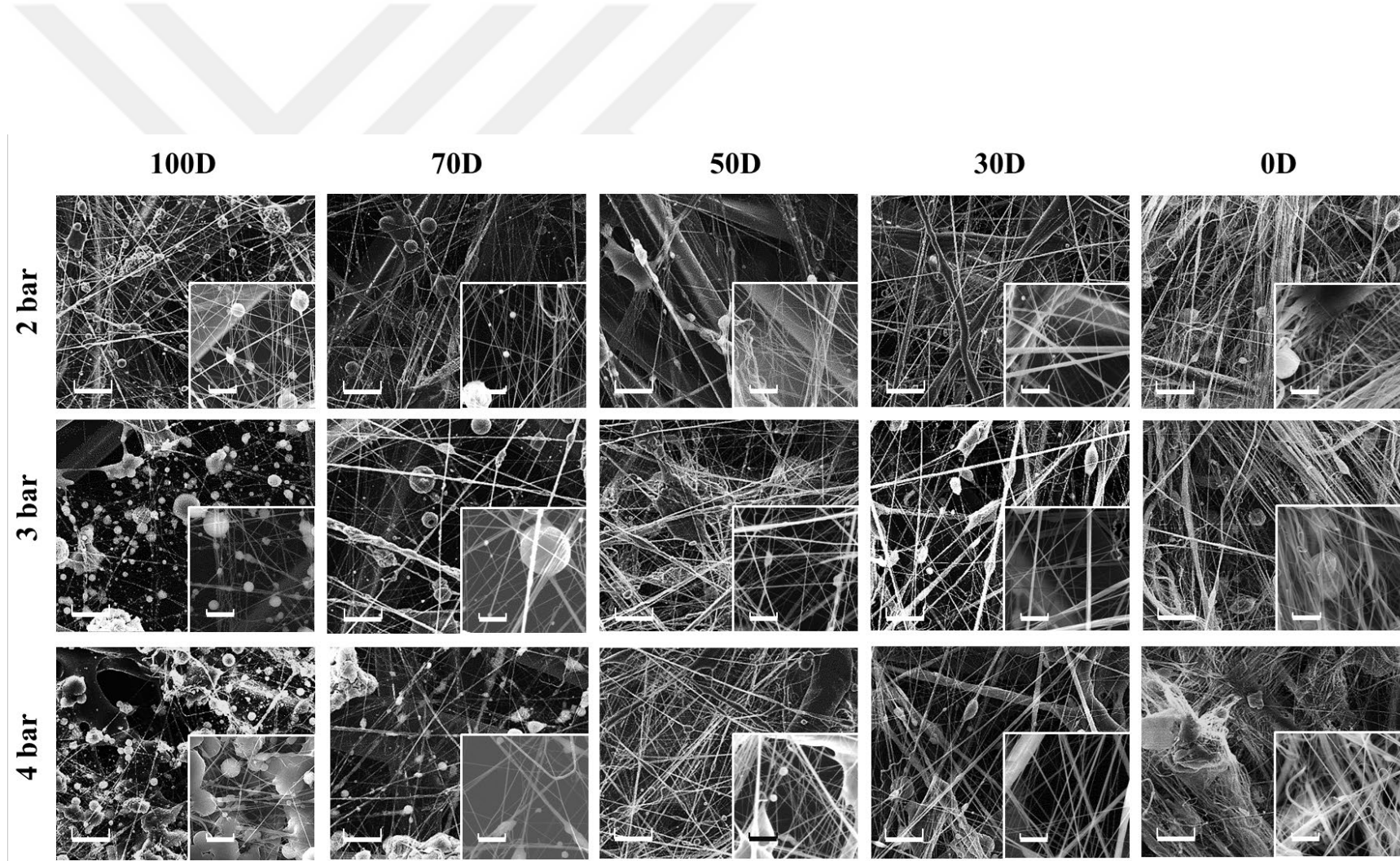
Çizelge 3.1 : Polimer çözeltilerinin viskoziteleri.

Numune adı	Çözücü oranı (DMF/aseton)	Viskozite [mPa.s]
100D	100/0	317
70D	70/30	306
50D	50/50	115
30D	30/70	110
0D	0/100	65

Çizelgedeki verilere göre, çözücü içeriğindeki aseton miktarının artırılması, viskoziteyi düşürmüştür. Elde edilen bu sonuç, literatür ile benzerlik göstermektedir. Aseton/DMF oranlarının değiştirildiği çözeltilerle çalışılan kaynaklarda, DMF miktarının artmasının çözelti viskozitesini artırdığı gözlemlenmiştir [89]–[91]. Huang ve arkadaşları, bununla ilgili olarak asetonun PVDF çözeltisinin yapısındaki moleküler etkileşimleri zayıflatması yönünde tahminde bulunmuştur [91].

3.2 Lif morfolojik özellikleri

Üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri, Şekil 3.1’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, her bir numunede damlacık, kürecik (bead), demetli nanolifler gibi kusurlu yapıların yer aldığı gözlemlenmektedir. Üretim süresinin kısa tutulması nedeniyle, toplanan nanolif miktarı da az olmuştur. Ancak çözücü içerisinde DMF’in artmasının damlacık ve küreciklerin artmasına, asetonun artmasının ise nanolif demetlerinin artmasına yol açtığı görülmektedir. Yusoff ve Shaari, yüzey gerilimi yüksek olan çözücülerin jet oluşumunu engellemesinden kaynaklı olarak damlacık ve kürecik oluşturmaya meyilli olduğunu belirtmiştir [92]. DMF ve asetonun sahip olduğu yüzey gerilimi, 20 °C’de sırasıyla 37,10 mN/m ve 25,20 mN/m’dir [93]. Bu durumda DMF’in asetona kıyasla damlacık/kürecik oluşturma ihtimalinin yüksek olduğu sonucu çıkarılabilmektedir.



Şekil 3.1 : Çözeltiden üfleme ile üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Büyük resimler 1000 kat, küçükler 5000 kat büyütme olup skalalar büyük resim için 20 μm , küçük resim için 5 μm 'dir.

Elde edilen nanoliflerdeki kusurlu yapılar göz önünde bulundurulduğunda, lif oluşumuna sayısal bir yorum yapabilmek ve ilerleyen üretimler için optimum çözelti parametrelerini belirlemek amacıyla lif üretilebilirlik değerlendirmesi yapılmıştır.

3.3 Lif üretilebilirlik değerlendirmesi

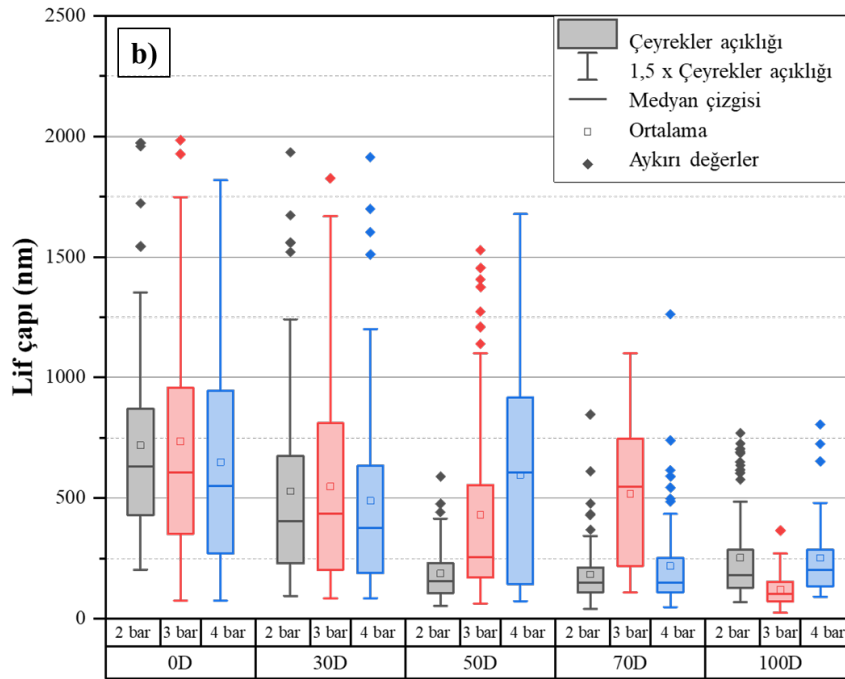
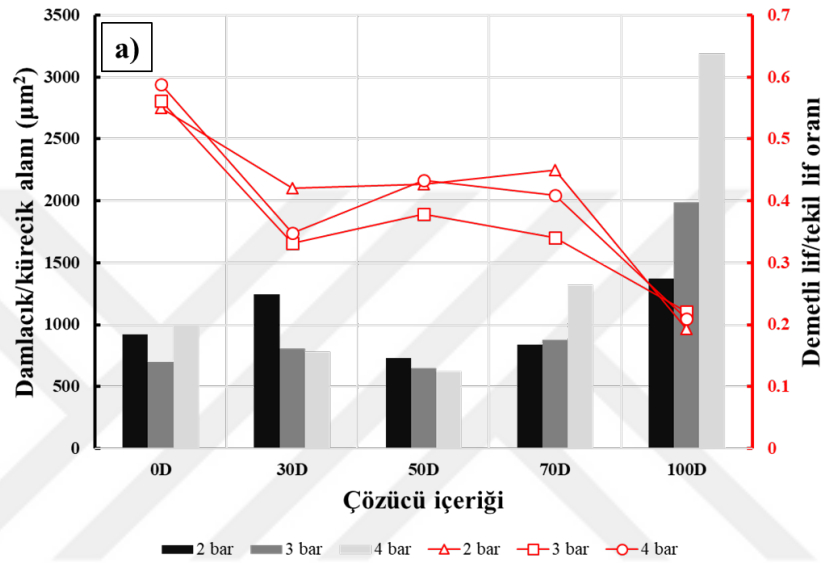
Lif üretilebilirlik açısından yapılan değerlendirmelere göre, numunelerin aldıkları lif üretilebilirlik puanları Çizelge 3.2’de yer almaktadır. Her bir kıstas kendi içinde değerlendirildiğinde, çözeltideki DMF miktarının artmasının 1 ve 3 numaralı kıstaslardaki puanının düşmesine ancak 2 ve 4 numaralı kıstaslardan yüksek puan almasına yol açtığı gözlemlenmektedir. Bu durumda, çözeltide DMF’in asetonun fazla oranda yer almasının lif oluşumundan ziyade damlacık/kürecik oluşumuna yol açtığı ancak nanolif çapını da düşürdüğü sonucuna ulaşılmaktadır. Damlacık oluşumu ile ilgili bir önceki başlıkta iki çözücünün yüzey gerilimleri kıyaslanmıştır. Nanolif çapı ile ilgili ise Yousefzadeh, buhar basıncının yüksek olmasının lif çekim jetinde viskoz kuvvetleri yükselttiğini bunun da nanolifin incelmeye karşı direnç oluşturduğunu belirtmiştir [42]. Her iki çözücünün buhar basıncı kıyaslandığında, 20 °C’de asetonun 184 mmHg [80] DMF’in ise 2,7 mmHg [79] olduğu bilinmekte ve elde edilen sonuçlar Yousefzadeh’in yorumu ile örtüşmektedir. Nanolif demetleri ile ilgili olan 2 numaralı kıstasa dair değerlendirme sonuçları incelendiğinde, aseton oranını artırmanın numunelerde nanolif demetlerinin sayısını artırdığı görülmektedir. Ahmadian ve arkadaşları, çözelti viskozitesinin düşük olmasının jet içerisinde kararsız bölgelerin sayısının artmasına yol açtığını belirtmiştir [94]. Nanolif üretimi ile ilgili başlıkta, Xiao ve arkadaşlarının bu tip kararsız bölgelerin dallanmış yapıların ortaya çıkmasına yol açtığını belirten bir çalışmasından bahsedilmiştir [53]. Burada da, aseton miktarının artmasının çözelti viskozitesini düşürdüğü düşünüldüğünde, demetlerin asetonlu çözeltilerde daha fazla olmasının jetteki kararsız bölgelerden kaynaklı olabileceği ön görülmektedir. 3 numaralı kıstas olan lif miktarı değerlendirildiğinde ise çözücüde sırf aseton içeren numuneler ile sırf DMF içeren numunelerin düşük puan aldığı gözlemlenmektedir. DMF’in artmasının damlacık oluşumuna yol açması, asetonun artmasının ise hem lif çapını yükseltip hem de demetlerin sayısını artırması nedeniyle ölçüm alanındaki lif sayısı, bu numunelerde diğerlerine kıyasla az olmuştur. Her bir kıstastan alınan puanların ortalaması alındığında, 3,5 puan almış olan 3 barda üretilmiş 30D numunesi, optimum olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.2 : Lif üretilebilirlik değerlendirme sonuçları.

Numuneler	Değerlendirme puanları				
	Kıstas 1	Kıstas 2	Kıstas 3	Kıstas 4	Ortalama
0D 2 bar	2	2	2	1	1,75
0D 3 bar	3	1	3	2	2,25
0D 4 bar	2	1	2	3	2
30D 2 bar	2	2	4	3	2,75
30D 3 bar	3	3	5	3	3,5
30D 4 bar	3	2	5	3	3,25
50D 2 bar	3	2	4	4	3,25
50D 3 bar	3	2	4	3	3
50D 4 bar	3	2	3	3	2,75
70D 2 bar	3	2	3	4	3
70D 3 bar	3	2	3	3	2,75
70D 4 bar	1	2	3	4	2,5
100D 2 bar	1	3	2	4	2,5
100D 3 bar	1	3	2	4	2,5
100D 4 bar	1	3	2	4	2,5

Çözücü oranı ve basıncın lif üretilebilirlik kıstaslarına olan etkisi, Şekil 3.2'deki grafiklerde gösterilmiştir. 1 ve 2 numaralı kıstaslarla ilgili olan a grafiği incelendiğinde, DMF oranının artmasının damlacık/kürecik miktarını artırdığı, ancak nanolif demetlerinin oluşmasını azalttığı görülmektedir. Özellikle sadece DMF içeren 100D numunesinde damlacık alanının diğerlerine nazaran açık ara bir farkla yükseldiği gözlemlenmektedir. 0D ve 30D numunelerinde, 70D'ye yakın veriler elde edilmiştir. Çözültideki aseton miktarının artması, nozulda tıkanmaların olmasına yol açtığından, 0D ve 30D numunelerinin üretimi esnasında harici müdahale yapılmıştır. Söz konusu müdahalelerin, bu iki numunede yüksek damlacık/kürecik alanı oluşmasına yol açtığı düşünülmektedir. Her bir numunenin kendi içinde basıncın etkisi incelendiğinde, 0D'de 2 bar ve 4 barda yüksek, 3 barda düşük damlacık/kürecik miktarı olduğu gözlemlenmektedir. Yine, üretim esnasındaki müdahalelerin bu duruma sebebiyet vermiş olabileceği yorumu yapılabilmektedir. 30D ve 50D numunelerinde, basıncın yükselmesinin damlacık/kürecik oluşumunda azalmaya yol açtığı görülmektedir. Fakat 70D ve 100D numunelerinde, bunun tersi bir etki gözlenmiş ve basıncın yükselmesi, damlacık/kürecikleri artırmıştır. Kullanılan sistemde, basınç ile besleme hızı arasında doğru orantı olduğundan 70D ve 100D'deki oluşuma besleme hızının artışı sebep olarak gösterilebilmektedir. Çözücü oranının nanolif demeti oluşumuna etkisi incelendiğinde, sadece aseton içeren numunelerde nanolif demetleri fazla iken sadece DMF içeren numunelerde azalmıştır. Bu iki çözücünün karışımını içeren numunelerde ise demet oluşumunda birbirine yakın etki

olduğu görülmektedir. Basınç değişiminin demet oluşumuna etkisi incelendiğinde ise tek tip çözücünden elde edilen 0D ve 100D numunelerinde basınç değişiminin demetlenme miktarını etkilemediği gözlemlenmiştir. Karışım çözücü içeren 30D, 50D ve 70D numunelerinde ise 3 barın demetlenmeye en az yol açan basınç olduğu, sırayla 2 ve 4 barda demetlenmenin yükseldiği görülmektedir. Nanolif demetlerinin ve damlacık/küreciklerin oluşumuyla ilgili bu durum değerlendirildiğinde de, yine optimum numunenin 30D ve optimum basıncın da 3 bar olduğu sonucuna varılmıştır.



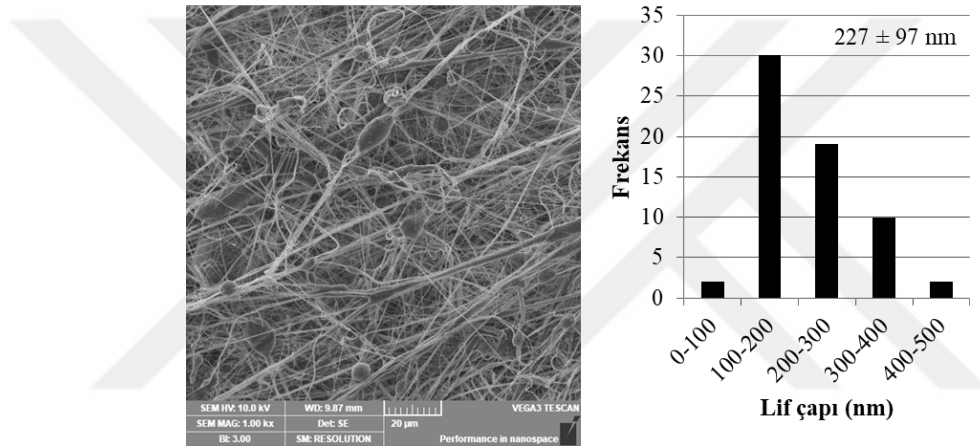
Şekil 3.2 : Çözücü içeriği ve basınca göre a) numunelerdeki kusurlu yapılar (sütunlar siyah y eksenini, çizgiler kırmızı y eksenini ifade etmektedir), b) nanolif çapları.

Şekil 3.2b’de lif üretilebilirlik kıstaslarından lif çapı ile ilgili ayrıntılar yer almaktadır. Her bir üretimde, asimetrik pozitif dağılım elde edilmiştir. Çözücüsü sadece aseton olan 0D numunelerinde, 2, 3 ve 4 barda sırayla ortalama 719 ± 409 , 736 ± 499 ve 649 ± 424 nm çaplara sahip nanolifler elde edilmiştir. Numunelerin sahip olduğu demetli nanolifler nedeniyle hem standart sapma yüksek çıkmış hem de çeyrekler açıklığı⁴ geniş bir aralığa sahip olmuş; 1,5 kat çeyrekler açıklığı⁵ içerisine $1 \mu\text{m}$ ’den yüksek çaplara sahip olan nanolifler dâhil olmuştur. Demetlerin fazla olması nedeniyle, 3 ve 4 bardaki üretimlerde, $1,5 \mu\text{m}$ ’den daha yüksek lif çapı “aykırı değer” grubundan ziyade “en yüksek” noktada yer almıştır. Bu numunelerde her bir basınçta benzer istatistiksel dağılım olduğu görülmektedir. 30D numunelerinde, 2, 3 ve 4 barda sırayla ortalama 528 ± 399 , 547 ± 402 ve 490 ± 389 nm çaplarda nanolif elde edilmiştir. Ortalama nanolif çapları 0D numunelerine göre daha düşük olmasına rağmen yine demetlenmeler nedeniyle $1 \mu\text{m}$ ’den yüksek çaplara sahip lifler 1,5 kat çeyrekler açıklığına girmiştir. 0D’de olduğu gibi, dağılım grafiği basınç değişiminden etkilenmemiştir. 50D numunelerinde birbirinden çok farklı üç grafik görülmektedir. Bu numunelerde lif çapı dağılımına basıncın etkisi olmuştur. 2, 3 ve 4 barda sırasıyla nanolif çapı ortalamaları 187 ± 112 , 431 ± 376 ve 596 ± 431 nm olarak ölçülmüştür. Lif çaplarındaki bu artışa sebep olarak besleme hızının yükselmesi gösterilebilir. 70D’li numunelerde de nanolif çapı dağılımı basınçtan etkilenmiş ancak 50D’de olduğu gibi sıralı bir artış veya azalmadan söz etmek mümkün olmamıştır. 2, 3 ve 4 barda sırasıyla 183 ± 125 , 516 ± 284 ve 218 ± 189 nm ortalama nanolif çapları elde edilmiştir. En düşük nanolif çaplarına çözücü olarak sadece DMF’in kullanıldığı 100D numunelerinde ulaşılmıştır. Nanolif çapı dağılımları diğer numunelere kıyasla dar alana yayılmış ve sırasıyla ortalama 252 ± 180 , 120 ± 69 ve 252 ± 171 nm çaplı nanolifler elde edilmiştir. Nanolif çapı dağılım grafikleri ve nanolifli malzemedeki kusurlu yapılar göz önünde bulundurulduğunda, optimum numunenin 30D çözelti ile 3 barda üretilen numune olduğu sonucuna varılmış, elektret filtre matı üretimleri bu değerler ile gerçekleştirilmiştir.

⁴ Çeyrekler açıklığı, küçükten büyüğe doğru sıralı istatistik veri dizisinde, ortanca terimin altında kalan verilerin ortancası (alt çeyrek) ve üstünde kalan verilerin ortancası (üst çeyrek) arasındaki bölgedir.

⁵ 1,5 kat çeyrekler açıklığı, veri dizisindeki en düşük ve en yüksek değer arasında kalan, çeyrekler açıklığının 1,5 ile çarpılması sonucu elde edilen bölgedir. Bu bölgenin dışında kalan veriler, “aykırı değer” olarak adlandırılmaktadır.

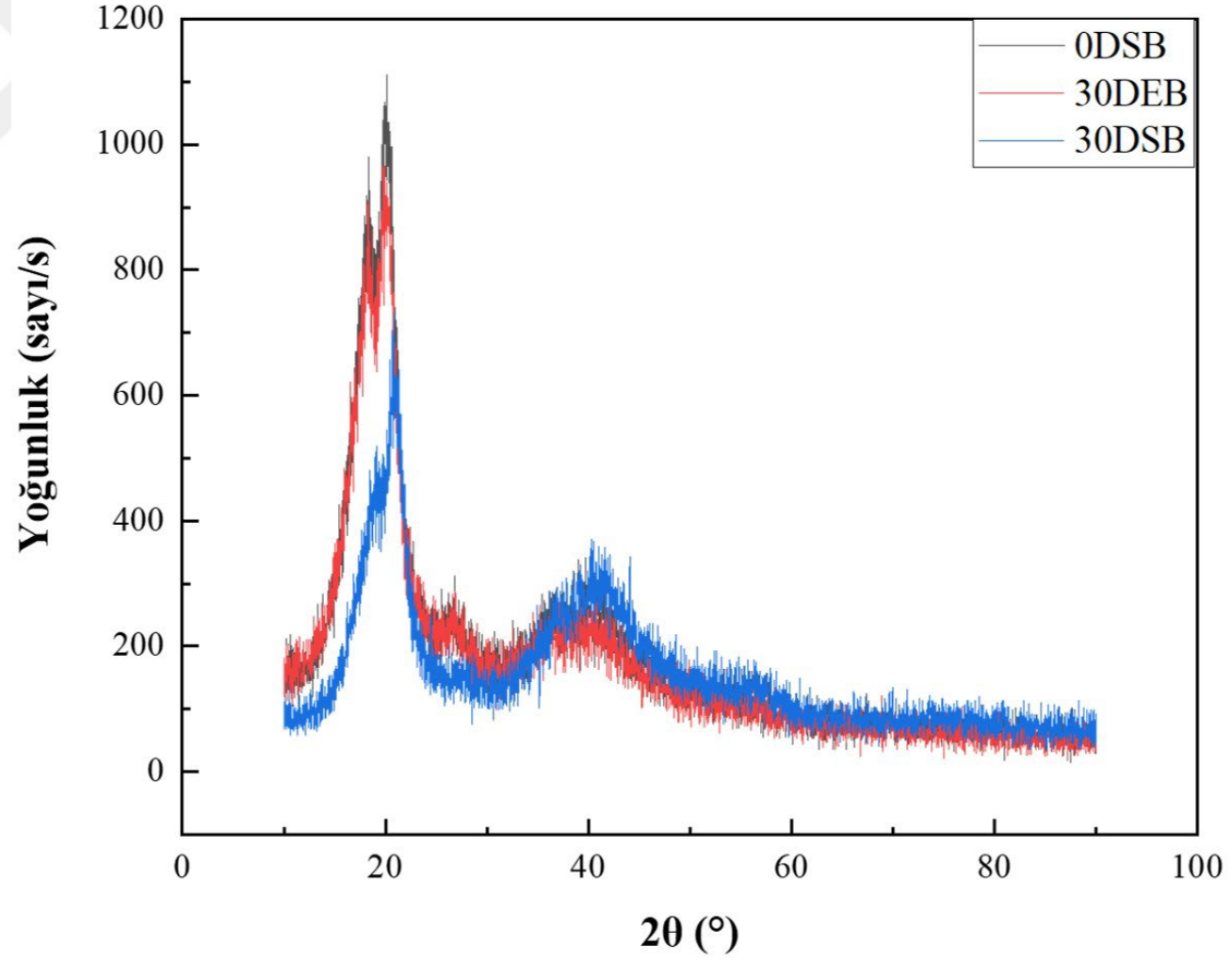
30D çözeltisi ile 3 barda ve 20 kV elektrik alanda, elektro üfleme üretimleri yapılmıştır. Bu üretimlerden elde edilen liflerin SEM görüntüsü ve nanolif çapı dağılım grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir. Çözeltiden üfleme ile aynı parametreler ile elde edilen numuneyle kıyaslandığında nanolif çapının 547 ± 402 nm'den 227 ± 97 nm'ye düştüğü görülmektedir. Nanolif çapında neredeyse yarı yarıya bir azalma elde edilmiş ve standart sapma da daha düşük bir değer almıştır. Bunda, jet oluşumunda ilave bir yürütücü kuvvet olmasının jetteki bölgesel kararsızlıkların azalmasına yol açmış olabileceğinin etkisi olmuştur. Çözeltide direnç kuvveti oluşturan viskoz ve yüzey gerilimi kuvvetlerine karşın basınçlı havanın aerodinamik kuvvetlerine ek olarak elektriksel kuvvetin eklenmesi, nanolif çapını düşüren bir etkiye yol açmıştır.



Şekil 3.3 : Elektro üfleme ile üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve nanolif çapı dağılımı grafiği.

3.4 XRD

Çözücü içeriğinin ve üretimde elektrik alan kullanımının üretilen matların kristal yapıları üzerindeki etkilerini incelemek üzere Şekil 3.4'teki grafik oluşturulmuştur. Grafikteki numune isimlendirmeleri içerdiği çözücüye ve üretim yöntemine göre yapılmıştır. Buna göre; yukarıda yapılmış olan ve çözücü içeriğini temel alan 0D ve 30D isimlendirmelerine, çözeltiden üfleme temsili etmek üzere SB, elektro üfleme temsili etmek üzere de EB eklentisi yapılmıştır. Elektro üfleme ile üretim yalnızca optimum çözeltiye yapıldığından 0D'nin elektro üfleme karşılığı bulunmamaktadır. XRD ölçümünde sağlıklı sonuç alınabilmesi için, nanoliflerin, üzerine üretildiği taban nonwovenden tamamen ayrılması gerekmektedir. Ancak 100D numunesi, sahip olduğu damlacıklı yapı nedeniyle kaplandığı taban nonwovenden ayıramadığı için sağlıklı bir ölçüm yapılamadığından grafiğe dahil edilmemiştir.

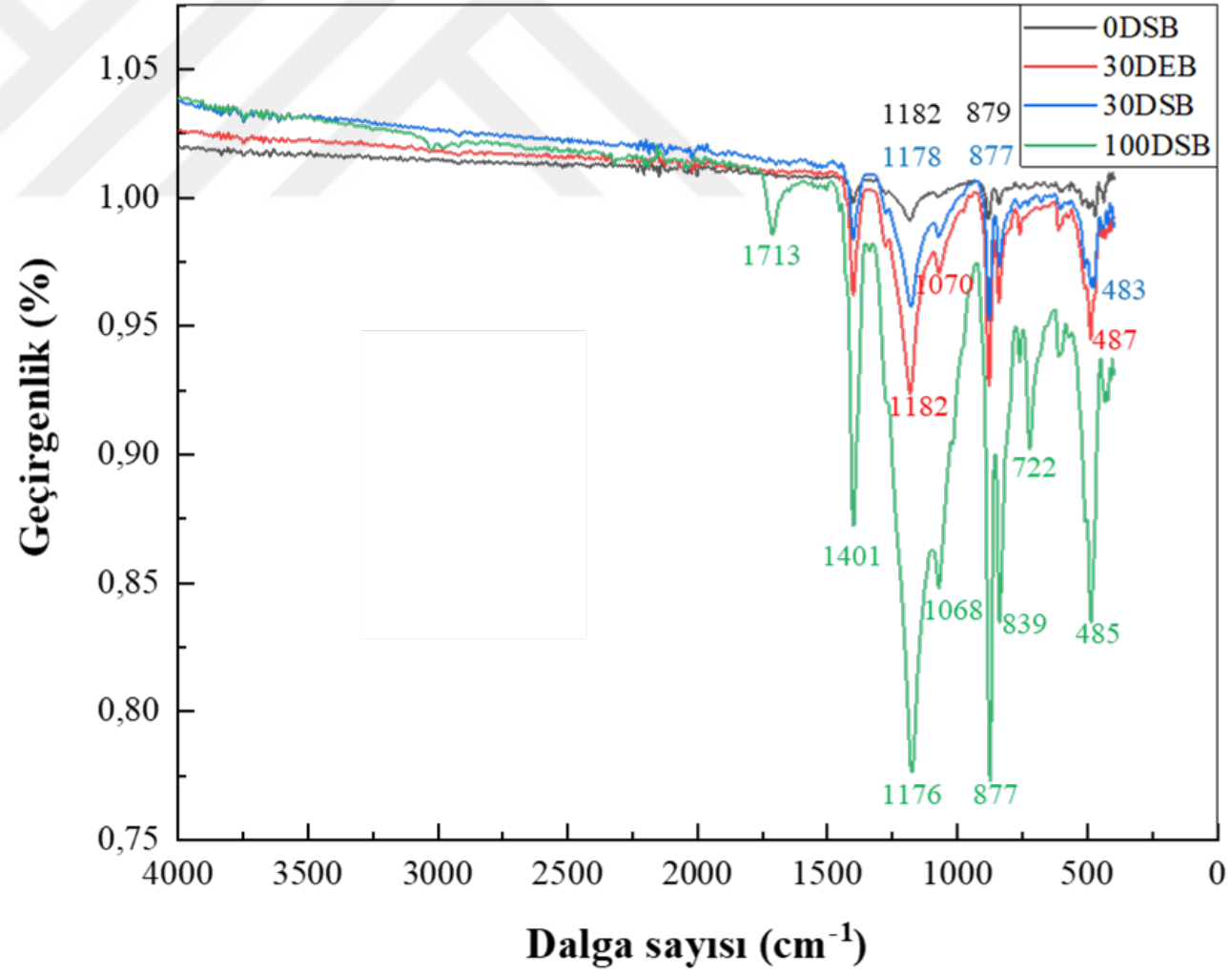


Şekil 3.4 : Çözücü içeriğine ve üretim yöntemine göre XRD eğrileri.

Şekil 3.4'teki grafikte, 0DSB ve 30DEB'nin aynı karakteristik tepe noktalarını verdiği görülmektedir. Bu iki numunedeki tepe noktaları, 18° , 20° , 26° ve 40° 'lik 2θ değerlerine karşılık gelmektedir. Bu açılardan 18° ve 26° 'nin γ [95], 20° ve 40° 'lerin β fazını [96] ifade ettiği bildirilmiştir. Sadece aseton ile yapılan üretimin, kristal yapı açısından elektrik alan kullanılarak yapılan bir üretimle benzer sonuç vermiş olduğu görülmektedir. Az bir farkla 26° 'deki karakteristik tepe noktası, 0DSB'de daha yüksek çıkmıştır. Öte yandan 30DSB'de elde edilen karakteristik tepe noktaları, 26° ve 40° 'de görülmüştür. Bu numunede, diğer iki numuneye kıyasla γ fazı daha düşük, β fazı daha yüksek yoğunlukta elde edilmiştir.

3.5 FTIR

Numunelerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar ve bağların incelenmesi için oluşturulan FTIR grafiği Şekil 3.5'te verilmiştir. Yine 100DSB isimli numunede, sahip olduğu destek kumaştan ötürü farklı karakteristik tepe noktalarına rastlanmaktadır. 100DSB'de 1713 cm^{-1} 'de görülen karakteristik tepe noktası, polyesterdeki C=O karbonil esnemesine karşılık gelmektedir [97], [98]. Bu nokta, numunenin tabanında kullanılan destek kumaştan kaynaklı olarak görülmüştür. Ayrıca yalnızca 100DSB numunesinde görülen 722 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe noktası da, polyesterdeki C=O bağlanmasını göstermektedir [99]. Tüm numunelerde yer alan 1401 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe noktaları CH eğilme titreşimlerine, 1182 cm^{-1} simetrik ve asimetrik CF₂ titreşimlerine, 1068 ve 877 cm^{-1} 'de C-H dalgalanma titreşimine, 839 cm^{-1} C-F titreşimine, 487 cm^{-1} ise CF₂ deformasyonuna karşılık gelmektedir [100]. Bahsedilen bu fonksiyonel gruplara ait karakteristik tepe noktalarının geçirgenlik yoğunluğunun en yüksekten en düşüğe sıralaması, 100DSB, 30DEB, 30DSB ve 0DSB şeklindedir. Bu da göstermektedir ki, aseton miktarının artması, kimyasal bağların deforme olmasına yol açmıştır. FTIR eğrilerinden malzemenin kristal yapısı hakkında da bilgi edinmek mümkündür. 1401 , 1176 , 1068 , 877 cm^{-1} 'de görülen karakteristik tepe noktalarının PVDF'in tüm kristal fazlarında görüldüğü bildirilmektedir. 839 cm^{-1} ise hem β hem de γ fazına karşılık gelmektedir [101]. 760 ve 485 cm^{-1} ise α fazını göstermektedir [101], [102]. Fonksiyonel gruplardan baskınlığın CH bağlanmasından CF bağlanmasına geçtiği durumda, kristal yapının β 'dan α 'ya geçtiği de görülmektedir.



Şekil 3.5 : Çözücü içeriğine ve üretim yöntemine göre FTIR eğrileri.

3.6 Filtre performans değerlendirmesi

Çözeltiden üfleme ile elde edilen numuneler ile elektriksel yük kazandırılmış numunelerin filtre test sonuçları izelge 3.3'te verilmiştir. Korona uygulamasının filtre verimini %13 artırdığı görülmektedir. Basınç farkı sabit kalırken filtre veriminin yükselmesi, kalite faktörünün de yükselmesine yol açmıştır. Öte yandan, üretimde elektrik alan uygulamasının filtre verimini 1,7 kat artırdığı görülmektedir. Ancak elektro üfleme ile elde edilen numunede basınç farkında da artış görülmüş, bu da korona yüklemesi yapılan numuneye kıyasla daha düşük kalite faktörüne sahip olmasına yol açmıştır.

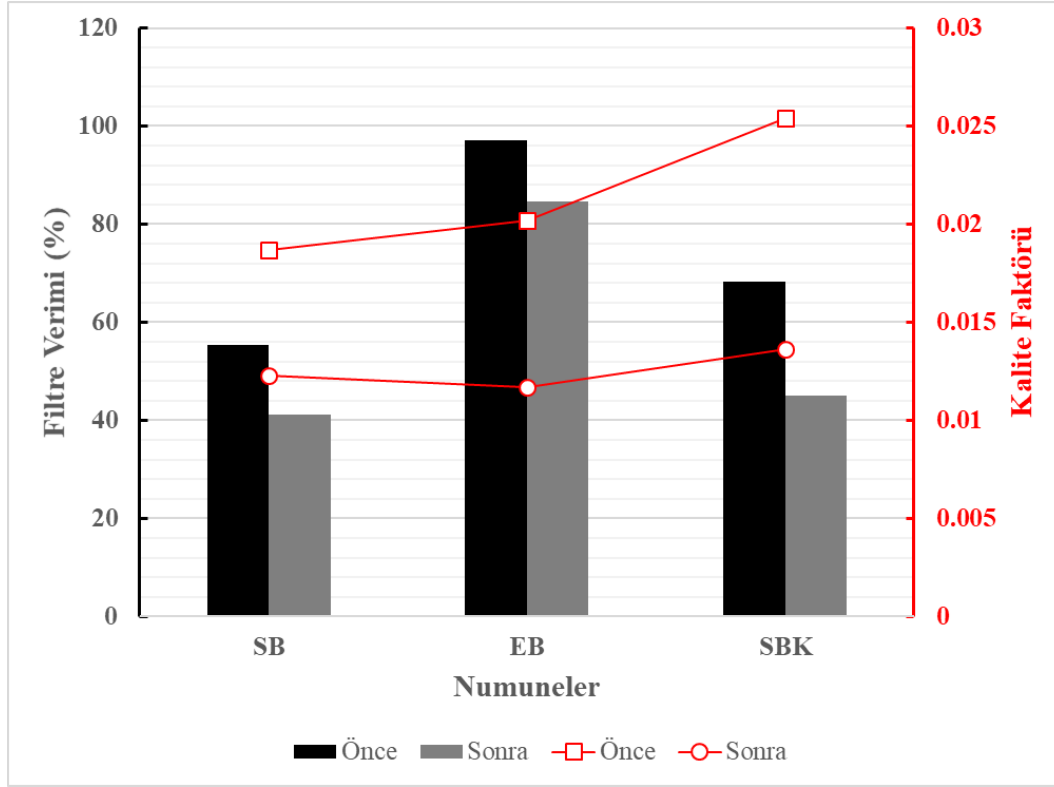
Çizelge 3.3 : Numunelerin filtre test sonuçları.

Numune	Filtre verimi	Basınç farkı	QF
SB*	%55	43 Pa	0,018
SBK**	%68	45 Pa	0,025
EB***	%97	175 Pa	0,020

*SB: Çözeltiden üfleme numunesi
**SBK: korona uygulaması yapılan numune
***EB: elektro üfleme numunesi

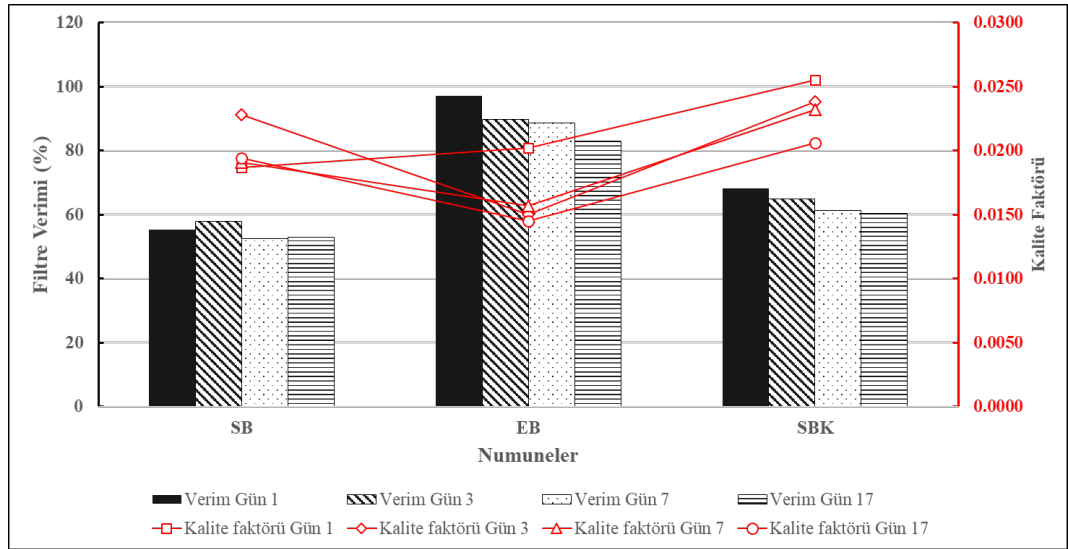
Numunelerin sahip oldukları filtre performansında mekanik ve elektrostatik mekanizmaların etkisini gözlemek amacıyla İPA ile nötrleştirme işlemi yapılmıştır. Bu işlem, ISO/TS 21220 standardında [103] belirtilen şekilde, numunelerin en az %99,5 saflıkta İPA'ya daldırılıp 24 saat boyunca eker ocakta kurumaya bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin İPA uygulamasından öncesi ve sonrasına ait filtre verimi, Şekil 3.6'daki grafikte verilmiştir. SB numunesinin uygulama sonrası sahip olduğu verim %41, basınç farkı ise 43 Pa; SBK numunesinde ise verim %45, basınç farkı 44 Pa; EB numunesinde verim %85, basınç farkı ise 160 Pa olmuştur. Grafikte, elektro üfleme ile elde edilen numunenin verimindeki düşüşün, korona ile elde edilene göre daha az olduğu görülmektedir. Bu durum, elektro üfleme yönteminde elde edilen liflerdeki mekanik filtreleme performansının, diğerlerine kıyasla daha iyi olduğunu da göstermektedir. SB ve SBK numunelerinde, İPA sonrası verim düşüşü sırasıyla %14 ve %23 olmuştur. Bu durumda, korona yüklemesinin yapıldığı numunede %23 elektrostatik yakalama mekanizmasının etkin olduğu gözlemlenebilmektedir. SB numunesindeki %14'lük elektrostatik yükün ise üretim esnasındaki hava-sıvı sürtünmesinden kaynaklı olarak elde edilmiş olabileceği düşünülmektedir [104].



Şekil 3.6 : İPA uygulaması öncesi ve sonrasında filtre performansı (sütunlar verim, çizgiler kalite faktörünü göstermektedir).

Numunelerin sahip olduğu verimi zamanla muhafaza etme performansı ise belirli günlerde tekrarlanan ölçümler ile gözlemlenmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına ait grafik, Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Şekilde, SB numunesinde üçüncü gün ölçümünde verimde artış gözlemlenmektedir. Bu durumun, numunenin üçüncü günde test edilen bölgesi ve diğer bölgeleri arasında homojen bir dağılım olmamasından kaynaklanabileceği yorumu yapılabilmektedir. Bu numune için verim, 17. günün sonunda %55’ten %53’e düşmüş, SBK için ise %68’den %60’a bir düşüş olmuş, EB için %97’den %83’e düşüş gerçekleşmiştir. Korona yöntemi ile yük kazandırılan numunede verim düşüşü %8 iken elektro üflemede bu değer %14 olmuştur. Bu durumda, atmosfer koşullarında yük kaybetme potansiyelinin elektrik alanda üretilen numunelerde daha hızlı olabileceği yorumu yapılabilmektedir. Kalite faktörü değerlendirildiğinde, SBK numunesinde verimin azalmasına bağlı olarak gün be gün düzenli bir azalma görülürken EB numunesinde, ilk gün elde edilen değer ile diğer günlerde elde edilen değer arasında yüksek bir fark görülmektedir. EB için ilk gün dışındaki günlerde yapılan ölçümlerde, kalite faktörü değerleri birbirine yakın görülmektedir.



Şekil 3.7 : Numunelerin zamana bağlı filtre performansı.

3.7 Hava geçirgenliği

SB ve EB ile elde edilen numunelerde hava geçirgenliği ölçümü yapılmış, test sonuçları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Çizelgede SB numunesinin sahip olduğu hava geçirgenliğinin, EB numunesinin yaklaşık 4 katı olduğu görülmektedir. Bu durum, elektro üfleme ile elde edilen numunenin basınç farkının da yüksek olmasıyla benzerlik göstermektedir. Ayrıca, İPA uygulamasının malzeme yapısında herhangi bir değişiklik yapıp yapmadığını gözlemlemek amacıyla, bu numunelere de test yapılmış ve ilk hallerine kıyasla daha düşük hava geçirgenliği elde edilmiştir. Ancak kayda değer büyüklükte bir fark görülmemiştir.

Çizelge 3.4 : Hava geçirgenliği test sonuçları

Numune	Hava geçirgenliği	
	İPA öncesi	İPA sonrası
SB	111 cfm*	90 cfm
EB	27 cfm	23 cfm

*cfm: ft³/dakika (1 cfm=1,699 m³/saat)



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çözeltiden üfleme ve elektro üfleme yöntemleriyle nanolifli filtre matları elde edilmiştir. Ana madde olarak PVDF tercih edilmiş ve farklı buhar basıncı ve yüzey gerilimine sahip çözücülerin (DMF ve aseton) farklı oranlarda karıştırıldığı çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiden üfleme yöntemi ile çözücünün lif yapısı üzerindeki etkisi üzerinden nanolif optimizasyonu yapılmış, yüksek yüzey gerilimi ve düşük buhar basıncına sahip DMF'in nanolif yapısını incelttiği gözlemlenmiştir. Öte yandan, yüzey geriliminin yüksek olması, nanolifli yapılardaki damlacık/kürecik miktarının artmasına yol açmıştır. Optimizasyon çalışması sonucu, 30 DMF/70 aseton içerikli çözücü optimum olarak tercih edilmiş ve bu oranı içeren çözeltiden 3 barda filtre matlarının üretimi gerçekleştirilmiştir.

Filtre matları için, öncelikle elektrik alan olmaksızın numune üretimi yapılmış ve korona uygulaması ile elektrostatik yük kazandırılmıştır. Daha sonra 20 kV elektrik alanda üretim yapılmış ve filtre performansı kıyaslanmıştır. Elektriksel yük barındırmayan numuneler %55 verime sahipken, korona uygulaması ile bu numuneler %13 verimlilik kazanmış ve %68'e ulaşmıştır. Elektro üfleme yöntemi ise %97 verime sahip numunelerin elde edilmesini sağlamış ancak basınç farkını yaklaşık 4 kat artırmıştır. Filtre performansında mekanik ve elektrostatik yakalamanın etkisini test etmek amacıyla İPA ile nötrleme işlemi yapılmıştır. İPA uygulaması sonrasında, çözeltiden üfleme ile elde edilen numunede %41 mekanik, %14 elektrostatik; korona yüklemeli numunede %45 mekanik, %23 elektrostatik; elektro üfleme ile elde edilen numunede ise %85 mekanik, %12 elektrostatik mekanizmanın etkin olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin sahip olduğu verimliliği barındırma performansını belirlemek amacıyla zamana bağlı testler yapılmış ve 17 günün sonunda çözeltiden üfleme ile üretilen numunelerin %2, korona yüklemesi yapılan numunelerin %8, elektro üfleme ile üretilen numunelerin ise %14 verimlilik kaybettiği görülmüştür.

Kimyasal ve fiziksel içeriklerin gözlemlenmesi için FTIR ve XRD eğrileri incelenmiştir. Çözücü içeriğinde sadece aseton barındıran numunelerin sahip olduğu fonksiyonel grupların diğerlerine kıyasla karakteristik tepe noktalarının daha düşük

olduğu görülmüştür. Karışım çözücü içeren numunelerde ise elektro üfleme ile üretilen numunelerin çözeltiden üfleme ile üretilenlere kıyasla daha yüksek tepe noktalarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kristal yapıları kıyaslandığında ise, çözeltiden üfleme elde edilen numunelerden çözücü içeriğinde sadece aseton bulunan numunede gama, optimum oranda DMF/Aseton karışımı barındıran numunede ise beta fazının baskın olduğu; elektro üfleme ile elde edilen numunede de, yine, gama fazının baskın olduğu görülmüştür.

İleriye yönelik çalışmalarda, lif üretilebilirlik değerlendirmesinde 5 puan alabilecek numunelerin elde edilmesi yönünde çözümler geliştirilecektir. Ek olarak, numunelere elektriksel ölçüm yapılarak sahip olduğu ve kaybettiği yükün sayısal analizi gerçekleştirilecektir. Ayrıca numunelere gözeneklilik ölçümü yapılarak elektro üfleme ve çözeltiden üfleme yöntemleri ile elde edilen filtre matlarının basınç farklarının birbirinden büyük oranda farklı olmasının analizi yapılacaktır. Filtre verimliliğinin yükseltilmesi ve elektrostatik etkinin kalıcı olmasını sağlamak amacıyla, yüksek dielektrik özellikte katkı kimyasallarının eklenmesi, yine bu özellikteki polimerlerin birlikte kullanılması gibi yaklaşımlar üzerinde çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<https://www.who.int/westernpacific/health-topics/air-pollution>>, erişim tarihi 13.06.2021.
- [2] **Hutten, I. M.** (2016). Introduction to Nonwoven Filter Media. *Handbook of Nonwoven Filter Media* (ss. 1-52). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080983011000010>
- [3] **Nzihou, A.** (2020). Handbook on characterization of biomass, biowaste and related by-products. Alınan yer <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-35020-8> (Orişinal basım 2020).
- [4] **Morakinyo, O., Mokgobu, M., Mukhola, M. & Hunter, R.** (2016). Health outcomes of exposure to biological and chemical components of inhalable and respirable particulate matter. *IJERPH*, 13, 592. doi: 10.3390/ijerph13060592.
- [5] **BSI** (2016). *Air Filters for General Ventilation Part 1: Technical Specifications, Requirements and Classification System based upon Particulate Matter Efficiency (ePM)* (BS EN ISO 16890-1:2016). Alınan yer <https://bsol.bsigroup.com/PdfViewer/Viewer?pid=000000000030357254>
- [6] **BSI** (2017). High Efficiency Filters and Filter Media for Removing Particles from Air – Part 1: Classification, Performance, Testing and Marking (BS EN ISO 29463-1:2017). Alınan yer <https://bsol.bsigroup.com/PdfViewer/Viewer?pid=000000000030342156>
- [7] **Tan, Z.** (2014). Air Pollution and Greenhouse Gases. Alınan yer <https://link.springer.com/book/10.1007/978-981-287-212-8> (Orişinal basım 2014).
- [8] **Han S., Kim J., & Ko S. H.** (2021). Advances in air filtration technologies: structure-based and interaction-based approaches. *Materials Today Advances*, 9, 100134. doi: 10.1016/j.mtadv.2021.100134.
- [9] **Gensdarmes, F.** (2015). Methods of Detection and Characterization. *Nanoengineering*, (ss. 55-84). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444627476000038>
- [10] **Lee, K. W. & Liu, B. Y. H.** (1980). On the minimum efficiency and the most penetrating particle size for fibrous filters. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30, 377-381. doi: 10.1080/00022470.1980.10464592.
- [11] **Zhang, X. & Liu, J.** (2021) Simplified model for the calculation of the particle capture process in air filter media. *Chemical Engineering Science*, 249, 117358. doi: 10.1016/j.ces.2021.117358.
- [12] **Colbeck, I. & Lazaridis, M.** (2014) Aerosol science: technology and applications. Alınan yer

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118682555>
(Orijinal basım 2014).

- [13] **Rapp, B. E.** (2017). Fluids. *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics* (ss. 243-263). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731411500095>
- [14] **Chhabra, R. & Shankar, V.** (2018). Transport Processes in Microfluidic Applications. *Coulson and Richardson's Chemical Engineering* (ss. 529-546). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/book/9780081025505/coulson-and-richardsons-chemical-engineering>
- [15] **Url-2** <<https://www.britannica.com/science/Boltzmann-constant>>, erişim tarihi 27.03.2022.
- [16] **Çengel, Y. A. & Cimbala, J. M.** (2015). *Akışkanlar mekaniği: temelleri ve uygulamaları* (T. Engin, Çev.). Ankara: Palme Yayıncılık.
- [17] **Joshi, J. B., Nandakumar, K., Patwardhan, A. W., Nayak, A. K., Pareek, V., Gumulya, M., ... , Tamhankar, S.** (2019). Computational fluid dynamics. *Advances of Computational Fluid Dynamics in Nuclear Reactor Design and Safety Assessment* (ss. 21-238). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008102337200002X>
- [18] **Leung, W. W. F., Hung, C. H. & Yuen, P. T.** (2010). Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate. *Separation and Purification Technology*, 71, 30-37. doi: 10.1016/j.seppur.2009.10.017.
- [19] **Li, Y., Yin, X., Yu, J. & Ding, B.** (2019). Electrospun nanofibers for high-performance air filtration. *Composites Communications*, 15, 6-19. doi: 10.1016/j.coco.2019.06.003.
- [20] **Barhoum, A., Rasouli, R., Yousefzadeh, M., Rahier, H. & Bechelany, M.** (2018). Nanofiber Technology: History and Developments. *Handbook of Nanofibers* (ss. 1-42). Alınan yer https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-42789-8_54-1
- [21] **Ohkawa, K., Minato, K. I., Kumagai, G., Hayashi, S. & Yamamoto H.** (2006). Chitosan Nanofiber. *Biomacromolecules*, 7(11), 3291-3294. doi: 10.1021/bm0604395.
- [22] **Japan The Society of Fiber Science and Techno.** (2016). High-Performance and Specialty Fibers: Concepts, Technology and Modern Applications of Man-Made Fibers for the Future. Alınan yer <https://link.springer.com/book/10.1007/978-4-431-55203-1> (Orijinal basım 2016).
- [23] **Podgórski, A., Balazy, A. & Gradoń L.** (2006). Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. *Chemical Engineering Science*, 61(20), 6804-6815. doi: 10.1016/j.ces.2006.07.022.
- [24] **Graham, K., Ouyang, M., Raether, T., Grafe, T., McDonald, B., & Knauf, P.** (2002). Polymeric Nanofibers in Air Filtration Applications. İçinde *Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society*, (ss. 9-12). Galveston, Texas, Nisan.

- [25] **Li, P., Wang, C., Zhang, Y. & Wei, F.** (2014) Air filtration in the free molecular flow regime: a review of high-efficiency particulate air filters based on carbon nanotubes. *Small*, 10(22), 4543-4561. doi: 10.1002/sml.201401553.
- [26] **Li, X., Wang, N., Fan, G., Yu, J., Gao, J., Sun, G., & Ding, B.** (2015). Electreted polyetherimide–silica fibrous membranes for enhanced filtration of fine particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 12-20. doi: 10.1016/j.jcis.2014.10.014.
- [27] **Alexander, W. A.** (2018). Particle Beam Scattering From the Vacuum–Liquid Interface. *Physical Chemistry of Gas-Liquid Interfaces* (ss. 195-243). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012813641600008X>
- [28] **Shou, D., Ye, L., & Fan, J.** (2014). Gas transport properties of electrospun polymer nanofibers. *Polymer*, 55(14), 3149-3155. doi: 10.1016/j.polymer.2014.05.016.
- [29] **Hosseini, S. A., & Tafreshi, H. V.** (2010). Modeling permeability of 3-D nanofiber media in slip flow regime. *Chemical Engineering Science*, 65(6), 2249-2254. doi: 10.1016/j.ces.2009.12.002.
- [30] **Polat, Y., Calisir, M., Gungor, M., Sagirli, M. N., Atakan, R., Akgul, Y., ... & Kilic, A.** (2021). Solution blown nanofibrous air filters modified with glass microparticles. *Journal of Industrial Textiles*, 51(5), 821-834. doi: 10.1177/1528083719888674.
- [31] **Xia, T., & Chen, C.** (2020). Toward understanding the evolution of incense particles on nanofiber filter media: Its influence on PM_{2.5} removal efficiency and pressure drop. *Building and Environment*, 172, 106725. doi: 10.1016/j.buildenv.2020.106725.
- [32] **Alghoraibi, I., & Alomari, S.** (2018). Different methods for nanofiber design and fabrication. *Handbook of nanofibers*, (ss. 1-46). Alınan yer https://www.researchgate.net/profile/Ibrahim-Alghoraibi/publication/323015348_Different_methods_for_nanofibers_design_and_fabrication/links/5aeb39eb458515f5998197dc/Different-methods-for-nanofibers-design-and-fabrication.pdf
- [33] **Bhagwan, J., Kumar, N., & Sharma, Y.** (2019). Fabrication, Characterization, and Optimization of Mn_xO_y Nanofibers for Improved Supercapacitive Properties. *Nanomaterials Synthesis* (ss. 451-481). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128157510000134>
- [34] **Stojanovska, E., Canbay, E., Pampal, E. S., Calisir, M. D., Agma, O., Polat, Y., ... & Kilic, A.** (2016). A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC advances*, 6(87), 83783-83801. doi: 10.1039/C6RA16986D.
- [35] **Salas, C.** (2017). Solution electrospinning of nanofibers. *Electrospun nanofibers* (ss. 73-108). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081009079000040>
- [36] **Osawa, S., Ito, M., Iwase, S., Yajima, H., Endo, R., & Tanaka, K.** (1992). Effects of molecular weight on the electrical properties of electrochemically synthesized poly (3-hexylthiophene). *Polymer*, 33(5), 914-919. doi: 10.1016/0032-3861(92)90003-F.

- [37] **del Pilar Sánchez-Camargo, A., Bueno, M., Parada-Alfonso, F., Cifuentes, A., & Ibáñez, E.** (2019). Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 227-237. doi: 10.1016/j.trac.2019.05.046.
- [38] **Zhao, L., Wang, Q., & Ma, K.** (2019). Solubility parameter of ionic liquids: a comparative study of inverse gas chromatography and Hansen solubility sphere. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(12), 10544-10551. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01093.
- [39] **Díaz de los Ríos, M., & Hernández Ramos, E.** (2020). Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel. *SN Applied Sciences*, 2(4), 1-7. doi: 10.1007/s42452-020-2512-y.
- [40] **Gooch, J. W.** (2011). Theta Solvent. *Encyclopedic Dictionary of Polymers* (ss. 747-747). Alnan
yer
https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4419-6247-8_11814
- [41] **Bhardwaj, N., & Kundu, S. C.** (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347. doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [42] **Yousefzadeh, M.** (2017). Modeling and simulation of the electrospinning process. *Electrospun nanofibers* (ss. 277-301). Alnan
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008100907900012X>
- [43] **Zhang, X., & Lu, Y.** (2014). Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, 54(4), 677-701. doi: 10.1080/15583724.2014.935858.
- [44] **Zhiming, Z., Boya, C., Zilong, L., Jiawei, W., & Yaoshuai, D.** (2020). Spinning solution flow model in the nozzle and experimental study of nanofibers fabrication via high speed centrifugal spinning. *Polymer*, 205, 122794. doi: 10.1016/j.polymer.2020.122794.
- [45] **Xu, H., Chen, H., Li, X., Liu, C., & Yang, B.** (2014). A comparative study of jet formation in nozzle-and nozzle-less centrifugal spinning systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(23), 1547-1559. doi: 10.1002/polb.23596.
- [46] **Gundogdu, N. S., Akgul, Y., & Kilic, A.** (2018). Optimization of centrifugally spun thermoplastic polyurethane nanofibers for air filtration applications. *Aerosol Science and Technology*, 52(5), 515-523. doi: 10.1080/02786826.2018.1433813.
- [47] **Lauricella, M., Succi, S., Zussman, E., Pisignano, D., & Yarin, A. L.** (2020). Models of polymer solutions in electrified jets and solution blowing. *Reviews of Modern Physics*, 92(3), 035004. doi: 10.1103/RevModPhys.92.035004.
- [48] **Polat, Y., Pampal, E. S., Stojanovska, E., Simsek, R., Hassanin, A., Kilic, A., ... & Yilmaz, S.** (2016). Solution blowing of thermoplastic polyurethane nanofibers: A facile method to produce flexible porous materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(9). doi: 10.1002/app.43025.
- [49] **Al Rai, A., Stojanovska, E., Fidan, G., Yetgin, E., Polat, Y., Kilic, A., ... & Yilmaz, S.** (2020). Structure and performance of electroblown PVDF-

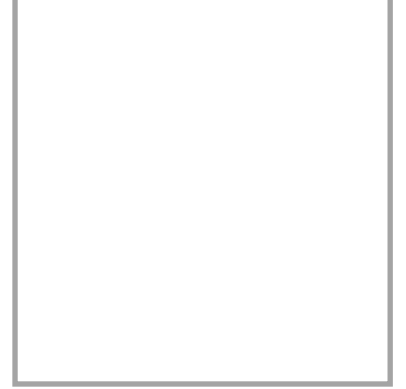
- based nanofibrous electret filters. *Polymer Engineering & Science*, 60(6), 1186-1193. doi: 10.1002/pen.25372.
- [50] **Gao, Y., Zhang, J., Su, Y., Wang, H., Wang, X. X., Huang, L. P., ... & Long, Y. Z.** (2021). Recent progress and challenges in solution blow spinning. *Materials Horizons*, 8(2), 426-446. doi: 10.1039/D0MH01096K.
- [51] **Li, L., Kang, W., Zhuang, X., Shi, J., Zhao, Y., & Cheng, B.** (2015). A comparative study of alumina fibers prepared by electro-blown spinning (EBS) and solution blowing spinning (SBS). *Materials Letters*, 160, 533-536. doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.016.
- [52] **Liu, T., Cai, C., Ma, R., Deng, Y., Tu, L., Fan, Y., & Lu, D.** (2021). Super-hydrophobic cellulose nanofiber air filter with highly efficient filtration and humidity resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(20), 24032-24041. doi: 10.1021/acsami.1c04258.
- [53] **Xiao, Y., Wang, Y., Zhu, W., Yao, J., Sun, C., Militky, J., ... & Zhu, G.** (2021). Development of tree-like nanofibrous air filter with durable antibacterial property. *Separation and Purification Technology*, 259, 118135. doi: 10.1016/j.seppur.2020.118135.
- [54] **Naragund, V. S., & Panda, P. K.** (2021). Electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes for air filtration application. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-12. doi: 10.1007/s13762-021-03705-4.
- [55] **Lakshmanan, A., Gavali, D. S., Thapa, R., & Sarkar, D.** (2021). Synthesis of CTAB-functionalized large-scale nanofibers air filter media for efficient PM2. 5 capture capacity with low airflow resistance. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(2), 937-948. doi: 10.1021/acsapm.0c01203.
- [56] **Kilic, A., Russell, S., Shim, E., & Pourdeyhimi, B.** (2017). The charging and stability of electret filters. *Fibrous filter media* (ss. 95-121). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005736000253>
- [57] **Poplavko, Y. M.** (2019). Dielectrics. *Electronic Materials* (ss. 287-408). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128157800000074>
- [58] **Saxena, P., & Shukla, P.** (2020). A Review of Polymer Electrets and Their Applications. *Materials Performance and Characterization*, 9(1), 701-710. doi: 10.1520/MPC20200126.
- [59] **Gray, S.** (1732). IV. A letter from Mr. Stephen Gray to Dr. Mortimer, Secr. RS Containing a farther account of his experiments concerning electricity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 37(423), 285-291. doi: 10.1098/rstl.1731.0050.
- [60] **Faraday, M.** (1839). I. Experimental researches in electricity.—fifteenth series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (129), 1-12. doi: 10.1098/rstl.1839.0002.
- [61] **Eguchi, M.** (1919). On dielectric polarisation. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. 3rd Series*, 1(10-11), 326-331. doi: 10.11429/ppmsj1919.1.10-11_326.
- [62] **Giacometti, J. A., & Oliveira, O. N.** (1992). Corona charging of polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27(5), 924-943. doi: 10.1109/14.256470.

- [63] **Giacometti, J. A., Fedosov, S., & Costa, M. M.** (1999). Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging. *Brazilian Journal of Physics*, 29, 269-279. doi: 10.1590/S0103-97331999000200009.
- [64] **Rouagdia, K., Nemamcha, M., Herous, L., Dascalescu, L., & Mellouki, H.** (2015). Surface potential decay of DC-corona-charged PET films on humid electrodes. *Journal of Electrostatics*, 78, 17-21. doi: 10.1016/j.elstat.2015.09.004.
- [65] **Dryakhlov, V. O., Nikitina, M. Y., Shaikhiev, I. G., Galikhanov, M. F., Shaikhiev, T. I., & Bonev, B. S.** (2015). Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil-in-water emulsions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(4), 406-411. doi: 10.3103/S1068375515040031.
- [66] **Zhang, H., Liu, J., Zhang, X., Huang, C., & Jin, X.** (2018). Design of electret polypropylene melt blown air filtration material containing nucleating agent for effective PM2. 5 capture. *RSC advances*, 8(15), 7932-7941. doi: 10.1039/C7RA10916D.
- [67] **Leung, W. W. F., & Sun, Q.** (2020). Electrostatic charged nanofiber filter for filtering airborne novel coronavirus (COVID-19) and nano-aerosols. *Separation and purification technology*, 250, 116886. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116886.
- [68] **Gao, H., He, W., Zhao, Y. B., Opris, D. M., Xu, G., & Wang, J.** (2020). Electret mechanisms and kinetics of electrospun nanofiber membranes and lifetime in filtration applications in comparison with corona-charged membranes. *Journal of Membrane Science*, 600, 117879. doi: 10.1016/j.memsci.2020.117879.
- [69] **Németh, E., Albrecht, V., Schubert, G., & Simon, F.** (2003). Polymer triboelectric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity. *Journal of Electrostatics*, 58(1-2), 3-16. doi: 10.1016/S0304-3886(02)00137-7.
- [70] **Zou, H., Zhang, Y., Guo, L., Wang, P., He, X., Dai, G., ... & Wang, Z. L.** (2019). Quantifying the triboelectric series. *Nature communications*, 10(1), 1-9. doi: 10.1038/s41467-019-09461-x.
- [71] **Bai, Y., Han, C. B., He, C., Gu, G. Q., Nie, J. H., Shao, J. J., ... & Wang, Z. L.** (2018). Washable multilayer triboelectric air filter for efficient particulate matter PM2. 5 removal. *Advanced Functional Materials*, 28(15), 1706680. doi: 10.1002/adfm.201706680.
- [72] **Wang, L., Bian, Y., Lim, C. K., Niu, Z., Lee, P. K., Chen, C., ... & Zi, Y.** (2021). Tribo-charge enhanced hybrid air filter masks for efficient particulate matter capture with greatly extended service life. *Nano Energy*, 85, 106015. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106015.
- [73] **Gade, H., Nikam, S., Chase, G. G., & Reneker, D. H.** (2021). Effect of electrospinning conditions on β -phase and surface charge potential of PVDF fibers. *Polymer*, 228, 123902. doi: 10.1016/j.polymer.2021.123902.
- [74] **Moharana, S., & Mahaling, R. N.** (2018). Novel three phase polyvinyl alcohol (PVA)-nanographite (GNP)-Pb (ZrTi) O₃ (PZT) composites with high dielectric permittivity. *Materials research innovations*, 22(5), 254-260. doi: 10.1080/14328917.2017.1304858.

- [75] **Hexmoor, H.** (2015). Diffusion and Contagion. *Computational Network Science* (ss. 45-64). Alınan yer <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128008911000068>
- [76] **Lou, C. W., Shih, Y. H., Huang, C. H., Lee, S. A., Chen, Y. S., & Lin, J. H.** (2020). Filtration efficiency of electret air filters reinforced by titanium dioxide. *Applied Sciences*, 10(8), 2686. doi: 10.3390/app10082686.
- [77] **Url-3** <<https://hpp.arkema.com/en/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [78] **Url-4** <<https://www.sigmaaldrich.com/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [79] **Url-5** <<https://www.isolab.de/en-us/laboratory-chemicals>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [80] **Url-6** <<https://www.arekagroup.com/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [81] **Url-7** <<https://www.simco-ion.com/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [82] **Url-8** <<https://www.labor.com.tr/marka/fungilab>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [83] **Url-9** <<https://www.tescan-analytics.com/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [84] **Url-10** <<https://imagej.nih.gov/ij/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [85] **Url-11** <<https://www.rigaku.com/products/xrd/ultima>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [86] **Url-12** <<https://www.bruker.com/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [87] **Url-13** <<https://tsi.com/products/filter-testers/automated-filter-tester-8130a/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [88] **Url-14** <<https://www.prowhite.com.tr/urun/hava-gecirgenlik-test-cihazi/>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [89] **Filip, P., Zelenkova, J., & Peer, P.** (2021). Electrospinning of a Copolymer PVDF-co-HFP Solved in DMF/Acetone: Explicit Relations among Viscosity, Polymer Concentration, DMF/Acetone Ratio and Mean Nanofiber Diameter. *Polymers*, 13(19), 3418. doi: 10.3390/polym13193418.
- [90] **Prasad, G., Liang, J. W., Zhao, W., Yao, Y., Tao, T., Liang, B., & Lu, S. G.** (2021). Enhancement of solvent uptake in porous PVDF nanofibers derived by a water-mediated electrospinning technique. *Journal of Materiomics*, 7(2), 244-253. doi: 10.1016/j.jmat.2020.05.004.
- [91] **Hwang, Y. J., Choi, S., & Kim, H. S.** (2018). Structural deformation of PVDF nanoweb due to electrospinning behavior affected by solvent ratio. *e-Polymers*, 18(4), 339-345. doi: 10.1515/epoly-2018-0037.
- [92] **Yusoff, Y. N., & Shaari, N.** (2021). An overview on the development of nanofiber-based as polymer electrolyte membrane and electrocatalyst in fuel cell application. *International Journal of Energy Research*, 45(13), 18441-18472. doi: 10.1002/er.7020.
- [93] **Url-15** <kaynak: <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/Surface-Tensions-Energies.pdf>>, erişim tarihi 14.04.2022.
- [94] **Ahmadian, A., Shafiee, A., Aliahmad, N., & Agarwal, M.** (2021). Overview of Nano-fiber Bundles Fabrication via Electrospinning and Morphology Analysis. doi: 10.20944/preprints202104.0711.v1.
- [95] **Saha, S., Yauvana, V., Chakraborty, S., & Sanyal, D.** (2019). Synthesis and characterization of polyvinylidene-fluoride (PVDF) nanofiber for application as piezoelectric force sensor. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1450-1458. doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.613.
- [96] **Mohammed, M. I.** (2018). Optical properties of ZnO nanoparticles dispersed in PMMA/PVDF blend. *Journal of Molecular Structure*, 1169, 9-17. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.05.024.

- [97] **Choi, S., & Choi, H. M.** (2019). Eco-friendly, expeditious depolymerization of PET in the blend fabrics by using a bio-based deep eutectic solvent under microwave irradiation for composition identification. *Fibers and Polymers*, 20(4), 752-759. doi: 10.1007/s12221-019-8931-y.
- [98] **Razak, J. A., Mohamad, N., Mahamood, M. A., Jaafar, R., Othman, I. S., Ismail, M. M., ... & Mustafa, Z.** (2019). On the preparation of EPDM-g-MAH compatibilizer via melt-blending method. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 13(3), 5424-5440. doi: 10.15282/jmes.13.3.2019.14.0440.
- [99] **Rohman, A., & Che Man, Y. B.** (2013). Application of FTIR spectroscopy for monitoring the stabilities of selected vegetable oils during thermal oxidation. *International Journal of Food Properties*, 16(7), 1594-1603. doi: 10.1080/10942912.2011.603874.
- [100] **Ismail, A. M., & Nasr, R. A.** (2022). Structural characterization of PVDF/PVA polymer blend film doped with different concentration of NiO NPs for photocatalytic degradation of malachite green dye under visible light. *Journal of Applied Polymer Science*, 51847. doi: 10.1002/app.51847.
- [101] **Shah, V., Wang, B., & Li, K.** (2021). Blending modification to porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes prepared via combined crystallisation and diffusion (CCD) technique. *Journal of Membrane Science*, 618, 118708. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118708.
- [102] **Chandran, A. M., Varun, S., & Mural, P. K. S.** (2020). Fabrication of novel nanogenerator from PVDF nanocomposites encompassing hybrid silanized MWCNTs. İçinde *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, Kasım.
- [103] **ISO** (2009). *Particulate air filters for general ventilation — Determination of filtration performance* (DD ISO/TS 21220). Alınan yer <https://bsol.bsigroup.com/PdfViewer/Viewer?pid=000000000030201969>
- [104] **Wang, F., Yang, P., Tao, X., Shi, Y., Li, S., Liu, Z., ... & Wang, Z. L.** (2021). Study of Contact Electrification at Liquid-Gas Interface. *ACS nano*, 15(11), 18206-18213. doi: 10.1021/acsnano.1c07158.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Merve Nur Sağırlı



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekstil Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2017 yılı itibarıyla İTÜ TEMAG Laboratuvarı'nda araştırmacı
- 2019 – 2020 yılları arasında Areka Filtrasyon Teknolojileri Ltd. Şti'nde Ar-Ge mühendisi olarak çalıştı.
- 2020 – 2021 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde 118M035 kodlu TÜBİTAK projesinde proje mühendisi olarak çalıştı.
- 2021 Ekim itibarıyla Areka Filtrasyon Teknolojileri Ltd. Şti'nde Ar-Ge mühendisi olarak devam etmektedir.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Sagırlı M.N., Calisir, M.D., Devli, S., Pekgöz, K., Kilic, A.** 2022. Effect of solvent ratio on spinnability of solution blown PVDF fibers. *International Fibers and Polymers Research Symposium*, May 13-14, 2022 İstanbul, Turkey.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Polat, Y., Calisir, M., Gungor, M., Sagirli, M. N., Atakan, R., Akgul, Y., ... & Kiliç, A.** 2019. Solution blown nanofibrous air filters modified with glass microparticles. *Journal of Industrial Textiles*, 1528083719888674.
- **Gungor, M., Sagirli, M. N., Calisir, M. D., Selcuk, S., Kilic, A.** 2021. Developing centrifugal spun thermally cross-linked gelatin based fibrous biomats for antibacterial wound dressing applications. *Polymer Engineering & Science*, 61(9), 2311-2322.
- **Gungor, M., Calisir, M. D., Sağırh, M. N., Kilic, A.** 2018. Solvent Engineering for the Centrifugal Spinning of Polyvinylpyrrolidone (PVP) Nanofibers. *14th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, September 22, 2018 İzmir, Turkey.
- **Tasdelen Yucedag, C., Canbay Gokce, E., Gungor, M., Sagirli, M.N., Kilic, A.** 2019. Yara Örtüsü Uygulamaları için Jelatin CMC Köpük Üretimi. *International Fiber and Polymer Research Symposium*, May 2-3, 2019 Istanbul, Turkey.
- **Gungor, M., Sagirli, M.N., Calisir, M.D., Kilic, A.** 2020. Production of Fibrous Gelatin Mat as Antibacterial Wound Dressing Material via Centrifugal Spinning Method. *International Fiber and Polymer Research Symposium*, January 24-25, 2020 Bursa, Turkey.
- **Toptaş, A., Calisir, M.D., Akgül, Y., Sagirli, M.N., Kilic, A.** 2021. Effect of Electrical Voltage and Air Pressure on β -Phase Formation of Electro-Blown PVDF Nanofibrous Webs. *Nanofibers, Applications and Related Technologies Conference*, September 8-10, 2021 İstanbul, Turkey.