

**POLİVİL KLORÜR NANOLİFLERDE ÇİNKO
NİTRAT'IN DÜŞÜK SICAKLIKTA ISIL İŞLEMLE KİSMİ
OLARAK DİĞER ÇİNKO BİLEŞİKLERİNE DÖNÜŞÜMÜ
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yezdan İrem AKGÜL



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİVİNİL KLORÜR NANOLİFLERDE ÇİNKO NİTRAT'IN DÜŞÜK
SICAKLIKTA ISIL İŞLEMLE KISMİ OLARAK DİĞER ÇİNKO
BİLEŞİKLERİNE DÖNÜŞÜMÜ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yezdan İrem AKGÜL
0000-0003-1170-5105

Doç. Dr. Yakup AYKUT
0000-0002-5263-1985
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Yezdan İrem AKGÜL tarafından hazırlanan "POLİVİNİL KLORÜR NANOLİFLERDE ÇİNKO NİTRAT'IN DÜŞÜK SICAKLIKTA ISIL İŞLEMLE KISMİ OLARAK DİĞER ÇİNKO BİLEŞİKLERİNE DÖNÜŞÜMÜ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Yakup AYKUT
ORCID ID: 0000-0002-5263-1985

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
ORCID ID: 0000-0003-3908-5139
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Yakup AYKUT
ORCID ID: 0000-0002-5263-1985
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN
ORCID ID: 0000-0002-6699-666x
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.../.../....

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

27/12/2019

Yezdan İrem AKGÜL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİVİNİL KLORÜR NANOLİFLERDE ÇİNKO NİTRAT'IN DÜŞÜK SICAKLIKTA ISIL İŞLEMLE KISMİ OLARAK DİĞER ÇİNKO BİLEŞİKLERİNE DÖNÜŞÜMÜ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yezdan İrem AKGÜL

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yakup AYKUT

Çinko bileşikleri fotoaktif malzemeler olup polimerler başta olmak üzere birçok malzemenin içerisine katılarak malzemelerin optik özelliklerini farklılaştırabilmektedirler. Çinko bileşiklerinin üretilen polimer nanolifin her bölgesinde bulunmasını sağlamak amacıyla çinko nitrat (ÇN) prekürsor polivinil klorür (PVC) ile birlikte dimetilformamid/tetrahidrofuran (DMF/THF) karışım çözücüsü içerisinde çözdürülerek elektro çekim metoduyla PVC/ÇN kompozit nanolifler üretilmiştir. Nanolifler önce sulu NaOH çözeltisiyle işlem, ardından 80°C de bir saat fırınlanarak PVC nanoliflerdeki ÇN'ın diğer çinko bileşiklerine dönüştürülmesi sağlanmıştır. Nanolifler morfolojik, kimyasal, kristal yapı, termal ve optik özellikler bakımından incelenmiştir. Prekürsor PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak termal işlem sonrası nanoliflerde transmitans değerlerinde artma gözlemlenirken reflektans değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Üretilen ince nanolifler ve nanolif kaplı yüzeyler içerisindeki çinko bileşeni miktarına bağlı olarak ışık geçişinin kontrollü olması istenen perdelik kumaşların kaplanmasında kullanılabilirler.

Anahtar Kelimeler: Polivinil klorür, nanolif, elektro çekim, çinko nitrat, çinko hidroksit

2019, ix + 55 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PARTIALLY TRANSFORMATION OF ZINC NITRAT TO ZINC COMPOUNDS ON POLYVINYL CHLORIDE NANOFIBERS AT LOW TEMPERATURE HEAT TREATMENT AND INVESTIGATION OF THE PRODUCTS OPTICAL PROPERTIES

Yezdan İrem AKGÜL

Bursa Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yakup AYKUT

Zinc compounds are photoactive material and they are incorporated into the material to differentiate the optical properties of the material. Polyvinyl chloride/zinc nitrate (PVC/ÇN) composite precursor nanofibers were produced by electrospinning by dissolving PVC and ÇN in dimethylformamide/tetrahydrofuran (DMF/THF) solvent mixture and electrospinning the solution. As-spun nanofibers were treated with aqueous NaOH and then stayed at 80°C for one hour to partially convert ÇN to zinc compounds in/on the PVC nanofibers. Nanofibers have been investigated in terms of morphological, chemical, crystalline structure, thermal and optical properties. An increase in transmittance values was observed at the nanofibers after thermal treatment due to the ratio of ÇN in the precursor PVC/ÇN nanofibers, and a decrease in reflectance values was observed. The produced fine nanofibers and nanofiber coated surfaces could be potentially used to coat drapery fabrics where controllable light transmission is required.

Keywords: Polyvinyl chloride, nanofibers, electrospinning, zinc nitrate, zinc hydroxide

2019, ix + 55 pages.

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum yüksek lisans çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Yakup AYKUT'a,

Kendimi geliştirmek, daha verimli ve iyi bir insan olmak adına iş hayatımla birlikte yürüttüğüm bu zorlu sürece başlamama vesile olan tecrübesiyle her zaman önüne bak sloganıyla desteklerini esirgemeyen Tekstil Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Dilek TOPRAKKAYA KUT'a; her araştırmamda önümü açan, arkamda olan, değer takdir duygularımı geliştiren bölüm hocalarımızdan Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER'e; aynı anabilim dalında eğitimine devam eden, optik analizlerde UV-VIS spektrofotometre cihazını kullanmadaki katkılarından dolayı Gizem MANASOĞLU'na, ve elektro çekim metoduyla nanoliflerin hazırlanmasındaki yardımından dolayı Ayşegül BOSTANCI'ya,

Üretilen nanoliflerin SEM mikroskobu analizlerinde finansal desteğinden dolayı KÜÇÜKÇALIK TEKSTİL SAN VE TİC A.Ş.'ye,

Lisansüstü eğitimim sürecinde başvuru aşamasından sınav streslerimin bertaraf edilmesine, sunumlarımda en büyük destekçim her anımda yanımda olan kardeşim Ali Furkan AKGÜL'e; tüm sıkıntılarımda sabır ve sevgisiyle maddi manevi destekleyen ailem, yaşanan zorluklara göğüs germenin ne demek olduğunu kendisinden öğrendiğim, emek olmadan yemek olmayacağı kanaatinde canım annem Nesrin AKGÜL'e; işten gelip sabahlara kadar ders çalıştığımı görerek babasının kızı olarak nitelendiren ve gurur duyduğunu, kendi okul macerasında gaz lambasının altında çalıştığı günleri dile getiren motivasyon konuşmalarıyla benim hep dik durmamı sağlayan ve her kararımda arkamda olan canım babam Hüseyin AKGÜL'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Yezdan İrem AKGÜL
27/12/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
EKLER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri	3
2.2. Elektro Çekim Yöntemi İle Nanolif Üretimi	3
2.3. Elektro Çekimde Nanolif Oluşumunda Etkili Olan Parametreler	5
2.3.1. Elektro Çekim Çözültisi Parametreleri	5
2.3.2. Elektro Çekim Proses Parametreleri	8
2.3.3. Ortam Parametreleri	9
2.4. Çinko Bileşikleri ve Optik Uygulamaları	10
2.5. Tekstil Yapılarının Çinko Bileşikleri ile Modifiye Edilmesi.....	10
2.6. Çinko Katkılı Polimer Nanolifler Ve Optik Özellikleri	14
2.7. PVC Nanolifler	18
2.8. Çinko Katkılı PVC Yapılar	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	22
3.1.2. Elektro Çekim Ünitesinde Kullanılan Ekipmanlar	22
3.2. Yöntem	23
3.2.1. PVC/ÇN Hibrit Nanoliflerin Elektro Çekim Metoduyla Üretilmesi.....	23
3.2.2. PVC Nanoliflerde ÇN'in Diğer Çinko Bileşiklerine Dönüştürülmesi	24
3.2.3. Nanoliflerin Karakterizasyon İşlemleri ve Optik Ölçümler.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri	26
4.2. Sulu NaOH ile İşlem Görmüş PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri	28
4.3. Sulu NaOH ile İşlem Görmüş ve Ardından 80 °C de 1 saat Süreyle Fırınlanmış PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin SEM Görüntüleri	29
4.4. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin Kimyasal ve Isıl İşlem Önce ve Sonrası FTIR Spektroskopisi Analizleri	30
4.5. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin DSC ve TGA Ölçümleriyle Termal Analizleri	32
4.6. PVC Nanoliflerin ve NaOH ve Isıl İşlem Sonrası PVC/ÇN Nanoliflerin X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizleri	33
4.7. PVC/ÇN Nanolif Kaplı Pamuk Dokuma Kumaşın Fotoğraf ve Optik Mikroskop Analizleri	34
4.8. PVC Nanoliflerin ve NaOH ve Isıl İşlem Sonrası PVC/ÇN Nanoliflerin Optik Analizleri	35

5. SONUÇ	37
KAYNAKLAR	38
EKLER.....	42
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
gr	Gram
kV	Kilovolt
µm	Mikrometre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
s	Saniye
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
PVC	Polivinil Klorür
PAN	Poliakrilonitril
PVA	Polivinil Alkol
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
NaOH	Sodyum hidroksit
ZnO	Çinko Oksit
NO ₃ ⁻¹	Nitrat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
XRD	X Işını Kırınım Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-vis	Ultraviyole ve Görünür Işık
TGA	Termogravimetrik Analizör
ÇN	Çinko Nitrat Hekzahidrat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

- Şekil 2.1. Elektro çekim yöntemi ile nanolif üretiminin şematik gösterimi 4
- Şekil 2.2. Farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerden elde edilmiş nanoliflerin SEM görüntüleri: (a) 9000-10,000 g/mol; (b) 13,000–23,000 g/mol; ve (c) 31,000-50,000 g/mol (çözelti konsantrasyonları: 25 wt.%)..... 5
- Şekil 2.3. Farklı çözelti viskozitelerinden elde edilmiş PEO nanoliflerin morfolojik yapıları. Herbir resmin yatay kenarı 20 mikron uzunluğundadır. (Fong ve ark. 1999)..... 7
- Şekil 2.4. SEM resimler: (A,B) işlenmemiş ham, (C,D) hurma çekirdekleri ekstraktları ile işlenmiş, (E,F) ZnO ile kaplanmamış ve (G,H) ZnO nanoparçacıklarla kaplanmış mercerize ve ağartılmış mercerize pamuk kumaşlar (içteki resimler aynı resimlerin yüksek magnifikasyon resimleridir), (K) öğütülmüş hurma çekirdeklerinin kaplanmış olduğu ZnO'lerin XRD difraksiyon spektrumu. (El-Nagar ve ark. 2017).....11
- Şekil 2.5. Sentezlenen ZnO nanoğarçacıkların SEM resimleri: yıkama öncesi (a) pamuk ve (b) yün üzerinde; yıkama sonrası (a) pamuk ve (b) yün üzerinde. (Becheri ve ark. 2007).....12
- Şekil 2.6. Kumaşların (a, b) Absorbsiyon spectra, (c,d) transmitans spectra, (e,f) reflektans spectraları: (●) işlem görmemiş pamuk, (■) pamuk+ZnO sentez 1, (▲)pamuk+ZnO sentez 2 , (◆)işlem görmemiş yün, (▼) yün+ZnO sentez 1 ve (○) yün+ZnO sentez 2. (Becheri ve ark. 2007).....13
- Şekil 2.7. PMMA lifleri üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile ZnO kaplanma basamaklarının şematik gösterimi. (Matei ve ark. 2018).....14
- Şekil 2.8. Elektrokimyasal depolama işlemi esnasında 100mM KNO₃ ile birlikte çözültide farklı oranlarda Zn(NO₃)₂ kullanılarak (A) 5mM Zn(NO₃)₂ ve (B) 50mM Zn(NO₃)₂ elde edilen ZnO kaplı liflerin SEM görüntüleri: Uygulana potansiyeller (a) –800 mV, (b) –900 mV, (c) –1000 mV, (d)–1100 mV. (Matei ve ark. 2018).....15
- Şekil 2.9. (A) Ağırlıkça farklı oranlarda ZnO nanoparçacık içeren PICT nanoliflerin TEM görüntüleri: (a) %3 ,(b) %5 ve (c) %7 ZnO nanoparçacık; (B) Dört farklı zaman aralığında (a) fotokatalitik aktivite ve (b) boyalı nanoliflerin FTIR spektrumları ve (c) boya dğredasyonunun zaman bağlı yüzdesin, gösteren grafik. (Khan ve ark. 2017).....16
- Şekil 2.10. Üretilen (a) PU ve (b) PU/ÇN nanoliflerin SEM resimleri ve PU/ÇN nanoliflerin EDS spektrumu. (Jaganathan ve Mani 2018).....17
- Şekil 2.11. Elektro çekim metoduyla üretilmiş PVC ve PVC/CA nanoliflerin SEM görüntüleri. (El Messiry ve Fadel 2019).....19
- Şekil 2.12. Farklı konsantrasyonlarda demir nanoparçacık içeren PVC/Fe nanoliflerin SEM görüntüleri ve histogramları: S₁-%16,7, S₂-%50 ve S₃-%66,7 (yüzde oranlar ağırlıkçadır) (Chiscan ve ark. 2012).....20
- Şekil 2.13. PVC-ZnO nanokompozit liflerin farklı büyütme oranlarındaki SEM resimleri: (a) 10µm ve (b) 20µm. (Iribarren ve ark. 2019).....21
- Şekil 3.1. PVC tozun optik mikroskop görüntüleri (max 60x) 22
- Şekil 3.2. PVC/ÇN nanoliflerin elektro çekim ünitesiyle üretiminin gösterimi 23

Şekil 4.1. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 15, (C1, C2): %30 ve (D1, D2): %50	26
Şekil 4.2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30	28
Şekil 4.3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.....	29
Şekil 4.4. Nanoliflerin ATR-FTIR spektralleri: (A) Sadece elektro çekimle üretilmiş, (B) Elektro çekim sonrası sulu NaOH çözeltisiyle işlem görmüş ve (C) NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak (a) %0, (b) %5, (c) %15 ve (d) %30.....	30
Şekil 4.5. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak (A) DSC grafikleri: (a) %0, (b) %5, (c) %15, ve (d) %30; ve (B) TGA grafikleri: (a) %0, (b) %15, ve (c) %30.....	32
Şekil 4.6. (a) PVC ve (b) NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerin X-Ray difraksiyon (XRD) grafikleri.....	33
Şekil 4.7. PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaşın (A) fotoğraf ve (B, C, D) optik mikroskop görüntüleri	34
Şekil 4.8. (A) Sulu NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak reflektans grafikleri: a) %0, b) %5, c) %15 ve d) %30; (B) PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak reflektans grafikleri: a) %0, b) %5, c) %15 ve d) %30; (C) NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak transmittans grafikleri: a) %0, b) %5 ve c) %15; (D) PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaşların NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem gördükten sonra nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak transmittans grafikleri: a) %0, b) %5, c) %15 and d) %30	35

EKLER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge ek 1. PVC/ÇN nanoliflerin ölçülen çapları. Nanolif çapları nanometre ölçüğünde alınmıştır.....	42
Şekil ek 1. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 15, (C1, C2): %30 ve (D1, D2): %50.....	45
Çizelge ek 2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak ölçülen çapları. Nanolif çapları nanometre ölçüğünde alınmıştır.....	46
Şekil ek 2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.....	49
Çizelge ek 3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak ölçülen çapları. Nanolif çapları nanometre ölçüğünde alınmıştır.....	50
Şekil ek 3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.....	53

1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO) ışık ile uyarılarak aktif hale gelebilen ve UV koruyuculuk (Kathirvelu ve ark. 2009), boya sentezli güneş pilleri (Kim ve ark. 2007) ve antibakteriyellik (Sharma ve ark. 2017) başta olmak üzere birçok kullanım alanına sahiptir. Çinko hidroksit zararlı boya moleküllerinin fotodegradasyonunda kullanılmıştır (Lopes ve ark. 2015). Çinko oksit çinko asetat, çinko klorür ve çinko nitrat gibi birçok prekürsor malzemedan farklı üretim metotları kullanılarak sentezlenebilmektedir. Çinko prekürsor sulu sodyum hidroksit ile işleme tabi tutulması ve ardından sıcaklıkla işlem görmesiyle çinko oksite dönüşebilmektedir (McBride ve ark. 2003, Olan ve ark. 2014).

Çinko oksit/PVC kompozit yapılar optik amaç başta olmak üzere birçok aplikasyon için üretilip kullanılmaktadır. Al-Taa'Y ve arkadaşları nano boyuttaki farklı konsantrasyonlarda çinko oksiti PVC'ye katarak optik özelliklerdeki değişimleri UV-vis spektroskopi ile incelemişlerdir ve PVC'nin içine katılan ZnO oranı arttıkça optik absorblama özelliği artarken transmittans değerlerinde azalma gözlemlemişlerdir (Al-Taa'Y ve ark. 2014). Yüzeyleri etilendiamin tetra asetik asit ile kovalent olarak modifiye edilmiş ZnO nanoparçacıklar PVC içerisine katılarak yüksek transparanlıkta ve antibakteriyel özellikte kompozit yapılar elde edilmiştir (Mallakpour ve Javadpour 2017). ZnO katılımıyla optik absorblamada artış olurken transmittans değerlerinde ZnO konsantrasyonuna bağlı olarak azalma gözlemlenmiştir ve transmittans değerlerindeki azalmanın UV ve görünür ışığın etkisini azaltacağı ve paketlemede çinko katkılı PVC'nin kullanımı olanağını arttıracacağı belirtilmiştir (Mallakpour ve Javadpour 2017).

Nanolifler mikro liflere kıyasla yüzey alanları çok yüksek olan malzemelerdir. Nanoliflerin yüzey alanındaki bu yükseklik temas miktarını arttırdığı için kullanıldığı hedef cihazın performansını arttırmaktadır. Nanolifler seramik, metal, polimer ve kompozit formunda birçok malzemedan üretilebilmektedir ve biyomedikal, enerji ve filtrasyon gibi çok çeşitli kullanım alanına sahiptirler (Bhardwaj ve Kundu 2010). İpek (Lee ve ark. 2005), polivinil alkol (Wang ve Hsieh 2008) ve poly (acrylonitrile-co-maleic acid) (Ye ve ark. 2006) gibi farklı polimerlerden nanolifler üretilmiştir.

Çinko oksit yüklenmiş polimer nanoliflerin üretimi ve çeşitli uygulamalarda kullanımı literatür’de rapor edilmiştir. Elektro çekim metoduyla selüloz asetat/çinko oksit nanoliflerin üretimi ve optik, antibakteriyel ve su iticilik özellikleri Anitha ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Anitha ve ark. 2013). Çinko nanoparçacıkların selüloz bütirat nanolifler üzerinde büyütülmesi Olaru ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Olaru ve ark. 2014). Polivinil klorür uygun çözücülerde çözdürülüp nanolif formuna getirilebilen bir polimerdir ve elektro çekim metoduyla nanolif formunda üretimi üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur (Bai ve ark. 2015, Chiscan ve ark. 2012).

Bu çalışmada PVC ve farklı oranlarda ÇN(Çinko nitrat hegzahidrat) yüklü PVC nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretilmiştir. Kompozit nanolifler önce sulu NaOH ile ardından 80 °C de fırınlanarak termal işleme tabi tutulmuşlardır. Elde edilen nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfoloji analizleri, Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile kimyasal, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analizör (TGA) ile termal analizler yapılmıştır. X-ray analiz yöntemi ile nanoliflerin kristal yapıları incelenmiştir. Nanoliflerin ışık reflektans ve transmitans özellikleri UV-vis cihazıyla incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri

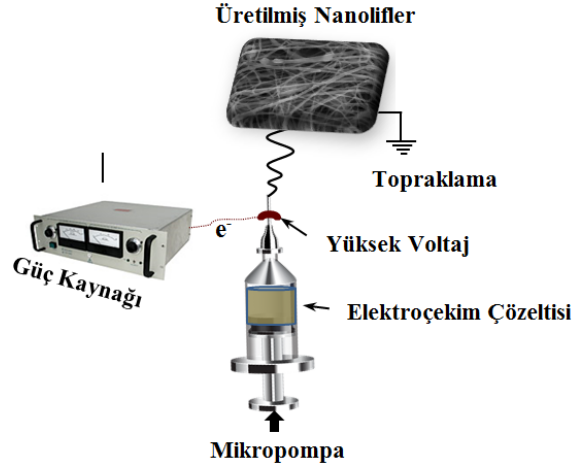
Nanolifler diğer boyuttaki liflere kıyasla yüzey alanları çok yüksek olan malzemelerdir. Nanoliflerin yüksek yüzey alana sahip olmasıyla hedef cihaz veya maddeyle olan etkileşimi artacak buda performansın yükselmesini sağlayacaktır. Polimerler (Huang ve ark. 2003), seramikler (Wu ve ark. 2012), metaller (Wu ve ark. 2010) ve kompozitler (Li ve ark. 2009) gibi birçok malzeme nanolif formunda üretilebilmektedir ve biyomedikalden enerji uygulamalarına birçok alanda kullanıma sahiptirler (Bhardwaj ve Kundu 2010).

Polimer nanolifler polimerin tipine bağlı olarak elektro çekim başta olmak üzere, santrifüj çekim (Zhang ve Lu 2014), meltblown (Ellison ve ark. 2007), faz ayırma (Zhao ve ark. 2011) ve fibrilleme (Ifuku ve ark. 2010) gibi birçok yöntemler üretilebilmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında PVC ve PVC/ÇN hibrit nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretildiği için bu yöntem devam eden bölümde ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

2.2. Elektro Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Elektro çekim metodu diğer nanolif üretim yöntemlerine kıyasla mekanik kuvvetlerin kullanılması yerine hazırlanan polimer eriyik veya çözeltisine uygulanan voltajla nanoliflerin üretildiği bir yöntemdir (Kozanoğlu 2006, Tucker ve ark. 2012). Elektro çekim ile nanolif üretimi temel olarak nanoliflerin oluşturulacağı polimer çözeltisi veya eriyiği, nanoliflerin üretileceği düzenek ve ortam koşulları (nem, sıcaklık vs.) olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Üretilmesi istenilen nanolifin hammaddesi olan polimer belirli bir akışkanlıkta olması gerekir. Bunun için polimer ya eritilmelidir ya da uygun bir çözücüde çözdürülmelidir. Akışkanlık çok yüksek veya çok düşük olmamalıdır. Her iki durumda da istenilen özelliklerde nanolifler elde edilemeyebilir. Bunun için çözelti veya eriyiğin viskozitesi kontrollü olmalıdır. Bu kapsamda polimer molekül ağırlığı ve çözelti konsantrasyonu viskozite üzerinde etkin parametrelerdir.

Elektro çekim ünitesinde ise çözelti veya eriyiğin sisteme beslendiği bir pompa ve düze sistemi (metal çıkışlı şırınga), voltajın beslendiği güç kaynağı ve topraklanmış toplayıcı plaka olmak üzere üç temel bileşenden meydana gelmektedir.



Şekil 2.1. Elektro çekim yöntemiyle nanolif üretiminin şematik gösterimi

Kısaca elektro çekim metodunda, Şekil 2.1’de şematik olarak gösterildiği gibi çıkışında metal iğne bulunan şırınga içerisine doldurulmuş olan polimer çözeltisinin şırıngadan çıkarken metal iğneye voltaj uygulanmasından dolayı polimer damlacığı karşı taraf konumlandırılmış topraklanmış toplayıcı plakaya doğru jet formunda fırlar. Toplayıcı plakaya ulaşıncaya kadar damlacıklar elektrik alanının etkisiyle uzar ve incelerek plaka üzerinde nanolif formunda toplanır. Çözelti içerisindeki çözücü madde nanolif oluşup plaka üzerinde toplanıncaya kadar buharlaşarak sistemden uzaklaşır ve kuru nanolifler plakada toplanır. Bazı durumlarda eğer çözücü tamamen uzaklaşmaz ise plaka üzerinde nanoliflerin yapısında bozulmalar olabilir. Elektro çekim metoduyla polimerler (Huang ve ark. 2003) başta olmak üzere, seramik (Wu ve ark. 2012), karbon (Zhang ve ark. 2014) ve metal (Barakat ve ark. 2009) nanolifler üretilmektedir.

2.3. Elektro Çekimde Nanolif Oluşumunda Etkili Olan Parametreler

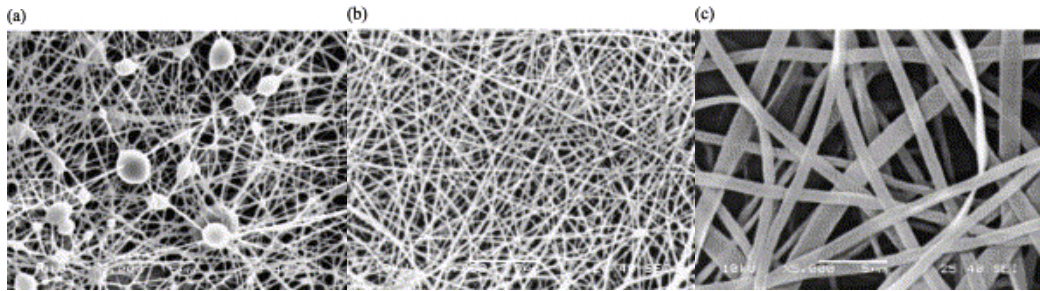
Elektroçekim prosesinde elde edilen nanoliflerin morfolojik özellikleri etkili olan parametreler genel olarak çözelti parametreleri, proses parametreleri ve ortam parametreleri olarak üç gruba ayrılmaktadır.

2.3.1. Elektro Çekim Çözeltisi Parametreleri

Elektro çekim ilmenin gerçekleşebilmesi için nanolif formunda üretilmek istenen polimer uygun çözücülerde çözündürülerek elektro çekim çözeltisi hazırlanır. Kullanılan polimerin molekül ağırlığı, çözelti içerisindeki konsantrasyonu, çözeltinin viskozitesi, iletkenliği ve yüzey gerilimi nanolif oluşumunda etkili olan belirgin çözelti parametreleridir. Bu parametrelerin etkisi literatürde yapılan çalışmalarla aşağıdaki gibi örneklendirilmiştir.

a) Molekül Ağırlığı

Molekül ağırlığının oluşan nanoliflerin yapısına olan etkisi PVA nanolifler hazırlanan sulu çözeltilerden üretilmesi suretiyle Koski ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Molekül ağırlığının artmasıyla nanolif çapında artışlar gözlemlenmiştir. Diğer taraftan elektro çekimle nanolif üretilmesi planlanan polimer optimum molekül ağırlığında olmalıdır, düşük molekül ağırlığında polimer kullanılarak hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerde boncuklanmalar meydana gelebilmektedir (Şekil 2.2) (Koski ve ark. 2004).



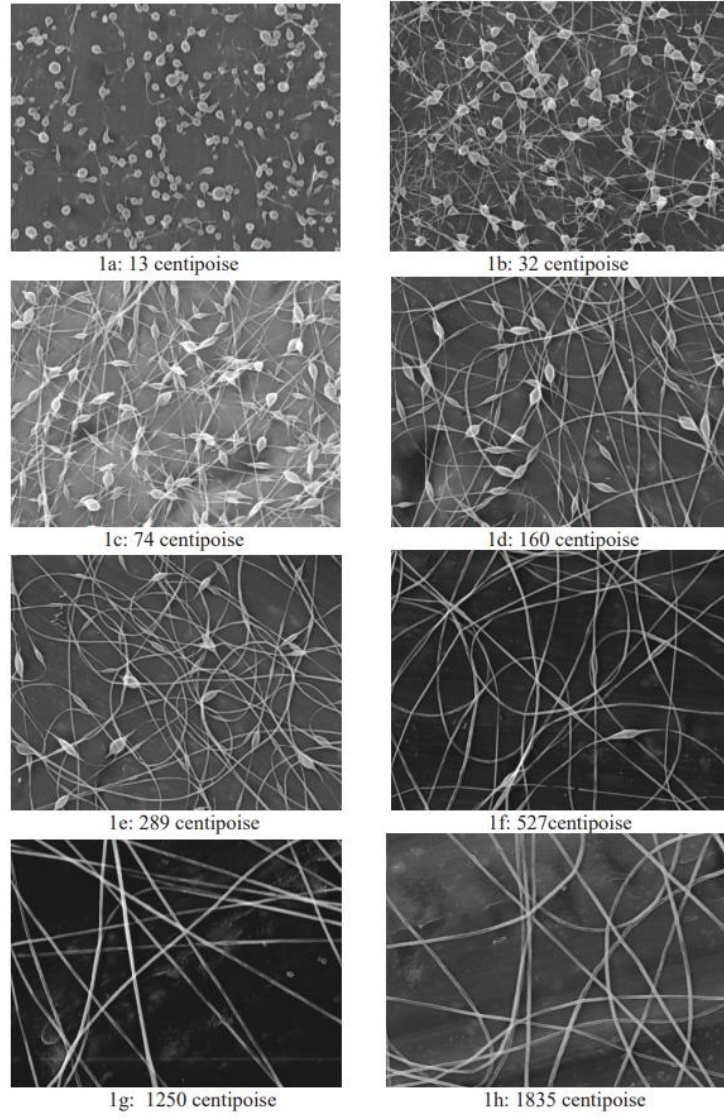
Şekil 2.2. Farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerden elde edilmiş nanoliflerin SEM görüntüleri: (a) 9000–10,000 g/mol; (b) 13,000–23,000 g/mol; ve (c) 31,000–50,000 g/mol (çözelti konsantrasyonları: 25 wt.%) (Koski ve ark. 2004).

b) Çözelti Konsantrasyonu

Çözelti konsantrasyonu akış özelliklerine etki ettiğinden elektro çekim prosesinde önemli bir parametredir. Çözelti konsantrasyonunun elektro çekimle üretilen nanolif yapısına olan etkisi poliakrilonitril (PAN) in DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden üretilen nanoliflerin SEM mikroskopuyla incelenerek He ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. PAN nanolifler de nanolif çapının yüksek konsantrasyonlarda arttığı belirtilmiştir (He ve ark. 2008).

c) Çözelti Viskozitesi

Viskozite sıvıların akmaya karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanmaktadır. Elektro çekim çözeltisini daha kıvamlı hale getirip akışını zorlaştıracak her parametre bu süreçte viskoziteyi arttıran parametreler olarak irdelenmektedir. Örneğin molekül ağırlığı veya konsantrasyon elektro çekim çözeltisinde viskoziteyi arttıran parametrelerdir. Gupta ve arkadaşları lineer homopolimer polimetil metakrilat tan farklı viskozitelere ürettikleri nanoliflerde çözelti viskozitesinin artmasıyla nanolif çapının artacağı belirtilmiştir (Gupta ve ark. 2005).



Şekil 2.3. Farklı çözelti viskozitelerinden elde edilmiş PEO nanoliflerin morfolojik yapıları. Herbir resmin yatay kenarı 20 mikron uzunluğundadır (Fong ve ark. 1999).

Fong ve arkadaşlarının su içerisinde polietilen oksit'in (PEO) çözdürülmesi ile elde edilen farklı viskozitelerdeki çözeltilerden elde edilen nanoliflerin SEM resimleri Şekil 2.3'te verilmiştir (Fong ve ark. 1999). Çözelti viskozitesi arttıkça sadece boncuklu yapı önce boncuklarla birlikte liflerin oluşmasına ardından ise daha üniform yapılarının oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

d) Yüzey Gerilimi

Çözelti yüzey gerilimi elektro çekim metoduyla nanolif oluşumunda önemli rol oynamaktadır. %7 lik kitosan solüsyonundaki asetik asit konsantrasyonu arttıkça yüzey

gerilimini düşürdüğü Geng ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yüzey gerilimin düşmesiyle de nanolifler boncuklu yapıdan daha üniform yapıya dönüşmüştür (Geng ve ark. 2005).

e) Çözelti İletkenliği

Hazırlanan elektro çekim çözeltisinin iletkenliği de nanolif oluşumunda etkin olan bir başka parametredir. Farklı firmalardan temin edilen DMF çözücülerinin farklı iletkenlik değerlerinde olduğu ve bu çözücüler ile hazırlanan aynı konsantrasyonlarda polisitiren çözeltilerinin farklı çözelti iletkenlik değerlerinde oldukları Uyar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada rapor edilmiştir (Uyar ve Besenbacher 2008). Farklı iletkenlik değerlerine sahip bu çözeltilerle üretilen nanolif yapıların boncuklu veya boncuksuz gibi farklı morfolojik yapılarda üretildikleri belirtilmiştir.

2.3.2. Elektro Çekim Proses Parametreleri

Elektro çekim işleminde nanolif oluşumunda etkili olan çözelti besleme oranı, uygulanan voltaj, toplayıcı plakanın cinsi, plaka ve iğne ucu arasındaki mesafe gibi proses parametreleri literatürde yapılan çalışmalarla aşağıdaki gibi örneklendirilmiştir.

a) Çözelti Akış Oranı

Çözelti akış oranı elektro çekimle nanolif oluşumunda etkili olan önemli bir proses parametresidir. Nanolif çapının çözelti besleme oranının artmasıyla arttığı Zong ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Zong ve ark. 2002).

b) Uygulanan Voltaj

Nanolif oluşumu için düzeden çıkan çözelti damlacığına uygulanacak olan gerilimin şiddeti de oluşan nanolif yapıların morfolojisinde etkilidir. Su kullanılarak hazırlanan ataktik polivinil alkol (PVA) çözeltisinden elektro çekimle elde edilecek nanoliflerde uygulanan voltajın nanolif oluşumuna etkisi Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Uygulanan voltajın artmasıyla elde edilen PVA nanoliflerin ortalama lif çaplarının azaldığı belirtilmiştir (Lee ve ark. 2004).

c) Toplayıcı Plaka Cinsi

Toplayıcı plakanın cinsi ve şekli elektro çekim metodunda nanolif yüzey oluşumunda önemli bir parametredir. Özellikle birbirine paralel nanoliflerin konumlanmasıyla elde edilmiş nanolifler oluşturulmak istendiğinde yan yana sıralanmış iletken cubuklara dik olarak toplanmış nanolifler oluşurken, dönen bir silindir üzerinde nanoliflerin toplanmasıyla da bu konumlanma sağlanabilmektedir. (Jalili ve ark. 2006, Jiang ve ark. 2014).

d) Toplayıcı Plaka ve İğne Ucu Arasındaki Mesafe

Elektro çekim işleminde toplayıcı plaka ile iğne ucu arası mesafe arttırıldığında uzamadan dolayı ortalama nanolif çapı azalacaktır. Mesafe çok arttırılırsa nanolif oluşumu tamamen engellenebilir. Elektro çekimle zeinden elde edilen nanoliflerde iğne ucu ve kolektör yüzeyi arasındaki mesafenin artmasıyla ortalama nanolif çapında azalma gözlemlenmiştir (Torres-Giner ve ark. 2008).

2.3.3. Ortam Parametreleri

Elektro çekim işleminde etkili olan sıcaklık, nem ve atmosfer koşulları gibi ortam parametrelerinin nanolif oluşumunda etkileri olduğu literatürde yapılan çalışmalarla aşağıdaki gibi örneklendirilmiştir.

a) Sıcaklık

Ortam sıcaklığı çözeltilerin viskozitesine ve buharlaşarak uzaklaştırılacak olan çözücüye etki edeceğinden elektro çekim metodunda önemli bir parametredir. Sıcaklığın artmasıyla çözücünün buharlaşarak uzaklaşma hızı arttığından ve nihayetinde viskozite azaldığından ortalama nanolif çapı ortam sıcaklığından etkilenmektedir (De Vrieze ve ark. 2009).

b) Nem ve Atmosfer Koşulları

Elektro çekim prosesinde nanolif oluşumu esnasında yüksek voltajın uygulanmasıyla birlikte çözeltilerin damlacığı uzamaya maruz kalarak kuru nanolifler topraklanmış plakada

toplanırken solvent uzaklaşmaktadır. Ortamdaki hava dolaşımı ve nem oranı solventin uzaklaşmasında etkiye sahiptir. De Vrieze ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ortam neminin artması selüloz asetat nanolif çapını arttırırken polivinil prolidon çapını azalttığı belirtilmiştir (De Vrieze ve ark. 2009).

Literatürde yapılan çalışmalardan da görüldüğü üzere çözelti, proses ve ortam parametreleri istenen boyutlarda ve üniform nanolif yapıların oluşumunu etkilemektedir. Diğer taraftan burada verilen örnekler spesifik olarak çalışılan polimer, çözücü ve çözelti için geçerlidir. Örneğin çalışılan polimeri farklı bir çözücüde çözdürülerek hazırlanmış çözeltilisine aynı şartlarda uygulanacak elektro çekim işlemi aynı özelliklerde nanolif oluşumunu sağlamayabilir.

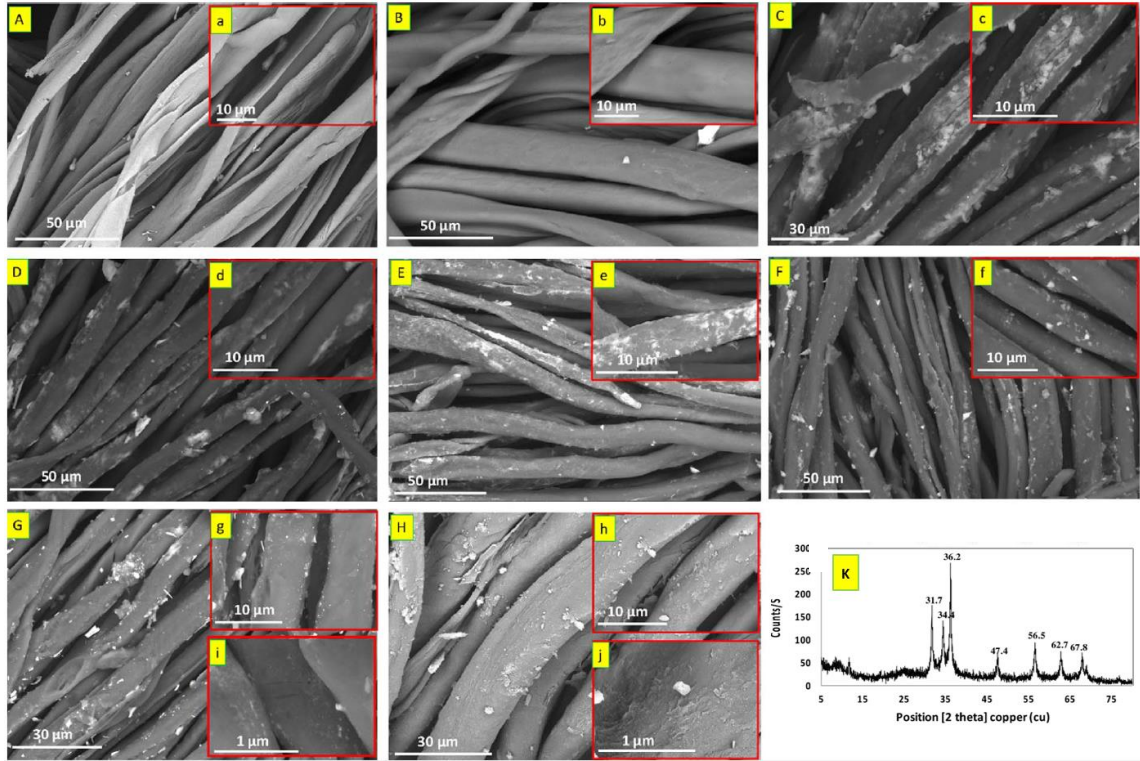
2.4. Çinko Bileşikleri ve Optik Uygulamaları

Çinko oksit ışık ile aktifleştirilebilen ve UV koruyuculuk (Kathirvelu ve ark. 2009), boya sentezli güneş pilleri (Kim ve ark. 2007) ve antibakteriyellik (Sharma ve ark. 2017) başta olmak üzere farklı alanlarda uygulanması mümkün olan bir malzemedir. Çinko hidroksit zararlı boya moleküllerinin ışık yardımıyla degradasyonunda kullanılmıştır (Lopes ve ark. 2015). Çinko oksit, çinko asetat, çinko klorür ve çinko nitrat gibi birçok prekürsor materyallerle çeşitli sentez metotları kullanılarak üretilmektedir. Çinko prekürsor malzemeler suda çözündürülmüş sodyum hidroksit ile muamele edilerek ve ardından ısı ile işlemle çinko oksite dönüşebilmektedir (McBride ve ark. 2003, Olaru ve ark. 2014).

2.5. Tekstil Yapılarının Çinko Bileşenleri ile Modifiye Edilmesi

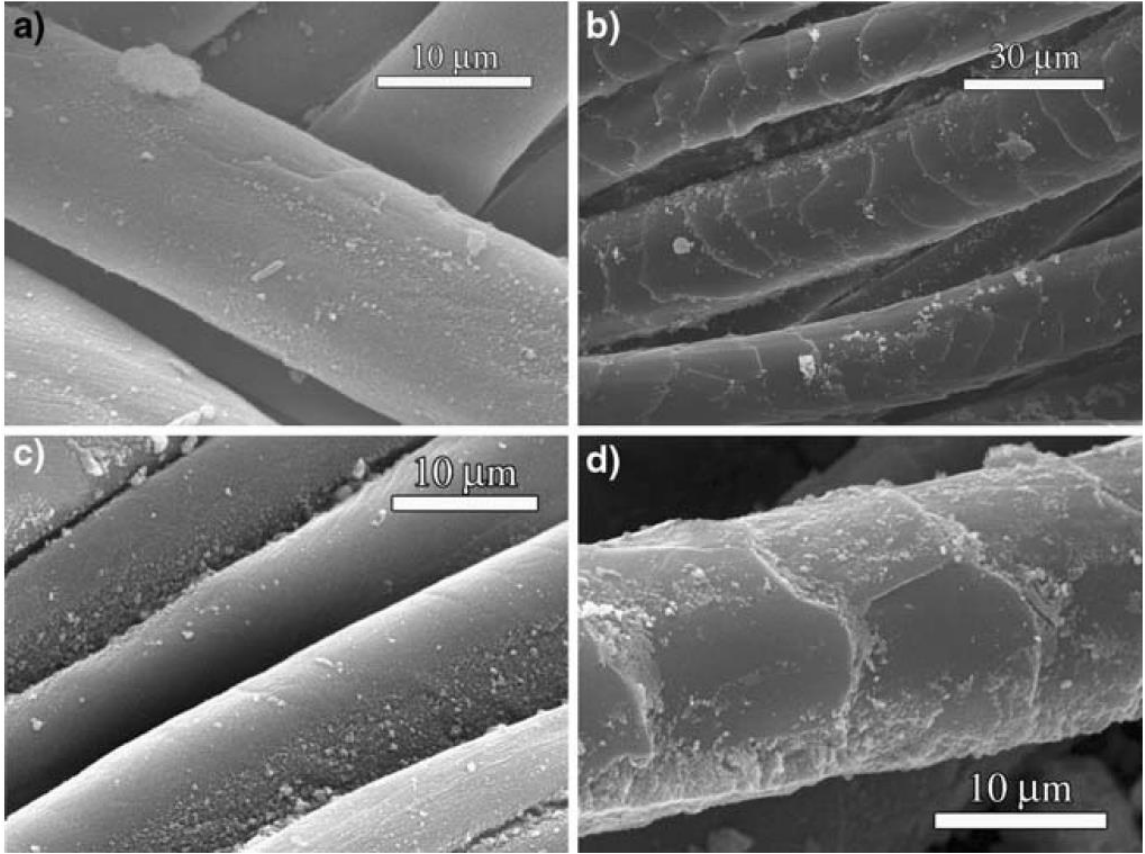
Bakteri yok eden ve UV bloklama özelliğine sahip pamuklu kumaşlar, ZnO nanoparçacıkların kumaş üzerinde üretilmesi ile elde edilmiştir. Bu kapsamda NaOH ile mercerize edilmiş ve asetik asit ile nötralizasyona uğratılmış pamuklu kumaşlar daha önce öğütülmüş hurma çekirdekleri ile sabitlenen çinko iyonları içeren çinko hidroksit süspansiyonu içerisine daldırılmış ardından uygulanan kurutma ve kütleme işlemleri ile pamuk kumaş üzerindeki çinko iyonlarının çinko oksit nanoparçacıklara dönüşümü sağlanmıştır (El-Nagar ve ark. 2017). Şekil 2.4'te öğütülmüş hurma çekirdeklerinin

kullanılması ile birlikte ZnO kaplı pamuklu kumaşların SEM resimleri ve öğütülmüş hurma çekirdeklerinin kaplanmış olduğu ZnO'lerin XRD difraksiyon spektrumu verilmiştir (El-Nagar ve ark. 2017). İşlem görmüş kumaşların kopma dayanımlarında artışlar gözlemlenmiştir.



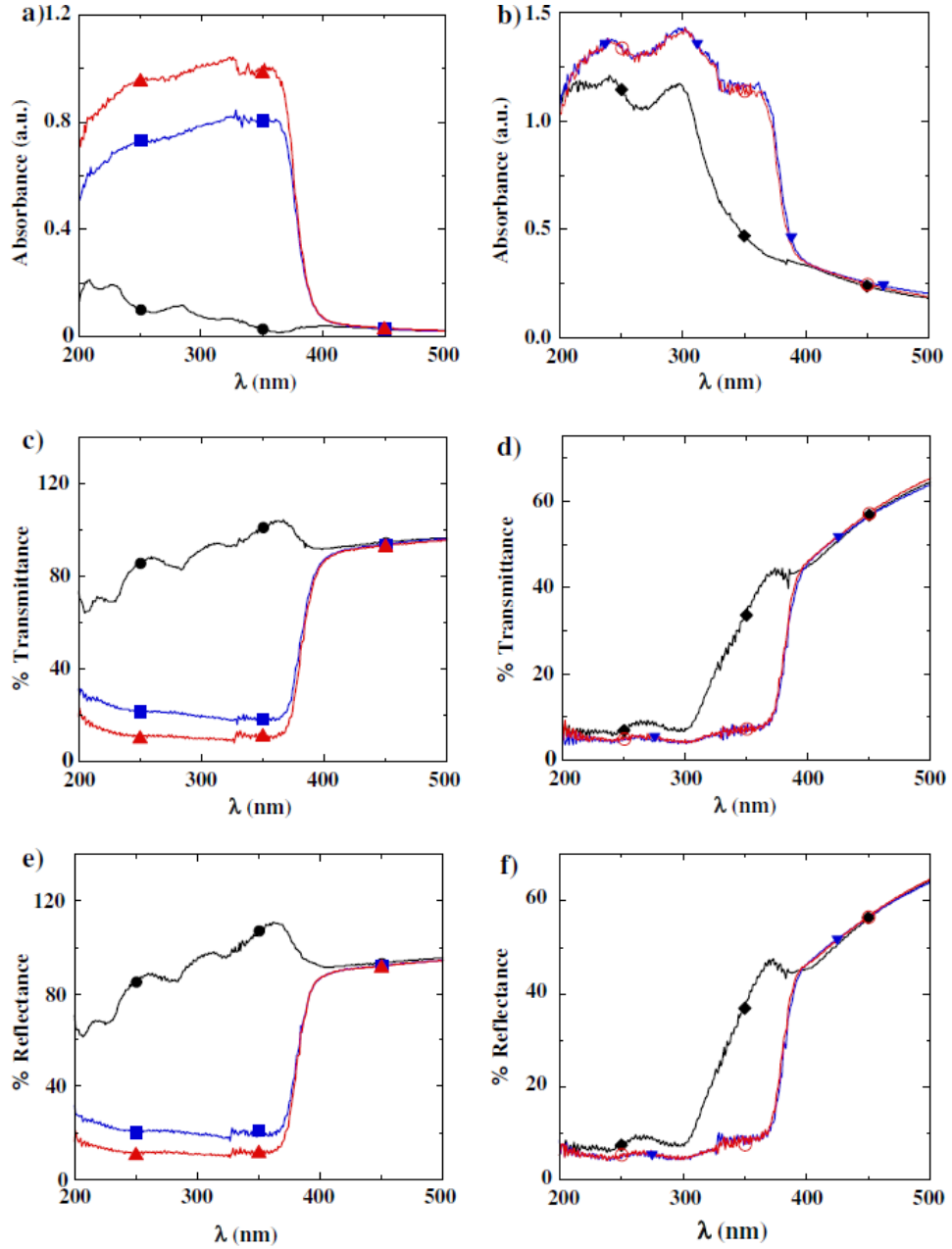
Şekil 2.4. SEM resimler: (A,B) işlenmemiş ham, (C,D) hurma çekirdekleri ekstraktları ile işlenmiş, (E,F) ZnO ile kaplanmamış ve (G,H) ZnO nanoparçacıklarla kaplanmış merserize ve ağartılmış merserize pamuk kumaşlar (içteki resimler aynı resimlerin yüksek magnifikasyon resimleridir), (K) öğütülmüş hurma çekirdeklerinin kaplanmış olduğu ZnO'lerin XRD difraksiyon spektrumu (El-Nagar ve ark. 2017).

UV ışınlarını önleme amaçlı ZnO nanoparçacıklar sentezlenmiş ve pamuk yün kumaşlara uygulanmıştır. Şekil 2.5'de ZnO nanoparçacık kaplı pamuk ve yün kumaşlar görülmektedir. ZnO kaplı kumaşlar yıkanarak aglomere olan büyük ZnO yapılar uzaklaştırılmış, daha küçük olan ZnO nanoparçacıklar daha derinlere penetre olup liflere daha güçlü tutunduğu için yapıda kalmıştır (Becheri ve ark. 2007).



Şekil 2.5. Sentezlenen ZnO nanoparçacıkların SEM resimleri: yıkama öncesi (a) pamuk ve (b) yün üzerinde; yıkama sonrası (a) pamuk ve (b) yün üzerinde (Becheri ve ark. 2007).

Sentez 1 ve sentez 2 olmak üzere İki farklı boyut aralığında ZnO nanoparçacıklar sentezlenmiş olup sentez 1 deki parçacıkların boyutu sentez 2 ye kıyasla daha büyüktür. Her iki sentez yöntemi ilede elde edilmiş ZnO parçacık kaplı pamuk ve yün kumaşların absorbands, tranmittans ve reflektans grafikleri Şeki 2.6'da verilmiştir.



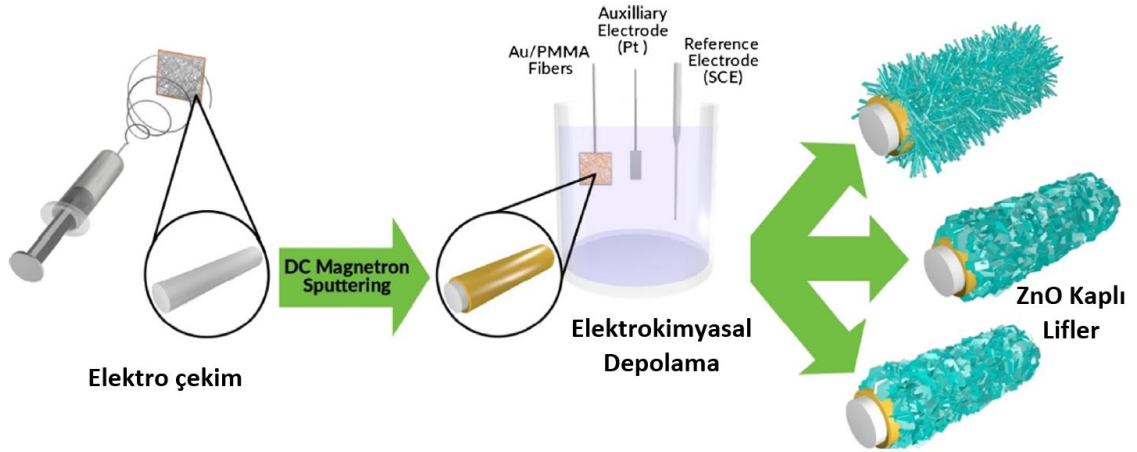
Şekil 2.6. Kumaşların (a, b) Absorbsiyon spectra, (c,d) transmittans spectra, (e,f) reflektans spectraları: (●) işlem görmemiş pamuk, (■) pamuk+ZnO sentez 1, (▲)pamuk+ZnO sentez 2 , (◆)işlem görmemiş yün, (▼) yün+ZnO sentez 1 ve (○) yün+ZnO sentez 2 (Becheri ve ark. 2007).

İşlenmemiş pamuk kumaş UV absorblama özelliği göstermezken yün kumaş 200-300 nm aralığında yüksek UV absorblama özelliği göstermiştir. Bununla birlikte kumaşlara ZnO aplike edildiğinde pamuklu kumaşların absorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmıştır. Sentez 2'den elde edilen ZnO parçacıklarla kaplı pamuk kumaş daha iyi absorblama özelliği göstermiştir. Aynı şekilde ZnO aplikasyonu ile yün kumaşında

absorblama özelliği artmıştır. Bu sonuçlar ZnO uygulaması ile pamuklu ve yün kumaşların UV ışınlarını önleme özelliği kazandırılacağı görülmektedir. Transmittans ve reflektans sonuçları bu sonuçları ayrıca desteklemektedir.

2.6. Çinko Katkılı Polimer Nanolifler ve Optik Özellikleri

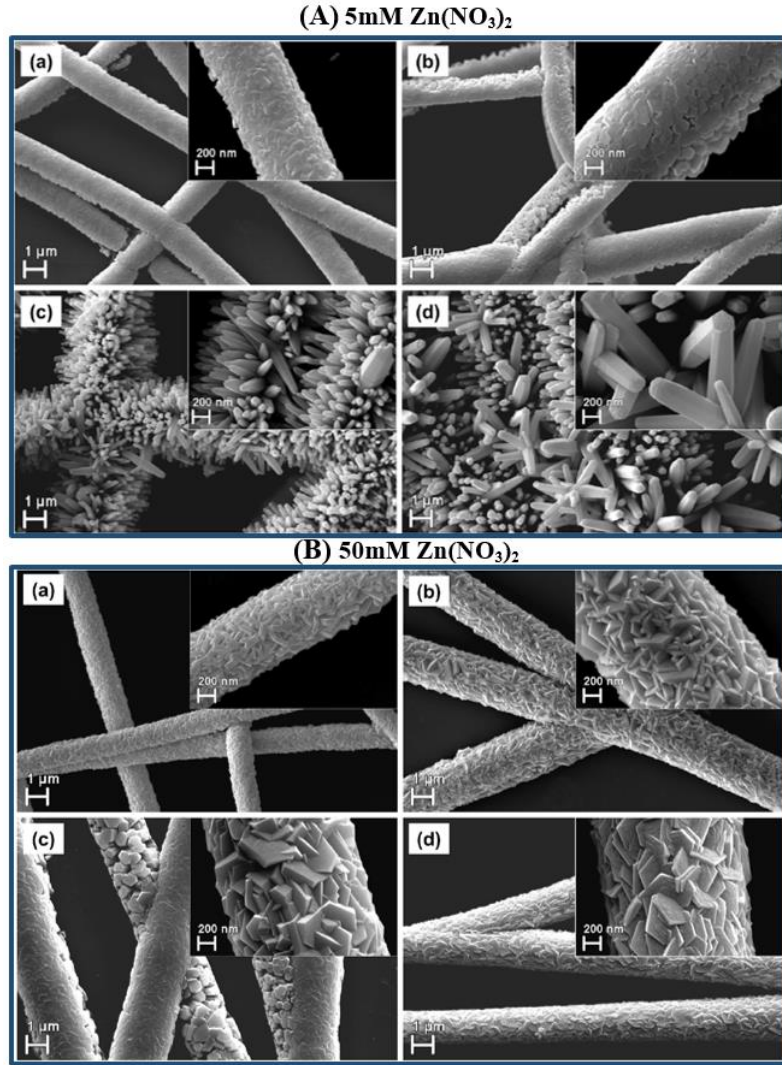
Çinko oksit katkı polimer nanoliflerin fabrikasyonu ve farklı uygulamalarda kullanımı literatürde yapılan çalışmalarla rapor edilmiştir. Elektro çekim yöntemiyle çinko oksit/selüloz asetat nanoliflerin üretimi, optik, antibakteriyel ve hidrofobik özellikleri Anitha ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Anitha ve ark. 2013). Çinko nanopartükellerin selüloz bütrat nanolifler içerisinde büyütülmesi Olaru ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Olaru ve ark. 2014). PVA/çinko asetat kompozit nanolifler prekürsör olarak Yang ve arkadaşları tarafından çinko oksit nanoliflere dönüştürülmek amacıyla üretilmiştir (Yang ve ark. 2004).



Şekil 2.7. PMMA lifleri üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile ZnO kaplanma basamaklarının şematik gösterimi (Matei ve ark. 2018).

Elektro çekim metodu ile üretilmiş olan polimetil metakrilat liflerin yüzeyi elektrokimyasal depolama yöntemi ile ZnO nanoyapılarla Matei ve arkadaşları tarafından kaplanmıştır (Matei ve ark. 2018). Bu kapsamda hazırlanan polimetil metakrilat elektro çekim solüsyonu bakır kablolardan oluşmuş kolektör (3 cm² büyüklüğünde) üzerine toplanmak suretiyle nanolifler üretilmiştir. Daha sonra DC magnetron sputtering yöntemi ile kolektör üzerindeki nanolifler altın ile kaplanmıştır.

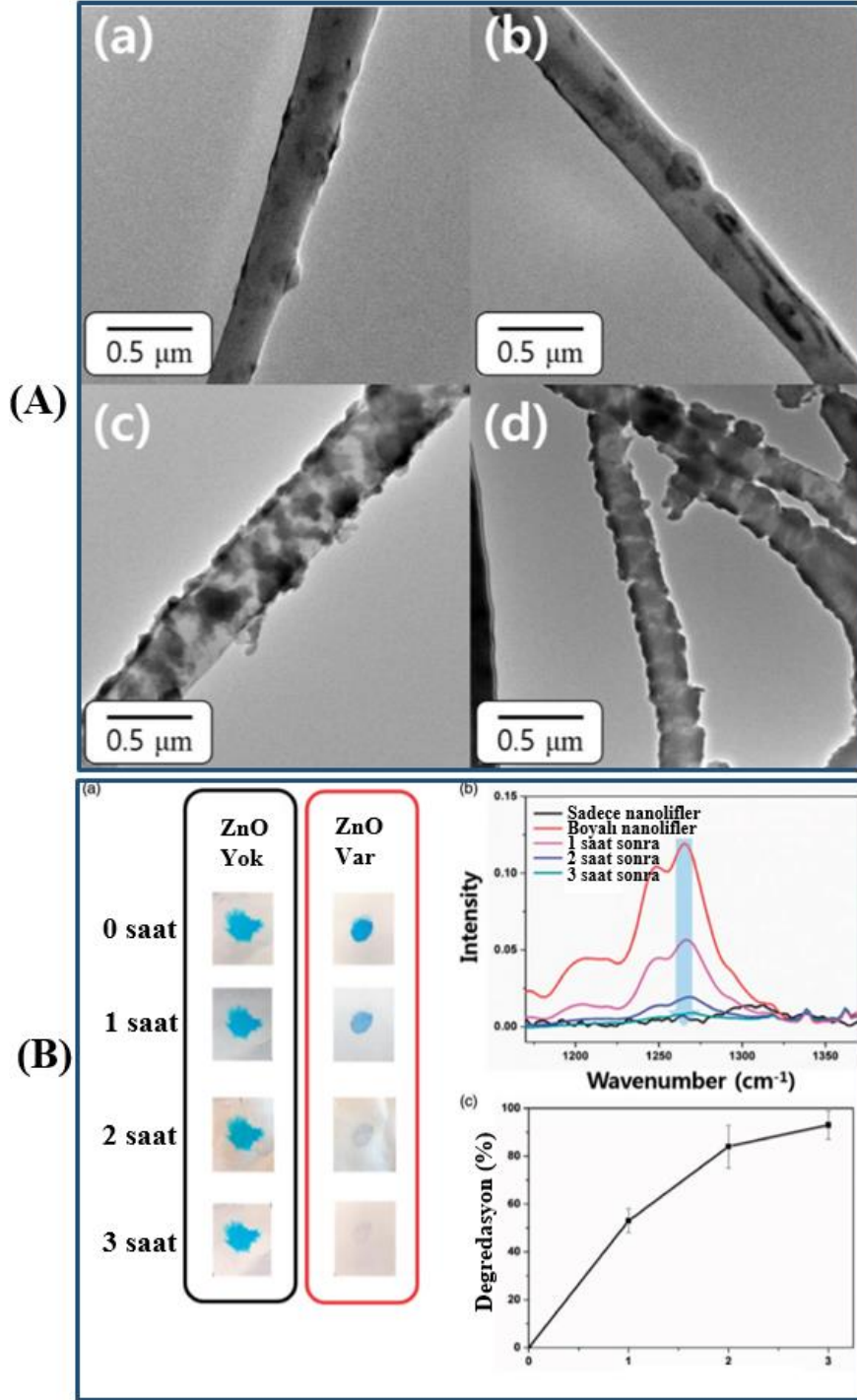
Elde edilen yapı termal işleme cam yüzeye tutturulmuştur. Çinko oksitin elektrokimyasal kaplama yöntemi ile nanolifler üzerinde üretimi elde edilen bu yapının üçlü elektrot sisteminde çalışan elektrot olarak kullanılması suretiyle yapılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.8. Elektrokimyasal depolama işlemi esnasında 100mM KNO₃ ile birlikte çözeltide farklı oranlarda Zn(NO₃)₂ kullanılarak (A) 5mM Zn(NO₃)₂ ve (B) 50mM Zn(NO₃)₂ elde edilen ZnO kaplı liflerin SEM görüntüleri: Uygulanan potansiyeller (a) -800 mV, (b) -900 mV, (c) -1000 mV, (d) -1100 mV (Matei ve ark. 2018).

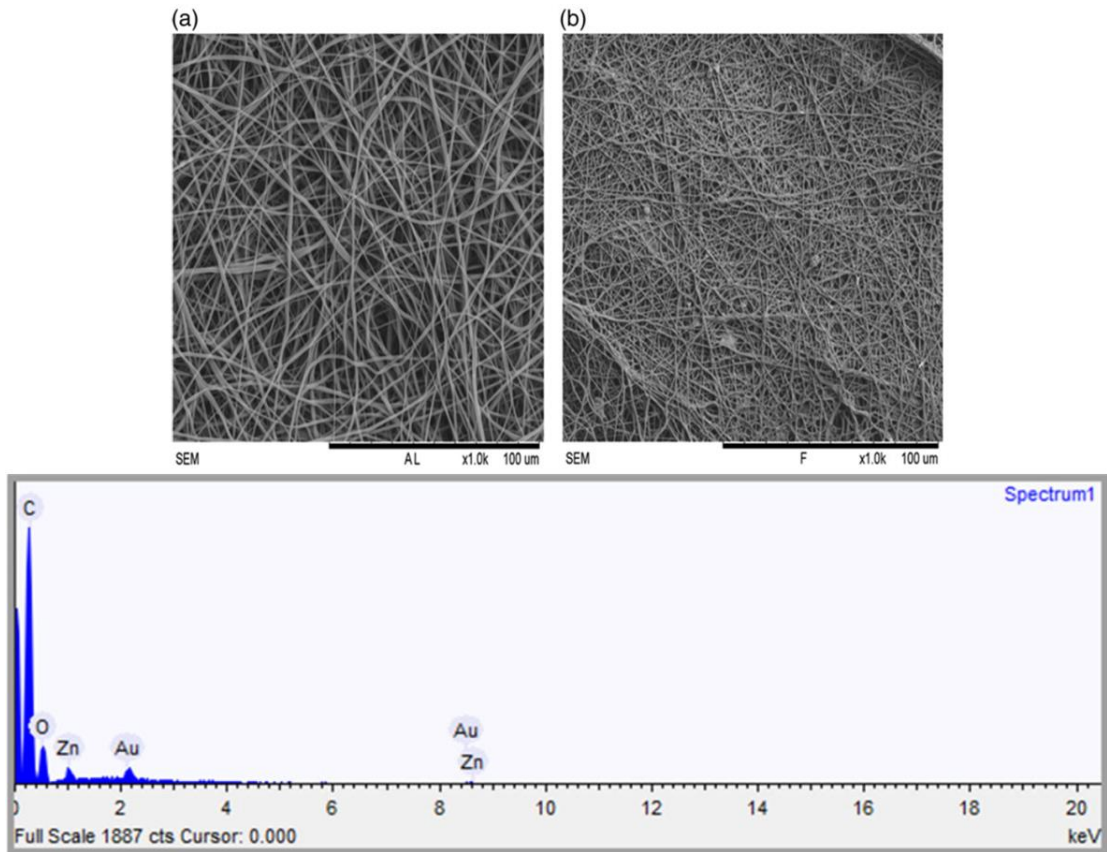
Şekil 2.8A'de lifsi ağ elektrotla üzerinde 5mM Zn(NO₃)₂ ve 100 mM KNO₃ banyosu içerisinde iken farklı potansiyeller uygulanarak elektrokimyasal depolama işlemi ile toplanmış ZnO nanoyapılar görülmektedir. Aynı şekilde çinko nitrat konsantrasyonu artırıldığında lifleri üzerinde üretilen ZnO yapılarında morfolojik farklılıklar gözlemlenmiştir. Şekil 2.8B'de lifsi ağ elektrotla üzerinde 50 mM Zn(NO₃)₂ ve 100 mM

KNO_3 banyosu içerisinde iken farklı potansiyeller uygulanarak elektrokimyasal depolama işlemi ile toplanmış ZnO nano yapılar görülmektedir.



Şekil 2.9. (A) Ağırlıkça farklı oranlarda ZnO nanoparçacık içeren PICT nanoliflerin TEM görüntüleri: (a) %3 ,(b) %5 ve (c) %7 ZnO nanoparçacık; (B) Dört farklı zaman aralığında (a) fotokatalitik aktivite ve (b) boyalı nanoliflerin FTIR spektrumları ve (c) boya degradasyonun zaman bağlı yüzdesin, gösteren grafik (Khan ve ark. 2017).

Kendi kendini temizleyebilen ZnO nanoparçacıklar gömülü olan poly (1,4-cyclohexanedimethylene isosorbide terephthalate) nanolifler (PICT nanolifler) elektro çekim yöntemi ile ZnO parçacıkların hazırlanan elektro çekim polimer solüsyonuna katılması ve elektro çekim işleminin uygulanması suretiyle Khan ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (Khan ve ark. 2017). Şekil 2.9A'da verildiği gibi elde edilen ZnO/PICT nanoliflerin TEM görüntüleri incelendiğinde çözeltiliye katılan ZnO miktarına bağlı olarak nanoliflerdeki ZnO'nunda arttığı gözlemlenmiştir. Metilen mavisi ile boyanmış sade ve ağırlıkça % ZnO içeren PICT nanolifler güneş simülatörü ile ışığa maruz bırakılarak kendini temizleyebilme durumu çıplak gözle ve fotoğraf resmi ile gözlemlenmiştir (Şekil 2.9B, a). Aynı şekilde boya degradasyonu ışığa maruz bırakılarak zamana bağlı olarak FTIR ölçümü ile de incelenmiş 1, 2 ve 3 saat sonra degradasyonun % 50, % 80 ve %90 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.9B, b).

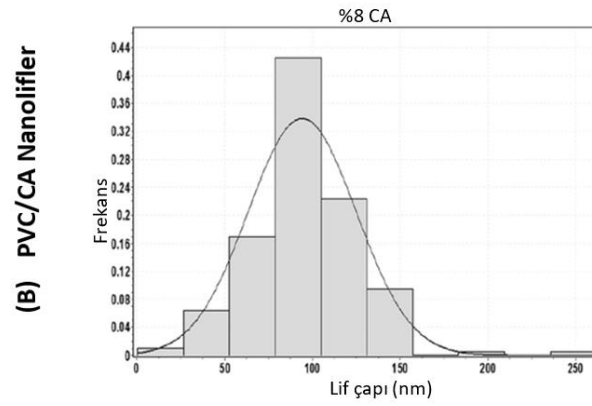
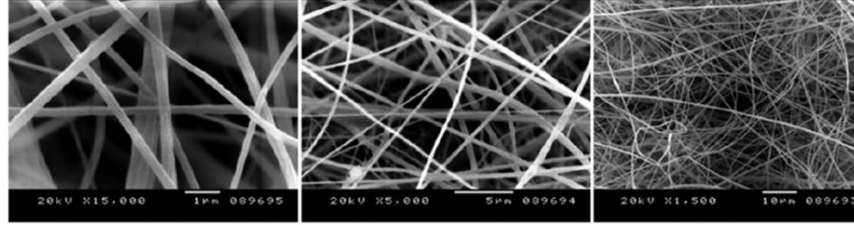
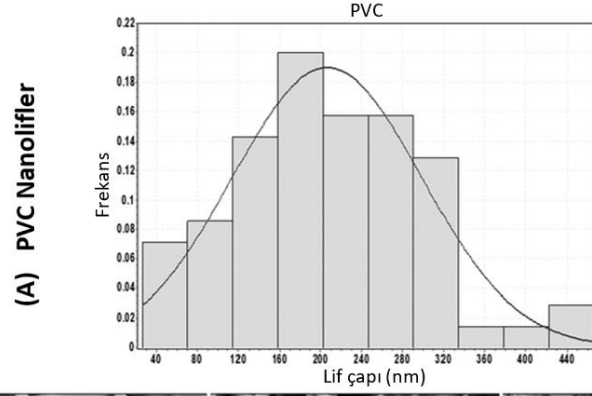
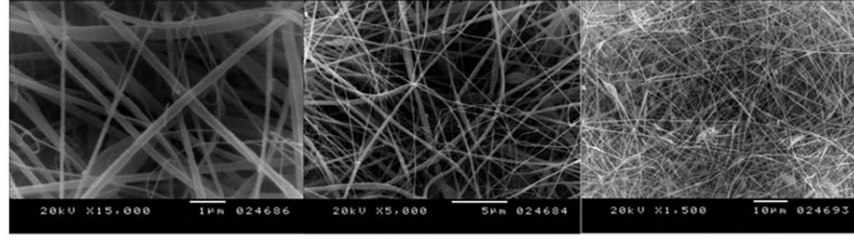


Şekil 2.10. Üretilen (a) PU ve (b) PU/ÇN nanoliflerin SEM resimleri ve PU/ÇN nanoliflerin EDS spektrumu (Jaganathan ve Mani 2018).

Çinko nitrat katkılı poliüretan nanolifler yara örtüsü olarak kullanılma amacı ile Jaganathan ve Mani tarafından üretilmiştir (Jaganathan ve Mani 2018). %9 oranında PU/DMF çözeltisi (0.405 g of PU ve 4.5 mL DMF) ve yine %9 oranında ÇN/DMF (0.405 g of PU ve 4.5 mL DMF) çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış. Bu çözeltilerden hacimce 8:1 oranında karıştırılarak (PU:ÇN) elektro çekim çözeltisi hazırlanmış ve elde edilen çözeltiden nanolifler üretilmiştir. Şekil 2.10'da SEM resimlerinde görüldüğü gibi aynı koşullarda üretimde ÇN katılımı ile PU nanoliflerin çaplarının dramatik bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Energy-dispersive X-ray spektra (EDS) ile yapılan elementel analizde PU/ÇN nanoliflerin yapısında bulunan elementler tespit edilmiştir. Ölçümde görülen altın (Au) piki SEM ölçümleri için numunelere kaplanan altından gelmektedir.

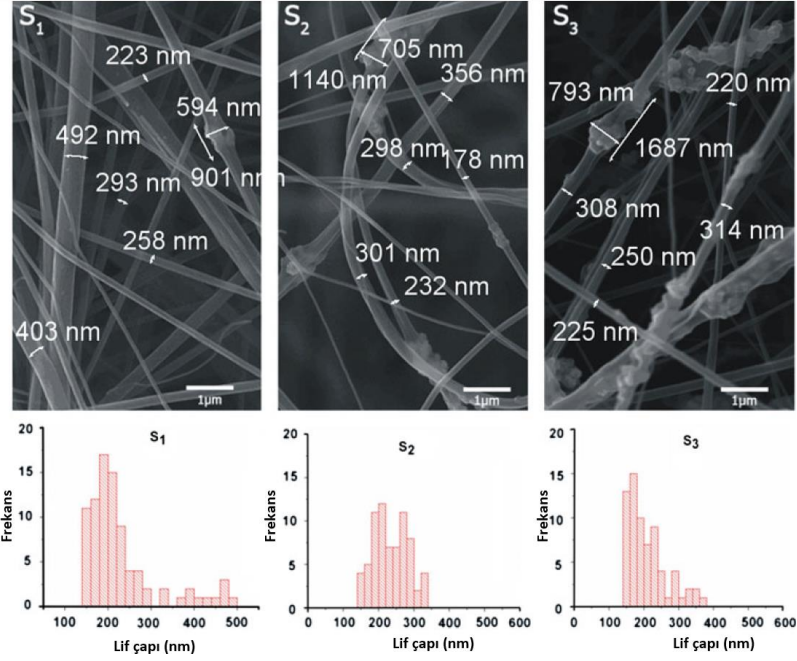
2.7. PVC Nanolifler

Elektro çekim yöntemiyle PVC ve farklı malzemelerin katıldığı PVC nanoliflerin üretimi farklı çalışmalarla rapor edilmiştir (Bai ve ark. 2015, Zhong ve ark. 2012, Zhu ve ark. 2011). Polivinil klorür ve selüloz asetat karışım polimerlerden üretilen nanoliflerin mekanik özellikleri ElMessiry ve Fadel tarafından incelenmiştir (ElMessiry ve Fadel 2019a). DMF/THF karışım çözücüsünden hazırlanan PVC çözeltisi içerisine katılan selüloz asetatın aynı çözeltide çözdürülmesi ardından elektro çekim metodu ile elde edilen nanoliflerin mukavemetinin sade PVC nanoliflere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.11. Elektro çekim yoluyla üretilmiş PVC ve PVC/CA nanoliflerin SEM görüntüleri (El Messiry ve Fadel 2019b).

Saf PVC nanolifler ve PVC/selüloz asetat (CA) nanolifler yağ emme amaçlı elektro çekim yöntemi ile üretimi El Messiry ve Fadel tarafından rapor edilmiştir (El Messiry ve Fadel 2019b). PVC ve PVC/CA nanolifler kıyaslandığında CA katılımının nanoliflerde yağ emme kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Üretilen PVC ve PVC/CA nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 2.11’de verilmiştir. CA katılımıyla nanoliflerde lif çapında azalma gözlemlenmiştir.



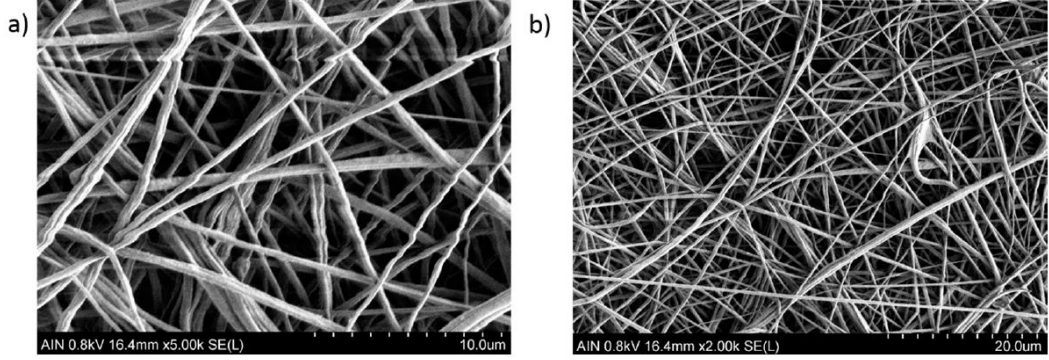
Şekil 2.12. Farklı konsantrasyonlarda demir nanoparçacık içeren PVC/Fe nanoliflerin SEM görüntüleri ve histogramları: S₁-%16,7, S₂-%50 ve S₃-%66,7 (yüzde oranlar ağırlıktadır) (Chiscan ve ark. 2012).

Farklı konsantrasyonlarda demir (Fe) parçacık içeren PVC/Fe nanoliflerin elektro çekim yöntemi ile üretimi Chiscan ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Chiscan ve ark. 2012). DMF ve THF karışım çözücüsü içerisinde çözdürülen PVC hazırlandıktan sonra çözelti içerisine belirli oranlarda Fe parçacıkları katılmış ve mekanik olarak karıştırılarak elektro çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri ve nanolif çap histogramları Şekil 2.12'de verilmiştir. Fe parçacıklar PVC liflere gömülü şekilde lifler üretilebilmiş ve Fe oranı arttıkça liflerde oluşan Fe parçacık agregasyonu artmıştır.

2.8. Çinko Katkılı PVC Yapılar

Alüminyum alaşım yüzey üzeri PVC-ZnO nanokompozit yapıdan oluşan mikro/nanolif yapılarla elektro çekim yöntemi ile kaplanmıştır (Iribarren ve ark. 2019). Bu kapsamda DMF/THF karışım çözücüsü içerisinde PVC çözdürülerek hazırlanan çözeltiye ZnO kolloidler katılarak elektro çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltilerden

üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 2.13'de verilmiştir. Ortalam lif çapı 720 nm civarında olan üniform nanolifler elde edilmiştir.



Şekil 2.13. PVC-ZnO nanokompozit liflerin farklı büyütme oranlarındaki SEM resimleri: (a) 10µm ve (b) 20µm (Iribarren ve ark. 2019).

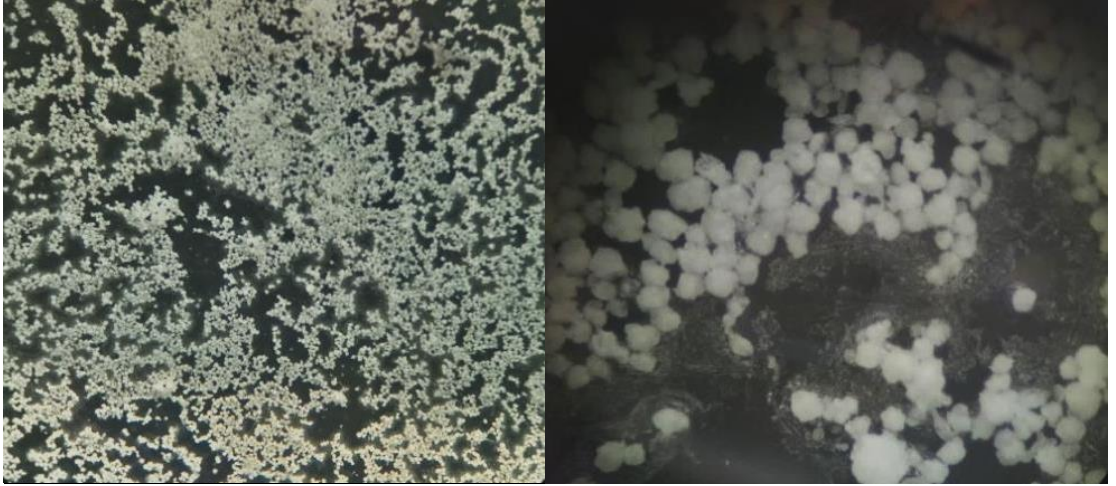
Çinko bileşikleri PVC nin optik özelliklerini arttırmak için kompozit formda PVC nin içerisine çeşitli yöntemlerle katılabilmektedir. Al-Taa'Y ve diğerleri çinko oksiti PVC ye katmak suretiyle PVC nin absorpsiyonu arttırırken transmittansı azaltarak optik özelliklerini farklılaştırmışlardır (Al-Taa'Y ve ark. 2014). Etilendiamin tetra asetik asit ile modifiye edilmiş ZnO nanopartiküller PVC içerisinde kompozit yapı elde edilmiş ve ışık absorpsiyonu yüksek ve antibakteriyel yapıda bir kompozit elde edilmiştir (Mallakpour ve Javadpour 2017). Literatürde çinko katkılı PVC nanoliflere ve optik özelliklerinin incelenmesine rastlanmamıştır. Yapılan bu tez çalışmasında PVC ve farklı oranlarda ÇN yüklü PVC nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretilecek ve ardından üretilen nanolifler önce suda çözdürülmüş NaOH ile ve sonra 80 °C de 1 saat fırınlanarak ısıtılma işlemine tabi tutulacaktır. Üretilen hibrit nanolif yapılarının malzeme karakterizasyonlarının yanı sıra optik özellikleri yapılan ölçümlerle irdelenecektir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Polivinil klorür (PVC, Sigma Aldrich, ortalama molekül ağırlığı $M_w \sim 43000$, $M_n \sim 22000$), çinko nitrat heksahidrat (ÇN, Sigma Aldrich,), N,N dimetil formamit (DMF, Carlo Erba), tetra hidrofuran (THF, Merck co), sodyumhidroksit (NaOH, Sigma Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Kullanılan PVC başlangıçta toz formunda olup düzgün partiküller şeklindedir (Şekil 3.1) ve DMF/THF karışım çözücüsünde tamamen çözünebilmektedir.



Şekil 3.1. PVC tozun optik mikroskop görüntüleri (max 60x)

3.1.2. Elektro Çekim Ünitesinde Kullanılan Ekipmanlar

Elektro çekim ünitesinde ekipman olarak voltaj sağlayıcı güç kaynağı (Gamma High Voltage Research), şırınga pompası, çeker ocak, metal iğne (21 gauge) bağlanmış plastik şırınga ve metal bir plaka üzerine alüminyum folyo kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. PVC/ÇN Hibrit Nanoliflerin Elektro Çekim Metoduyla Üretilmesi

Nanoliflerin üretimi için kullanılan elektro çekim sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2’de sunulmuştur. Ağırlıkça (% w/w) %15 ve %20 oranında PVC polimeri daha önce hacimce 1/1 oranındaki hazırlanmış DMF/THF içerisine katılarak 24 saat süreyle manyetik karıştırma yöntemiyle çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiler içerisindeki ÇN’in PVC ye ağırlıkça (% w/w) oranı saf PVC, %5, %15, %30 ve %50 olacak şekilde ÇN hazırlanan PVC çözeltilere eklenerek çözdürülmüştür. Hazırlanan çözeltiler delikli metal iğneye sahip plastik şırıngalara doldurulmuştur. Şırınga mikropompa mekanizması üzerine yerleştirilerek homojen ve kontrollü bir şekilde şırıngadan çözeltinin salınımı sağlanmıştır. 1 ml/saat akış oranında, 20 kV voltaj uygulanarak, kolektör ve iğne ucu arası mesafe 15 cm olarak nanolifler üretilmiştir. Metal iğneye yüksek voltaj verilerek çözelti damlacığı iğnenin karşısında bulunan kolektör sistemine fırlatılarak çekime uğramış, uzama neticesinde çözücü yapıdan uzaklaşmış ve kuru PVC ve PVC/ÇN nanolifler olarak kolektörde toplanmıştır.



Şekil 3.2. PVC/ÇN nanoliflerin elektro çekim ünitesiyle üretiminin gösterimi.

3.2.2. PVC Nanoliflerde N'ın Diğer inko Bileşiklerine Dönüřtürölmesi

Üretilen PVC ve PVC/N nanoliflere ağırlıkça (% w/w) % 0,8 oranında hazırlanmış sulu NaOH çözeltisi içerisinde 12 saat boyunca bekletilmiştir ve ardından tekrarlı olarak saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan nanolifler kurumaya terkedilmeden direk 80 °C de 1 saat süreyle fırınlanarak PVC nanolifler içerisindeki N'ın diğer çinko bileşiklerine dönüşümü sağlanmıştır.

3.2.3. Nanoliflerin Karakterizasyon İşlemleri ve Optik Ölçümler

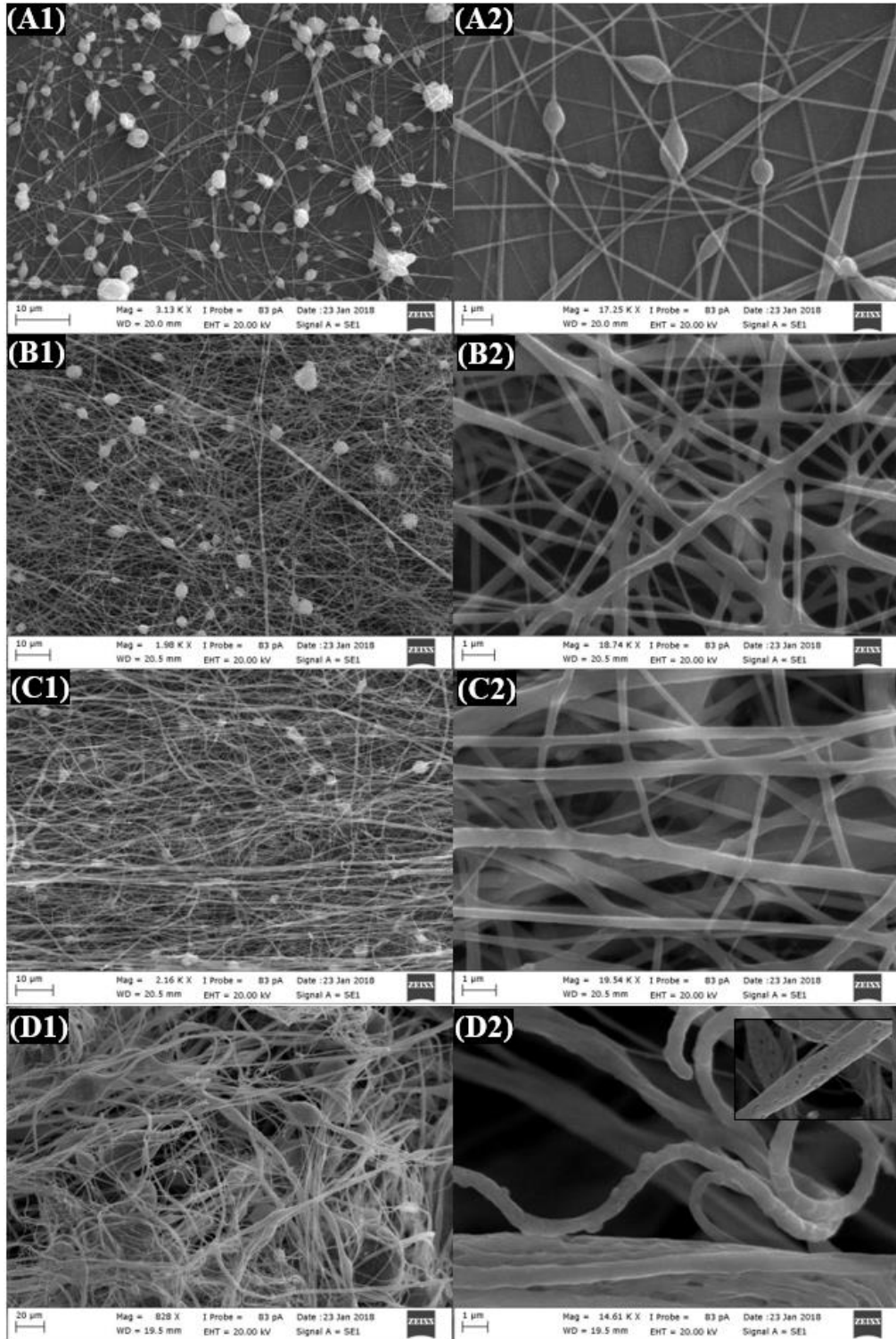
PVC ve PVC/N nanoliflerin morfoloji analizleri ZEISS EVO 40 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ölçülmüştür. SEM numuneleri ölçüm öncesi BAL-TEC SCD005 sputter coater cihazı ile yaklaşık 100 Å kalınlığında altın-paladyum ile kaplanmıştır. SEM ölçümlerinde 20 kV voltaj kullanılmıştır. Nanoliflerin attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR-FTIR) ölçümleri 500 ile 4000 cm⁻¹ aralığında oda sıcaklığında Bruker TENSOR37 cihazı ile yapılmıştır. DSC ölçümleri Perkin Elmer Pyris 1, TGA ölçümleri ise Perkin Elmer DSC Pressure cihazıyla yapılmıştır. Nanoliflerin kristal yapı analizleri X-Ray difraktometre (Rigaku Ultima IV X-Ray difraktometre) ile yapılmıştır. Optik ölçümler Shimadzu UV-3600 Plus spektrofotometre cihazıyla reflektans ve transmittans olarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen saf PVC ve PVC/ÇN nanoliflerin SEM mikroskopuyla morfolojik analizlerinin değerlendirilmesi, kimyasal analizler için yapılan FTIR sonuçları, termal analizler için yapılan DSC ve TGA analiz sonuçları bu kısımda tartışılmıştır. NaOH ve ısı işlem öncesi ve sonrası mikroyapı analizleri için yapılan X-ray analizleri ve optik analizler için reflektans ve transmitans ölçüm sonuçları bu kısımda tartışılmıştır.

Ağırlıkça (w/w) %15 oranında hazırlanan PVC çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 4.1 (A1, A2) de sunulmuştur. ÇN'nin PVC ye ağırlıkça (% w/w) oranı %15, %30 ve %50 olacak şekilde ÇN hazırlanan %15 lik PVC çözeltilere eklenerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen PVC/ÇN nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 4.1 (B1, B2), (C1, C2) ve (D1, D2) de sunulmuştur. SEM resimlerinde saf PVC nanolifler üzerinde boncuklanma görülmektedir. Boncuklanma PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN arttıkça azalmaktadır. Elektro çekim esnasında saf PVC nanolifler kolektör üzerindeki belirli bölgeye toplanırken nanoliflerdeki ÇN oranı arttıkça düzensiz bir toplanma gerçekleşiyor, yani liflerin kolektörde toplanması zorlaşıyor, lifler kolektörün yan taraflarında kolektörle daha az temasla toplandığı gözlemlenmiştir, bu sebeple nanolifler ÇN katılımıyla kolektör yüzeyinde daha paralel (oryante) bir şekilde toplanmıştır.

4.1. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri



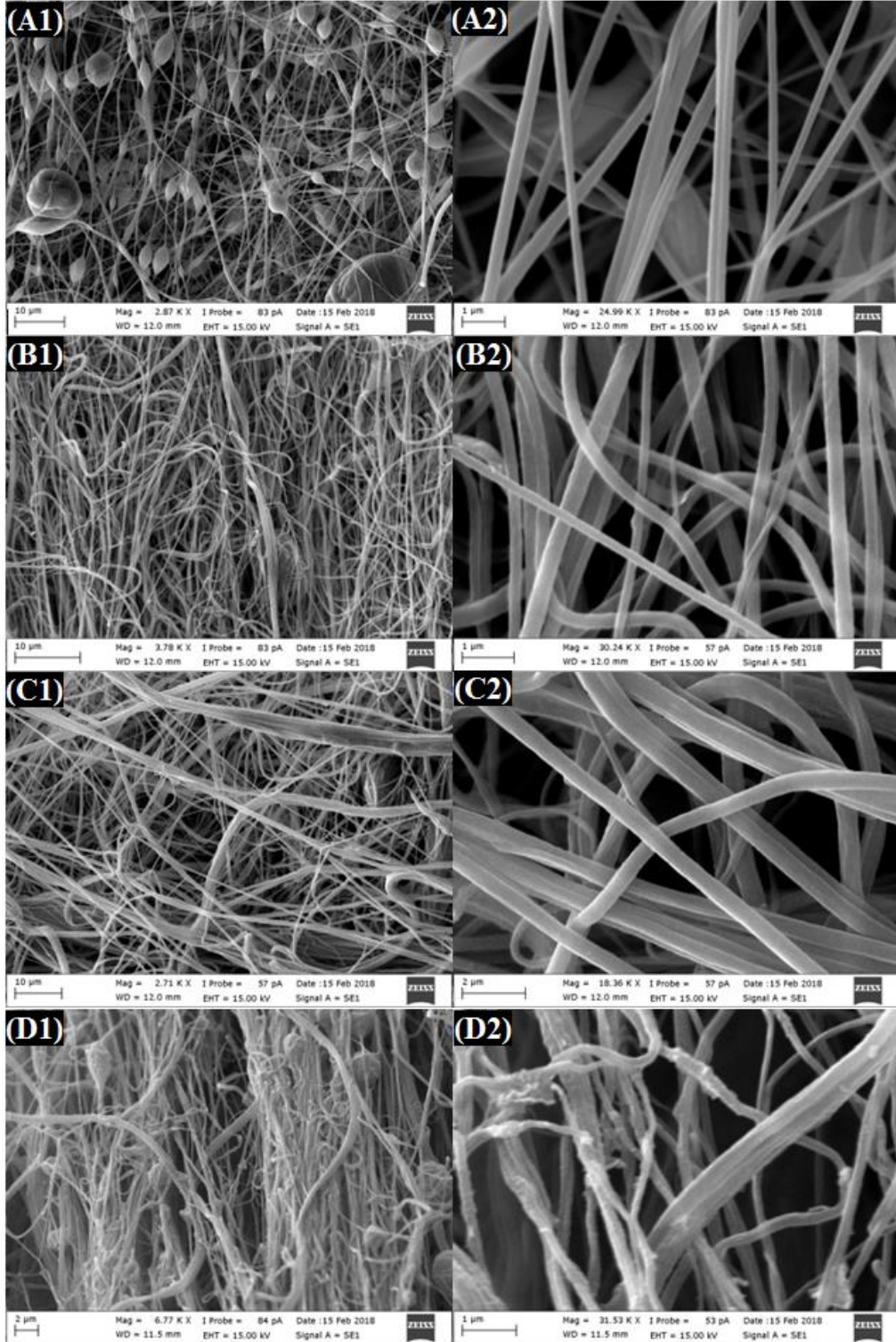
Şekil 4.1. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 15, (C1, C2): %30 ve (D1, D2): %50.

ÇN oranı arttıkça nanoparçacık yapıların nanolifler tarafından kapsüle edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.1 (C2, D2)). 50/50 PVC/ÇN nanolif numunelerin yüzeylerinde kısmen gözenekli yapı oluşmaktadır, bu 50/50 PVC/ÇN numunesinde homojen bir çözelti oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hem 50/50 PVC/ÇN karışımından şeffaf bir çözelti elde edilememesi hem de bu çözeltiden elektro çekim ile nanolif oluşumunun çok zor olması sebebiyle hazırlanacak olan PVC/DMF-THF çözeltisi %20 (PVC oranı %20 olacak şekilde) ye çıkarılmıştır. ÇN'in PVC ye ağırlıkça (% w/w) oranı %5, %15 ve %30 olacak şekilde çalışmaya devam edilmiştir.

Üretilen PVC ve PVC/ÇN nanoliflere ağırlıkça (% w/w) % 0,8 oranında hazırlanmış sulu NaOH çözeltisi içerisinde 12 saat boyunca bekletilip ve ardından tekrarlı olarak saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil 4.2'deki nanolif numunelerine kıyasla NaOH ile işlem görmüş numunelerde belirgin bir morfolojik değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 4.2 (D1, D2) de görüldüğü gibi 50/50 numunesinde nanolif yüzeyinde bir miktar partikülasyon meydana gelmiştir.

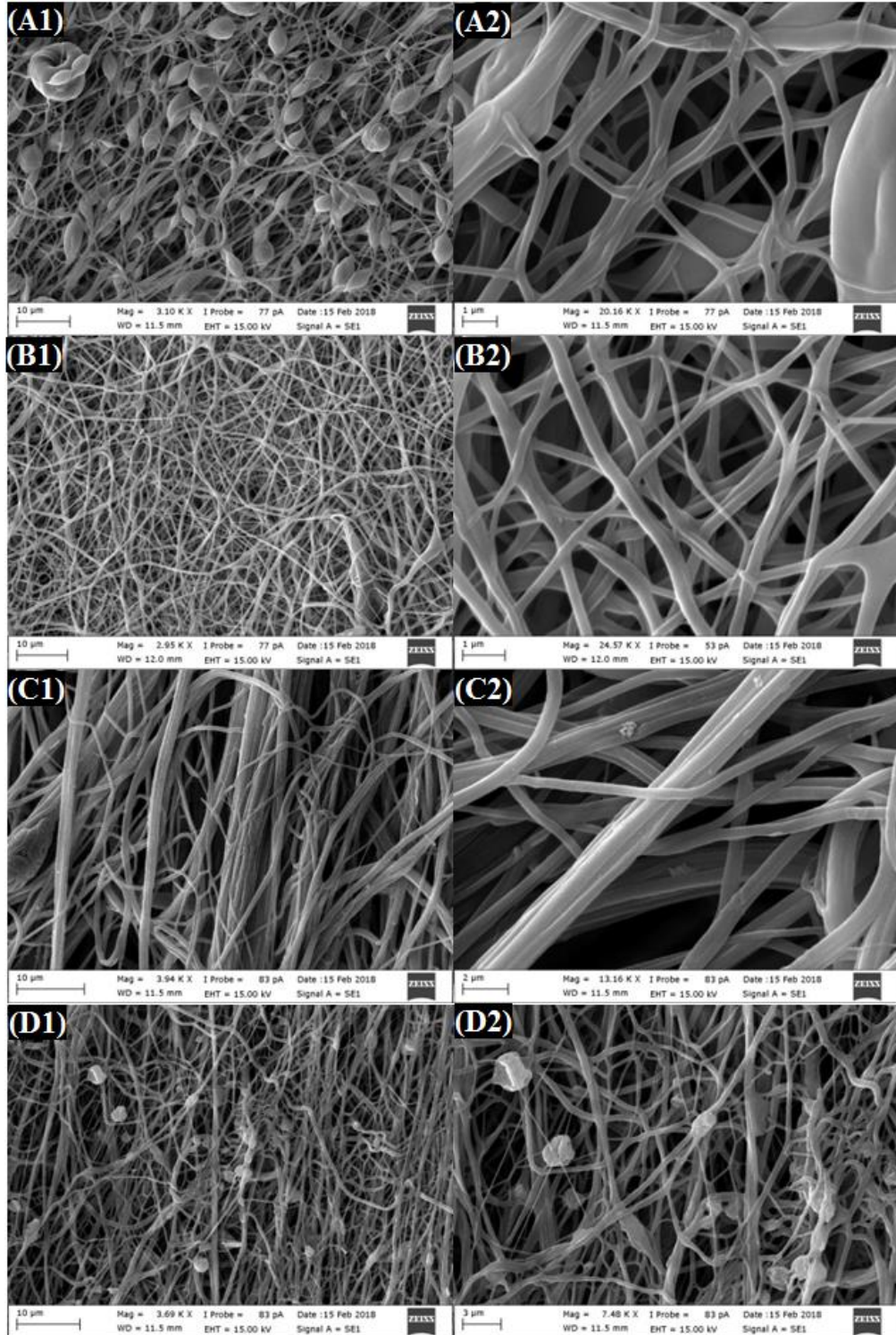
Sulu NaOH ile işlem görmüş ve ardından 80 °C de 1 saat süreyle fırınlanmış PVC ve PVC/ÇN nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 4.3'de sunulmuştur. Saf PVC ve 95/5 PVC/ÇN, nanolif numunelerinde fırınlanma öncesine kıyasla belirgin farklılıklar gözlemlenmezken 85/15 ve 70/30 PVC/ÇN nanolif numunelerinin oluşan ZnO nanoparçacıklar Şekil 4.3 (C2, D1 ve D2) de belirgin bir şekilde görülmektedir. Sulu NaOH ile işlem ve ardından 80 °C de fırınlanmaya bağlı olarak nanolif yapıda herhangi bir bozulma meydana gelmemiştir.

4.2. Sulu NaOH ile İşlem Görmüş PVC ve PVC/ÇN Nanofiberlerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri



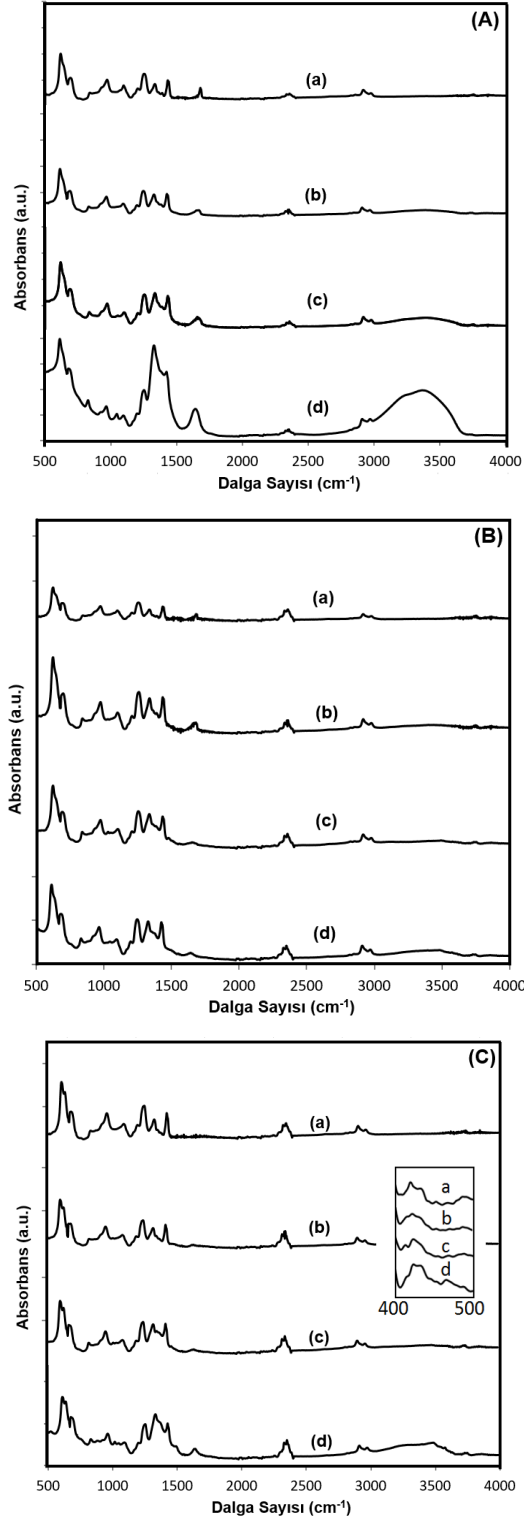
Şekil 4.2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanofiberlerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.

4.3. Sulu NaOH ile İşlem Görmüş ve Ardından 80 °C de 1 saat Süreyle Fırınlanmış PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin SEM Görüntüleri



Şekil 4.3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.

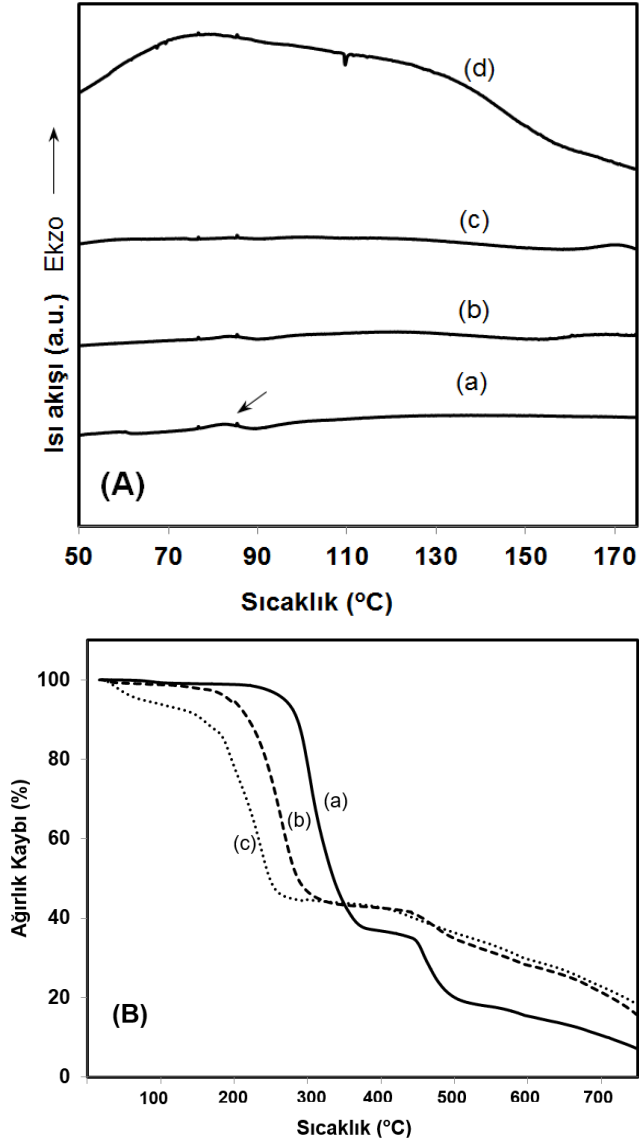
4.4. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin Kimyasal ve Isıl İşlem Önce ve Sonrası FTIR Spektroskopisi Analizleri



Şekil 4.4. Nanoliflerin ATR-FTIR spektralleri: (A) Sadece elektro çekimle üretilmiş, (B) Elektro çekim sonrası sulu NaOH çözeltisiyle işlem görmüş ve (C) NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak (a) %0, (b) %5, (c) %15 ve (d) %30.

Şekil 4.4'te PVC ve farklı oranlardaki PVC/ÇN kompozit nanoliflerin ATR-FTIR spektraları gösterilmiştir. Saf PVC nanoliflerde (Şekil 4.4A) karakteristik absorpsiyon bandları C-Cl gerilme modu 842 cm^{-1} de, trans CH düzlem dışı salınma modu 968 cm^{-1} de, cis CH düzlem dışı salınma modu ise 615 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Ramesh ve ark. 2007, Zhong ve ark. 2012). CH gerilme modu 2914 cm^{-1} de, CH düzlem içi sallanma 1251 cm^{-1} de ve CH_2 deformasyonu 1330 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Ramesh et al. 2007, Zhong et al. 2012). NO_3^{-1} ün ÇN'in yapısında bulunması ve lif yapısına dahil olmasıyla $1220\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.4A) (Waqas ve ark. 2015). Nanoliflerin NaOH ile işlem görmesi ve fırınlama sonrası bu aralıktaki piklerin şiddeti azalmaktadır (Şekil 4.4 (B ve C) Çünkü NaOH ile işlem sonrası NO_3 ün bir kısmı yıkama sonrası uzaklaşmaktadır. $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki karakteristik band Zn-O gerilmesine tekabül etmektedir ve pik şiddeti prekürsör PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranı arttıkça artmaktadır (Hassan ve ark. 2017, Zhou ve ark. 2016). $3000\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen geniş pik ÇN'in bünyesinde bulunan su moleküllerindeki OH gruplarından gelmektedir (Getle ve ark. 2017). Bu pikin şiddeti PVC nanoliflerde bulunan miktarı ÇN arttıkça artmaktadır (Şekil 4.7A). Diğer taraftan sulu NaOH ile işlem görmüş numunelerde OH pikinin şiddeti azalmış (Şekil 4.4B), 80°C işlem görmüş numunelerde ise çinko prekürsör miktarına bağlı olarak bir miktar artmıştır (Şekil 4.4C). Isıl işlem sonrası bu pikte görülen artış yapıdaki çinko prekürsörün hidroksilli bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

4.5. PVC ve PVC/ÇN Nanoliflerin DSC ve TGA Ölçümleriyle Termal Analizleri



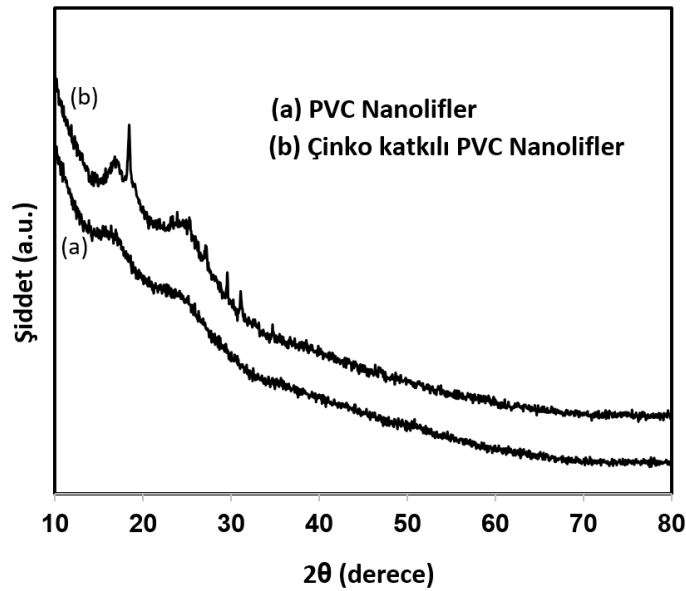
Şekil 4.5. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak (A) DSC grafikleri: (a) %0, (b) %5, (c) %15, ve (d) %30; ve (B) TGA grafikleri: (a) %0, (b) %5, ve (c) %30.

Saf PVC ve PVC/ÇN kompozit nanoliflerin DSC ölçüm sonuçları Şekil 4.5A da sunulmuştur. Saf PVC nin camlaşma sıcaklığı 83,73 °C de gözlemlenmiştir (Hasan ve ark. 2015, Yang ve ark. 2015). %5 te bir miktar artmış, artmanın sebebi molekül zincirlerinin hareketini kısıtlaması (Hasan ve ark. 2015). PVC/ÇN nanoliflerde camlaşma sıcaklığının ÇN miktarının artmasıyla azalmasının sebebi PVC molekül zincirlerinin ÇN oranının bağlı olarak yapısal bozulmasından kaynaklanmış olabileceği gibi fazla ÇN'ın PVC molekül zincirlerini birbirinden uzaklaştırarak daha rahat hareket

etme imkânı sağlayacaktır ve böylece camlaşma sıcaklığının düşmesine sebep olacaktır (Yang ve ark. 2015).

Termogravimetrik analiz üretilen malzemenin termal özelliklerini gözlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu kapsamda PVC ve PVC/ ÇN nanolifler için TGA analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.5B de sunulmuştur. 0-100 °C arasındaki ağırlık kaybı nanoliflerin bünyesindeki su miktarı ve elektro çekim çözeltilisinden gelen diğer uçucu bileşenlerin buharlaştırılmasıyla ilişkilendirilebilmektedir. Saf PVC nanoliflerde genel olarak yaklaşık 251-372 ve 451-501 °C olmak üzere iki basamaklı ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Birinci basamakta sıcaklıkla birlikte zincir yapısında bulunan Cl nin HCl oluşturup nanoliflerden uzaklaşmasıdır (Hasan ve ark. 2015, Bai ve ark. 2015). Polimer zincirinden Cl atomlarının uzaklaşması ile geriye polien (Hasan ve ark. 2015) yapısı kalmaktadır. Bu basamakta ÇN katılımıyla düşüşün olması polien oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda yapılabileceğinin göstergesi olabilir. İkinci basamak ise daha kısa olup polienin degradasyonu sonucu oluşan gazların uzaklaşmasına ve kalan karbonlaşmış yapıya tekabül etmektedir. (Hasan ve ark. 2015) ÇN'in nanolif yapısına katılması ve oranın artmasıyla degradasyon sıcaklığı düştüğü gözlemlenmiştir.

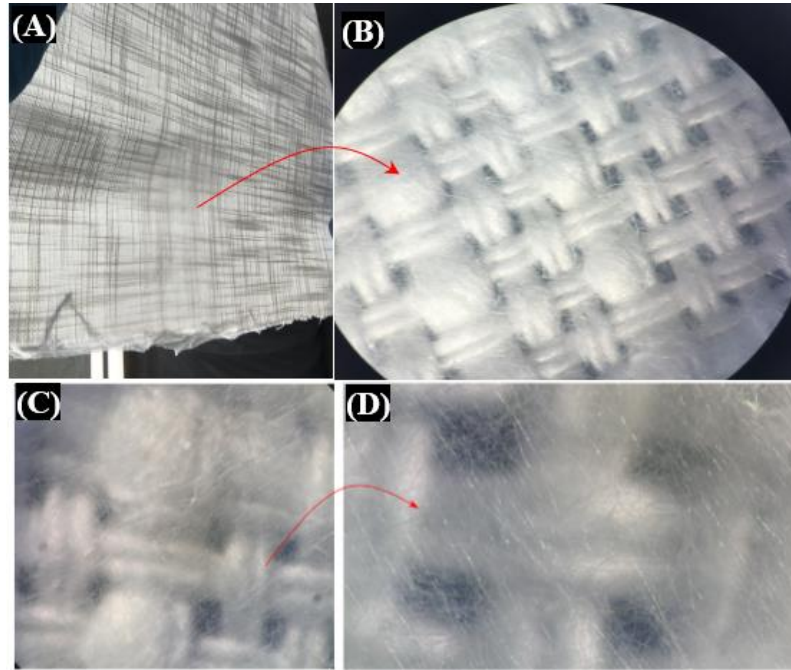
4.6. PVC Nanoliflerin ve NaOH ve Isıl İşlem Sonrası PVC/ ÇN Nanoliflerin X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizleri



Şekil 4.6. (a) PVC ve (b) NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem görmüş PVC/ ÇN nanoliflerin X-Ray difraksiyon (XRD) grafikleri.

PVC nanolifler içerisindeki ÇN'in diğer kristalin çinko bileşiklerine dönüşümü X-ray difraksiyon (XRD) ölçümü ile incelenmiştir (Şekil 4.6). PVC nanoliflerde geniş XRD piki yaklaşık 16.79 ve 23.57° de görülmektedir ve bu pikler PVC nanoliflerin kısmi olarak kristalin yapıda olduğunun bir göstergesidir (Elashmawi ve ark. 2010). Bu piklerin şiddeti çinko katılımıyla artmıştır. Bu da çinko katılımı ve ısı işleminin PVC nanoliflerin kristalinitesine olumlu etkisini göstermektedir. XRD grafiğinde ZnO'e ait XRD piklerinin görülmemesi yapılan çalışmada PVC nanolifler içerisindeki ÇN'in uygulanan proses ile çinko oksite dönüşmediğini göstermektedir (Hassan ve ark. 2017, Waqas ve ark. 2015). Genel olarak çinko nitratın çinko oksite dönüşümü bu çalışmada uygulananda daha yüksek sıcaklıklarda olmaktadır. Diğer taraftan yaklaşık olarak 15.74 , 18.42 , 25.88 , 27.09 , 29.55 , 31.08 ve 34.07° de görülen pikler ÇN'in hidroksit ($Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$) ve çinko hidroksite ($Zn(OH)_2$) dönüşmüş olabileceğini göstermektedir (Li ve ark. 2012). PVC'nin hidrofobik karakterde olması sulu NaOH çözeltilerinin PVC nanolifler içerisine penetrasyonunu zorlaştırmaktadır. Bu da düşük miktarda çinko hidroksitin oluşumunu sağlamaktadır.

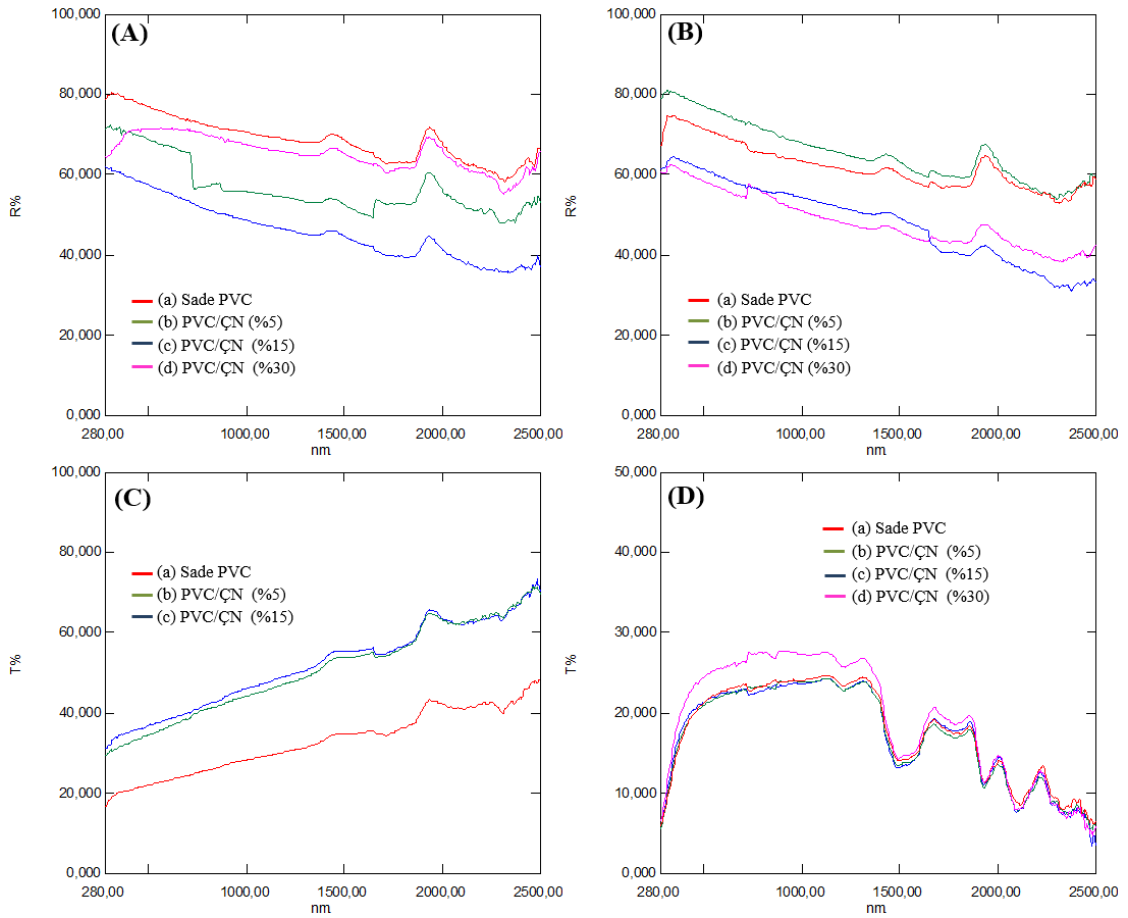
4.7. PVC/ ÇN Nanolif Kaplı Pamuk Dokuma Kumaşın Fotoğraf ve Optik Mikroskop Analizleri



Şekil 4.7. PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaşın (A) fotoğraf ve (B, C, D) optik mikroskop görüntüleri.

Elektro çekim prosesinde metal kolektör yüzeyine pamuklu kumaş yerleştirilmek suretiyle PVC/ÇN nanoliflerin pamuklu dokuma kumaş yüzeyine toplanması sağlanmıştır. Elde edilen PVC/ÇN nanolif kaplı dokuma kumaşın fotoğraf ve optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.7’de sunulmuştur. Yüksek büyütme oranında lifsi ağ tabakası kumaş yüzeyinde belirgin bir şekilde görülmektedir.

4.8. PVC Nanoliflerin ve NaOH ve Isıl İşlem Sonrası PVC/ ÇN Nanoliflerin Optik Analizleri



Şekil 4.8. (A) Sulu NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak reflektans grafikleri: a) %0, b) %5, c) % 15 ve d) %30; (B) PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak reflektans grafikleri: a) %0, b) %5, c) %15 ve d) %30; (C) NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak transmittans grafikleri: a) %0, b) %5 ve c) %15; (D) PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaşların NaOH işleminden sonra 80 °C de ısıl işlem gördükten sonra nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak transmittans grafikleri: a) %0, b) %5, c) %15 ve d) %30.

Çinko oksit/PVC kompozit yapılar optik amaç başta olmak üzere birçok aplikasyon için üretilip kullanılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda genel olarak PVC ye ZnO katıldığında UV absorpsiyon değerlerinde artış olurken UV transmittans değerlerinde azalmaların olduğu rapor edilmiştir. (Al-Taa'Y ve ark. 2014, Mallakpour ve Javadpour 2017). Bu tez çalışmasında üretilen nanoliflerin farklı dalga boylarındaki optik transmittans ve reflektans grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi genel olarak ÇN'in PVC nanolif yapısına katılmasıyla reflektans değerlerinde ÇN oranının bağlı olarak azalış gözlemlenmiştir (Şekil 4.8B). Bu eğilim nanoliflerin sulu NaOH ile işlem group 80 °C de 1 saat fırınlanmasından sonrada devam etmiştir (Şekil 4.8A). Diğer taraftan fırınlanmış nanolif numunelerin transmittans değerlerinde azalış gözlemlenmiştir (Şekil 4.8C). Üretilen nanolifler bir yüzeye kaplandığında nasıl etki göstereceğini gözlemek için elektro çekim esnasında kolektör olarak pamuk kumaş kullanılmış ve nanolifler pamuk yüzeyine toplanmıştır. PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaşlar sulu NaOH ile işlem group 80 °C de 1 saat fırınladıktan sonra transmittans ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.8D de görüldüğü gibi düşük ÇN konsantrasyonlarında fazla etki göstermezken %30 PVC/ÇN nanolif kaplı pamuk kumaş numunesinin transmittans özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Diğer taraftan Li ve arkadaşları nanoliflerde oryantasyon arttıkça transmittans değerlerinde artış olabildiğini rapor etmişlerdir (Li ve ark. 2016). SEM resimleri incelendiğinde PVC/ÇN kompozit nanoliflerdeki ÇN oranı arttıkça daha oryante (birbirine paralel) lifler elde edilmektedir. Bu da transmittans değerlerindeki artışa katkı sağlamaktadır. Nanoliflerden oluşmuş ağ yapının nanolifler arasından ışık geçişinin diğer bir sebebi olabilmektedir. Bolarinwa ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmada polivinil asetat ve çinko asetat dihidratın dimetil formamid içerisinde çözündürülerek hazırlanan çözeltisinden elde edilen nanolifler ve bu nanoliflerin fırınlanması sonrası elde edilen çinko oksit nanoliflerin yüzde optik transmittans değerlerinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Bolarinwa ve ark. 2017). Nanolif yüzeyindeki inceleme transmittans değerlerini arttırmaktadır. Diğer taraftan NaOH uygulaması sonrası düşük sıcaklıktaki (80°C) ısıtıl işlem PVC nanolifler içerisindeki ÇN daha iyi ışık absorblayabileceği çinko oksit kristallerine dönüşebilmesi için yeterli olmadığı yapılan XRD ölçümleri sonrası görülmektedir (Şekil 4.6). Transmittans değerlerindeki artışa zıt olarak nanoliflerdeki çinko bileşenler arttıkça reflektans değerleri azalmaktadır.

5. SONUÇ

Çinko bileşenli polivinil klorür (PVC) nanolif film yüzeyler elektro çekim metodu ile üretilmiştir. DMF/THF karışımı içerisinde hazırlanmış elektro çekim prekürsor çözeltisine belirli oranlarda ÇN eklenip elektro çekim işlemi uygulanarak PVC/ÇN nanolifler üretilmiş ardından bu nanolifler sodyum hidroksit (NaOH) ile işlem görüp fırınlanarak farklı özelliklerdeki çinko bileşenli PVC nanolifler elde edilmiştir. Nanolifler morfolojik, kimyasal ve termal analizlerinin yanı sıra optik transmittans ve reflektans ölçümleri yapılmıştır. Saf PVC nanoliflerde boncuklanma gözlemlenirken ÇN'in nanolif yapısına katılımıyla daha üniform nanoliflerin elde edilmesi sağlanmıştır. PVC/ÇN nanoliflerin yapısında bulunun ÇN sulu NaOH ve devamında uygulanan ısı işlem sonucu çinko nitrat hidroksite dönüşümü sağlanmıştır. NaOH ve ısı işlem nanolif üniformitesini bozmamıştır. TGA analizleri çinko nitratın PVC nanoliflere katılımıyla degradasyon sıcaklığını azalttığı gözlemlenmiştir. Nanoliflerdeki çinko bileşeni oranının artmasıyla TGA testi sonucu sistemde kalan madde miktarı artmıştır. Prekürsor PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak transmittans değerlerinde artma gözlemlenirken reflektans değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Al-Taa'y, W., M, A, Nabi, Yusop, R, M., Yousif, E., Abdullah, B, M., Salimon, J., Salih, N., Zubairi, S, I. 2014.** Effect of nano ZnO on the optical properties of poly(vinyl chloride) films. *International Journal of Polymer Science*, 2014 (1), p: 1-6.
- Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigalal, D, J., Gopalakrishnan, C., Natarajan, T, S. 2013.** Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), p: 856–863.
- Bai, Y., Wang, Z., Wu, C., Xu, R., Wu, F., Liu, Y., Li, H., Li, Y., Lu, J., Amine, K. 2015.** Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(9), p: 5598–5604.
- Barakat, N, A, M., Kim, B., Kim, H, Y. 2009.** Production of Smooth and Pure Nickel Metal Nanofibers by the Electrospinning Technique: Nanofibers Possess Splendid Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(2), p: 531–536.
- Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. L., Baglioni, P. 2007.** Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, p:679-689.
- Bhardwaj, N., Kundu, S, C. 2010.** Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), p:325–347.
- Bolarinwa, H, S., Onuu, M, U., Fasasi, A, Y., Alayande, S, O., Animasahun, L, O., Abdulsalami, I, O., Fadodun, O, G., & Egunjobi, I, A. 2017.** Determination of optical parameters of zinc oxide nanofibre deposited by electrospinning technique. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), p: 1245–1258.
- Chiscan, O., Dumitru, I., Tura, V., Stancu, A. 2012.** PVC/Fe electrospun nanofibers for high frequency applications. *Journal of Materials Science*, 47(5), p: 2322–2327.
- De Vrieze, S, D., Camp, T, V., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., Clerck, K, D. 2009.** The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science*, 44(5), p:1357-1362.
- Elashmawi, I, S., Hakeem, N, A., Marei, L, K., Hanna, F, F. 2010.** Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter*, 405(19), p: 4163–4169.
- Ellison, C, J., Phatak, A., Giles, D, W., Macosko, C, W., Bates, F, S. 2007.** Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, 48(11), p: 3306-3316.
- El-Naggar, M. E., Shaarawy, S., Hebeish, A. A. 2017.** Multifunctional properties of cotton fabrics coated with in situ synthesis of zinc oxide nanoparticles capped with date seed extract. *Carbohydrate Polymers*, 181 (2018), p:307-316.
- El Messiry, M., Fadel, N. 2019a.** The tensile properties of electrospun poly vinyl chloride and cellulose acetate (PVC/CA) bi-component polymers nanofibers. *Alexandria Engineering Journal*, 58(3), 885-890.
- El Messiry, M., Fadel, N. 2019b.** Study of poly(vinyl chloride) nanofiber structured assemblies as oil sorbents. *The Journal of The Textile Institute*, 110(8), 1114-1125.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H., 1999.** Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585-4592.
- Geng, X., O, H, Kwon., Jang, J. 2005.** Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26(27), p: 5427-5432.
- Giner, S, T., Gimenez, E., Lagaron, J, M. 2008.** Characterization of the morphology

and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocolloids*, 22(4), p: 601-614.

Gupta, P., Elkins, C., Long, T, E., Wilkesa, G, L. 2005. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46(13), p: 4799-4810.

Hasan, M., Banerjee, A., Lee, M. 2015. Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N₂ adsorption study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21(1), p: 828-834.

Hassan, H, S., Elkady, M, F., Farghalidy, A, A., Salem, S, A, M., El-Hamid, A, E, H, A, I. 2017. Fabrication of novel magnetic zinc oxide cellulose acetate hybrid nanofiber to be utilized for phenol decontamination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78(1), p: 307-316.

He, J, H., Wan, Y, Q., Yu, J, Y. 2008. Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Fibers and Polymers*, 9(2), p: 140-142.

Huang, Z, M., Zhang, Y, Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), p: 2223-2253.

Ifuku, S., Nogi, M., Yoshioka, M., Morimoto, M., Yano, H., Saimoto, H. 2010. Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. *Carbohydrate Polymers*, 81 (1), p: 134-139.

Iribarren, A., Rivero, P. J., Berlanga, C., Larumbe, S., Miguel, A., Palacio, J. F., Rodriguez. R. 2019. Multifunctional Protective PVC-ZnO Nanocomposite Coatings Deposited on Aluminum Alloys by Electrospinning. *Coatings*, 216, p:1-13.

Jaganathan, S. K., Mani, M. P. 2018. Single-stage synthesis of electrospun polyurethane scaffold impregnated with zinc nitrate nanofibers for wound healing applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 136, p:46942.

Jalili, R., Morshed, M., Ravandi, S, A, H. 2006. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (1), p: 4350 – 4357.

Jiang, N., Huang, X., Li, Z., Song, L., Wang, H., Xu, Y., Shao, H., Zhang, Y. 2014. Silk fibroin tissue engineering scaffolds with aligned electrospun fibers in multiple layers. *RSC Advances*, 88 (1), p: 47570-47575.

Kathirvelu, S., D'Souza, L, Ü., Dhurai, B. 2009. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34(3):, p: 267–273.

Khan, M. Q, Lee, H., Koo, J. M., Khatri, Z., Sui, J., Im, S. S., Zhu, C., Kim, I. S. 2017. Self-cleaning effect of electrospun poly (1,4-cyclohexanedimethylene isosorbide terephthalate) nanofibers embedded with zinc oxide nanoparticles. *Textile Research Journal*, 881 (21), p: 2493-2498.

Kim, I, D., Hong, J, M., Lee, B, H., Kim, D, Y. 2007. Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. *Appl. Phys. Lett*, 91(16), 163109.

Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. 2004. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58(3–4), p: 493-497.

Kozanoğlu, G, S. 2006. Elektrosponning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Lee, J, S., Choi, K, H., Ghim, H, D., Kim, S, S., Chun, D, H., Kim, H, Y., Lyoo, W,

- S. 2004.** Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *Polym Sci* 93, 93(4), p: 1638–1646.
- Lee, K, H., Ki, C, S., Baek, D, H., Kang, G, D., Ihm, D, W., Park, Y, H. 2005.** Application of electrospun silk fibroin nanofibers as an immobilization support of enzyme. *Fibers and Polymers*, 6(3), p: 181-185.
- Li, B., Pan, S., Yuan, H., Zhang, Y. 2016.** Optical and mechanical anisotropies of aligned electrospun nanofibers reinforced transparent PMMA nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90(1), p: 380-389.
- Li, J., Liu, E, H., Li, W., Meng, X, Y., Tan, S, T. 2009.** Nickel/carbon nanofibers composite electrodes as supercapacitors prepared by electrospinning. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1–2), p: 371-374.
- Li, P., Xu, Z, P., Hampton, M, A., Vu, D, T., Huang, L., Rudolph, V., Nguyen, A, V. 2012.** Control Preparation of Zinc Hydroxide Nitrate Nanocrystals and Examination of the Chemical and Structural Stability. *J. Phys. Chem*, 116(18), p: 10325-10332.
- Lopes, O, F., Mendonça, V, R., Umar, A., Chuahan, M, S., Kumar, R., Chauhane, S., Ribeiro, C. 2015.** Zinc hydroxide/oxide and zinc hydroxy stannate photocatalysts as potential scaffolds for environmental remediation. *New J. Chem*, 39 (1), p: 4624-4630.
- Mallakpour, S., Javadpour, M. 2017.** Antimicrobial, mechanical, optical and thermal properties of PVC/ZnO-EDTA nanocomposite films. *Polym. Adv. Technol*, 28(1), p: 393–403.
- Matei, E., Busuioc, C., Evanghelidis, A., Zgura, I., Enculescu, M., Beregoi, M., Enculescu, I. 2018.** Hierarchical functionalization of electrospun fibers by electrodeposition of zinc oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, 458 (2018), p:555-563.
- McBride, R, A., Kelly, J, M., McCormack, D, E. 2003.** Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. *J. Mater. Chem*, 13(1), p: 1–7.
- Olaru, N., Calin, G., Olaru, L. 2014.** Zinc Oxide Nanocrystals Grown on Cellulose Acetate Butyrate Nanofiber Mats and Their Potential Photocatalytic Activity for Dye Degradation. *Ind. Eng. Chem. Res*, 53(46), p: 17968-17975.
- Ramesh, S., Leen, K, H., Kumutha, K., Arof, A, K. 2007.** FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4–5), p: 1237-1242.
- Getle, S., Belay, A., Chandra Reddy, AR., Celay, Z. 2017.** Synthesis and Characterizations of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial Applications. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, S8.
- Sharma, R., Khanuja, M., Islam, S, S., Singhal, U., Varma, A. 2017.** Aspect-ratio-dependent photoinduced antimicrobial and photocatalytic organic pollutant degradation efficiency of ZnO nanorods. *Res Chem Intermed*, 43(10), p: 5345–5364.
- Torres-Giner, S., Gimenez, E., Lagaron, J.M. 2008.** Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocolloids*, 22(4), p:601-614.
- Tucker, N., Stanger, J, J., Staiger, M, P., Razzaq, H, A., Hofman, K. 2012.** The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, 7(2), p.63-73.
- Uyar, T., Besenbacher, F. 2008.** Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*, 49(24), p: 5336-5343.
- Wang, Y., Hsieh, Y. 2008.** Immobilization of lipase enzyme in polyvinyl alcohol

(PVA) nanofibrous membranes. *Journal of Membrane Science*, 309(1–2), p: 73-81.

Waqas, H., M, S, Salman., Riaz, A., Riaz, N., Shabbir, S. 2015. Unique morphologies of zinc oxide synthesized by thermal decomposition and co-precipitation routes: Ultraviolet absorption and luminescence characteristics. *Crystal Research and Technology*, 50(5), p:379-388.

Wu, H., Hu, L., Rowel, M, W., Kong, D., Cha, J, J., McDonough, J, R., Zhu, J., Yang, Y., McGehee, M, D., Cui, Y. 2010. Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode. *Nano Lett*, 10(10), p: 4242-4248.

Wu, H., Pan, W., Lin, D., Li, H. 2012. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(1), p:2-23.

Yang, P., Yan, J., Sun, H., Fan, H., Chen, Y., Wang, F., Shi, B. 2015. Novel environmentally sustainable cardanol-based plasticizer covalently bound to PVC via click chemistry: synthesis and properties. *RSC Adv*, 5(22), p: 16980–16985.

Yang, X., Shao, C., Guan, H., Li, X., Gong, J. 2004. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorganic Chemistry Communications*, 7(2), p: 176–178.

Ye, P., Xu, Z, K., Wu, J., Innocent, C., Seta, P. 2006. Nanofibrous poly(acrylonitrile co-maleic acid) membranes functionalized with gelatin and chitosan for lipase immobilization. *Biomaterials*, 27(22), p: 4169–4176.

Zhang, L., A., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., Fong, H. 2014. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49(2), p: 463–480.

Zhang, X., Lu, Y. 2014. Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, 54(4), p: 677-701.

Zhao, J., Han, W., Chen, H., Tu, M., Zeng, R., Shi, Y., Cha, Z., Zhau, C. 2011. Preparation, structure and crystallinity of chitosan nano-fibers by a solid-liquid phase separation technique. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), p: 1541-1546.

Zhong, Z., Cao, Q., Jing, B., Wang, X., Li, X., Deng, H. 2012. Electrospun PVdF-PVC nanofibrous polymer electrolytes for polymer lithium-ion batteries. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177(1), p: 86–91.

Zhou, Y., Li, X., Hu, G., L., Yao, J., M. 2016. Facile fabrication of controllable zinc oxide nanorod clusters on polyacrylonitrile nanofibers via repeatedly alternating immersion method. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(12), p: 359.

Zhu, H., Qiu, S., Jiang, W., Wu, D., Zhang, C. 2011. Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup. *Environmental Science and Technology*, 45(10), p: 4527–4531.

Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chu, B. 2002. Structure an process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16), p: 4403-4412.

EKLER

Nanoliflerin ap dağılım grafiklerinin çizimi:

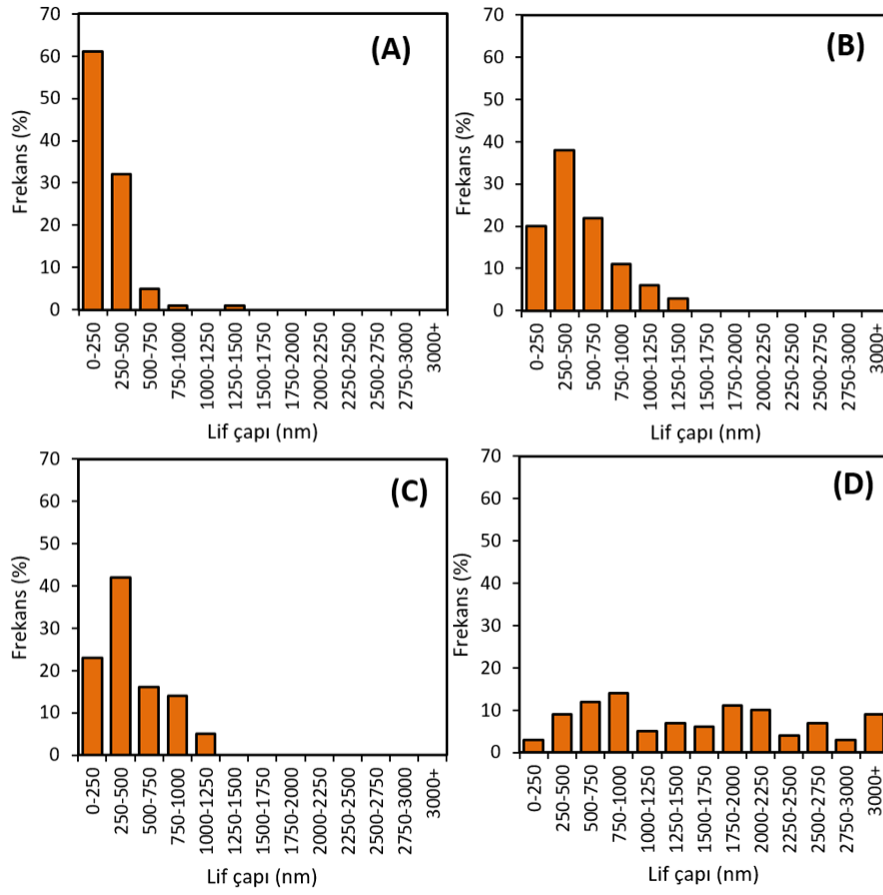
Her numuneden alınan SEM resimlerinin farklı bölgelerinden ve aynı life denk gelmeyecek Şekilde seçilen 100 numunenin çapları imageJ programı ile llmüŐtür. Çizelge ek 1’de 100 adet ölüm değerleri her numune grubu için verilmiştir.

Çizelge ek 1. PVC/N nanoliflerin llen çapları. Nanolif çapları nanometre lėinde alınmıştır.				
Ölüm Sayısı (n)	PVC/N (100/0)	PVC/N (85/15)	PVC/N (70/30)	PVC/N (50/50)
1	157	179	211	950
2	141	379	262	943
3	142	520	190	889
4	252	312	204	854
5	74	275	466	849
6	190	352	375	848
7	121	379	309	814
8	116	240	357	803
9	128	256	439	797
10	161	327	332	795
11	76	240	255	788
12	173	440	471	786
13	43	207	693	779
14	205	246	363	767
15	141	268	394	750
16	195	332	247	744
17	103	603	520	741
18	130	468	208	720
19	157	512	114	696
20	103	267	371	689
21	87	195	195	688
22	89	218	195	681
23	130	457	387	647

24	133	408	417	613
25	113	218	287	560
26	134	200	225	541
27	350	324	237	488
28	113	258	291	465
29	103	236	485	464
30	146	677	150	454
31	74	503	183	383
32	114	422	216	353
33	93	826	233	347
34	141	873	417	312
35	157	195	195	287
36	506	293	240	201
37	327	225	277	180
38	113	164	404	165
39	368	369	1018	4408
40	309	902	566	4005
41	146	735	510	3900
42	257	522	1123	3887
43	345	761	923	3695
44	326	550	981	3655
45	108	456	316	3635
46	353	480	793	3476
47	287	560	510	3154
48	146	1457	590	3093
49	335	868	314	2998
50	328	966	550	2762
51	232	1034	392	2732
52	250	429	555	2724
53	271	649	285	2709
54	415	1086	447	2647
55	165	775	740	2640
56	827	654	438	2640
57	174	560	784	2600

58	476	469	337	2377
59	98	773	785	2315
60	347	915	1018	2315
61	217	847	885	2270
62	699	1129	746	2236
63	283	429	632	2196
64	592	328	784	2187
65	447	885	511	2170
66	377	696	903	2120
67	292	1032	1023	2090
68	244	524	499	2041
69	257	405	668	2033
70	296	538	627	2033
71	317	1001	864	2030
72	103	469	772	2000
73	103	1217	210	1970
74	192	489	496	1953
75	328	625	351	1950
76	182	451	984	1926
77	296	1276	668	1872
78	335	1340	1056	1816
79	409	429	394	1808
80	509	480	386	1796
81	174	596	355	1796
82	662	423	459	1753
83	1209	431	283	1674
84	293	488	241	1637
85	163	126	136	1627
86	250	515	386	1576
87	267	531	392	1523
88	298	550	903	1508
89	80	179	300	1497
90	218	243	579	1454
91	187	205	223	1451

92	129	644	424	1436
93	76	412	204	1267
94	257	393	948	1260
95	442	345	424	1256
96	134	174	181	1132
97	303	611	930	1079
98	61	160	357	1077
99	149	176	202	1077
100	138	288	351	1035



Şekil ek 1. PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 15, (C1, C2): %30 ve (D1, D2): %50.

Üretilen PVC ve PVC/ÇN nano/mikro liflerden her bir numune grubundan SEM resimlerinin farklı bölgelerinden ve aynı life denk gelmeyecek şekilde yüz tane lifin çapı ölçülmüş ve elde edilen verilerle liflerin çap dağılım grafikleri çizilmiştir. PVC/ÇN nano/mikro lifler için ölçülen çap değerleri Çizelge ek 1’de ve çap dağılım grafikleri

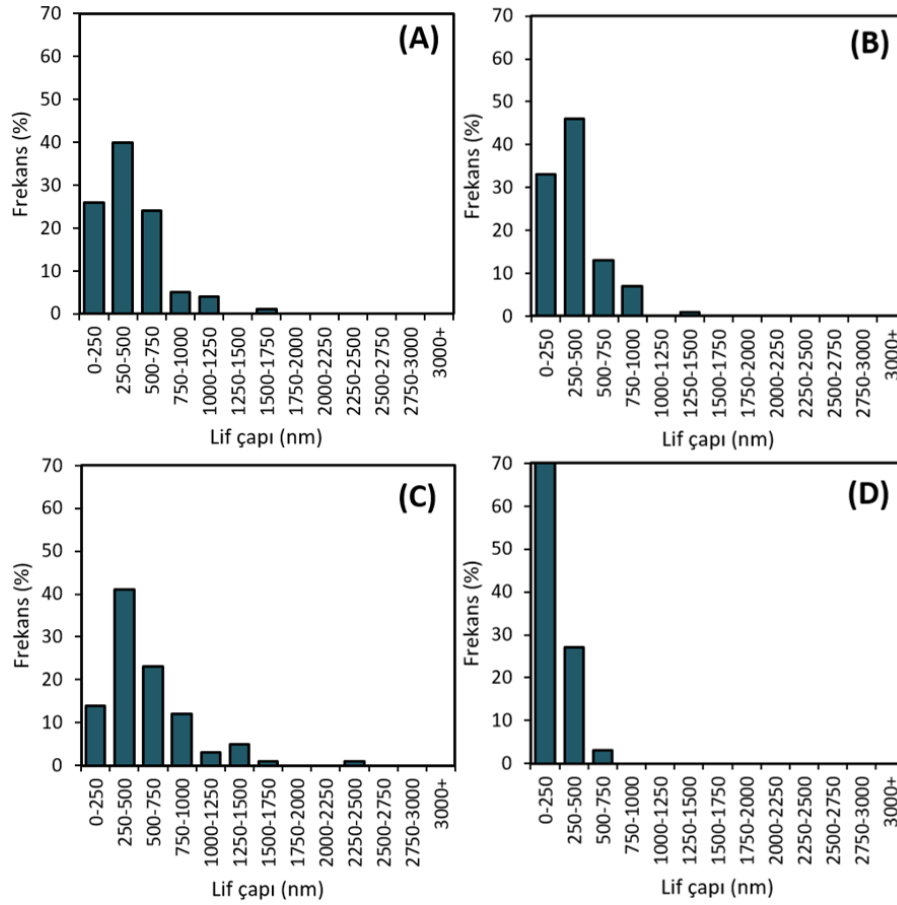
Şekil ek 1’de verilmiştir. Saf PVC nanoliflerin %60’ının çapları 250 nm’nin altına iken PVC nanolif yapısına ÇN katılımı ile liflerin çap ortalamalarında artış gözlenmiştir. Liflere katılan ÇN miktarı arttıkça nanometre ölçeğinde olan liflerin sayısında mikrometre ölçeğine doğru bir kayma gözlemlenmiştir. %50 PVC/ÇN numunesinde mikron ölçeğinde olan lif sayısı nanometre ölçeği geçmiştir.

Çizelge ek 2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak ölçülen çapları. Nanolif çapları nanometre ölçeğinde alınmıştır.				
Ölçüm Sayısı (n)	PVC/ÇN (100/0)	PVC/ÇN (95/15)	PVC/ÇN (85/15)	PVC/ÇN (70/30)
1	292	482	945	220
2	502	788	862	521
3	385	372	801	197
4	705	299	800	240
5	528	303	797	235
6	360	515	785	298
7	1036	842	785	171
8	532	439	780	242
9	916	647	780	184
10	340	226	769	84
11	211	212	757	259
12	1138	575	751	372
13	378	739	742	714
14	222	655	738	93
15	343	334	729	208
16	240	337	714	217
17	677	384	704	424
18	250	189	697	113
19	230	439	676	153
20	161	264	624	198
21	138	308	623	125
22	647	236	606	148
23	126	222	589	145
24	346	337	588	341

25	401	501	580	324
26	597	410	571	221
27	270	150	570	149
28	252	215	570	191
29	554	811	565	222
30	214	359	535	205
31	708	1270	531	359
32	346	116	516	145
33	442	982	515	209
34	368	405	506	227
35	210	370	502	551
36	133	204	500	251
37	177	140	477	105
38	578	223	472	246
39	729	876	469	241
40	720	205	446	323
41	232	156	432	219
42	1549	372	431	322
43	308	250	421	165
44	796	305	416	258
45	426	355	413	192
46	340	269	403	168
47	88	284	403	150
48	398	572	403	271
49	176	134	395	162
50	158	168	385	150
51	1193	673	379	332
52	423	472	371	296
53	361	250	366	130
54	321	527	350	119
55	178	116	350	183
56	378	337	349	147
57	414	101	337	199
58	353	154	330	73

59	525	621	326	181
60	337	285	324	142
61	590	708	319	229
62	404	496	319	304
63	667	422	313	276
64	772	471	313	182
65	164	250	312	180
66	533	768	311	247
67	575	407	306	227
68	234	98	284	204
69	329	292	284	180
70	158	229	277	46
71	423	266	274	118
72	269	222	260	175
73	288	365	260	322
74	560	233	260	118
75	253	272	254	121
76	329	203	253	228
77	131	311	249	165
78	1198	426	245	148
79	220	309	241	113
80	477	363	229	273
81	613	106	223	295
82	358	180	220	206
83	889	347	220	221
84	306	174	207	274
85	354	269	183	238
86	363	281	180	237
87	398	980	169	442
88	236	193	148	162
89	393	191	132	137
90	224	196	117	223
91	675	576	2458	231
92	360	332	1514	309

93	765	555	1470	276
94	495	245	1470	421
95	176	476	1445	121
96	732	476	1328	348
97	690	311	1268	122
98	538	479	1146	443
99	501	416	1146	267
100	240	152	1090	191



Şekil ek 2. NaOH ile işlem görmüş PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): %15 ve (D1, D2): %30.

NaOH ile işlem görmüş PVC ve PVC/ÇN nano/mikro liflerden her bir numune grubundan SEM resimlerinin farklı bölgelerinden ve aynı life denk gelmeyecek şekilde yüz tane lifin çapı ölçülmüş ve elde edilen verilerle liflerin çap dağılım grafikleri çizilmiştir. NaOH ile işlem görmüş PVC ve PVC/ÇN nano/mikro lifler için ölçülen çap değerleri Çizelge ek 2’de ve çap dağılım grafikleri Şekil ek 2’de verilmiştir. NaOH ile

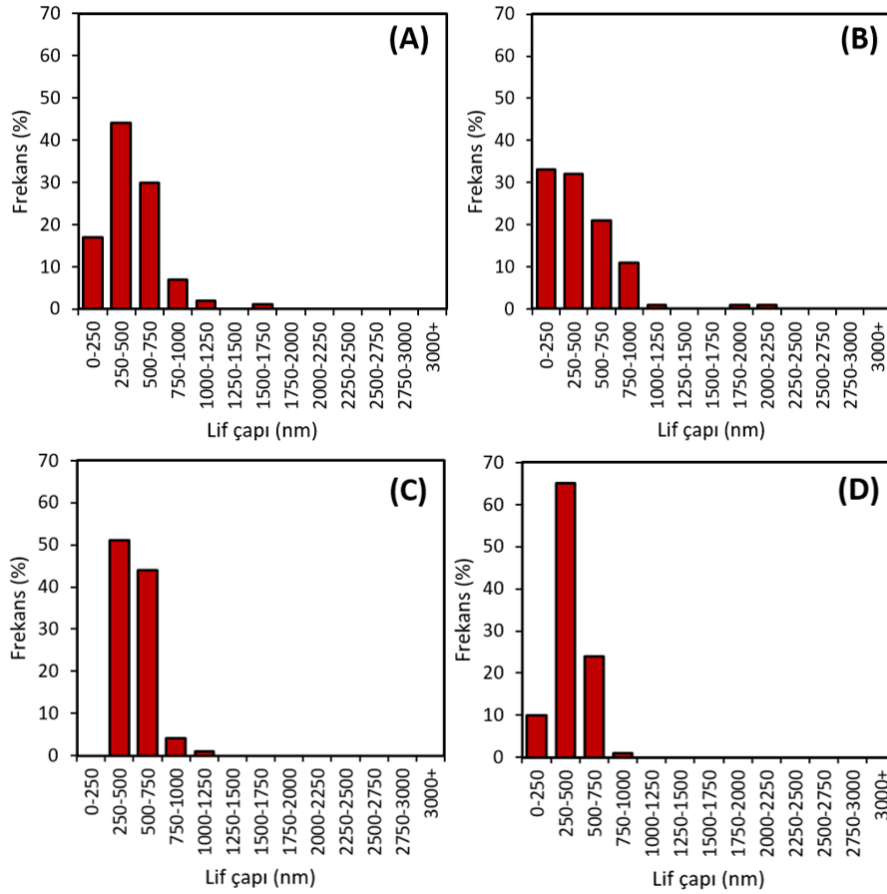
işlem görmüş PVC/ÇN numunelerinde nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı ortalama lif çaplarında dalgalı bir yapı gözükse de genel olarak ÇN miktarı arttıkça lif çapının azaldığı görülmektedir. NaOH ile işlem görmüş %30 PVC/ÇN numunesi liflerin %70'inin çapı 250 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Liflerin çapındaki bu yüksek azalış NaOH ile işlem sonrası NO₃ ün bir kısmı yıkama sonrası uzaklaşması ve yapıda ÇN'dan gelen su moleküllerinin azalmasında kaynaklanabilmektedir. Yapıdan uzaklaşan NO₃ ve su molekülleri ilerleyen bölümlerde FTIR analizinde görülmektedir.

Çizelge ek 3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak ölçülen çapları. Nanolif çapları nanometre ölçeğinde alınmıştır.				
Ölçüm Sayısı (n)	PVC/ÇN (100/0)	PVC/ÇN (95/15)	PVC/ÇN (85/15)	PVC/ÇN (70/30)
1	558	569	741	793
2	700	919	581	735
3	571	547	664	721
4	604	650	461	711
5	521	349	420	690
6	395	169	513	684
7	525	623	524	666
8	375	564	1039	653
9	521	619	573	646
10	408	195	292	630
11	502	735	592	620
12	279	185	443	600
13	391	537	471	598
14	525	476	644	597
15	316	493	304	597
16	333	756	594	574
17	464	493	516	574
18	464	493	622	560
19	460	875	581	555
20	189	243	454	555
21	617	602	455	547

22	904	2572	430	540
23	268	194	468	525
24	402	909	348	524
25	534	648	625	503
26	413	295	493	499
27	404	308	462	498
28	616	779	464	496
29	473	789	588	495
30	489	891	891	482
31	499	643	707	479
32	244	203	493	473
33	230	233	413	469
34	847	619	683	465
35	611	773	744	462
36	529	542	867	460
37	262	127	360	460
38	263	244	287	460
39	202	380	273	457
40	824	577	807	456
41	254	194	309	455
42	222	117	693	448
43	1646	144	618	448
44	515	167	268	448
45	291	1164	898	437
46	599	349	367	437
47	649	445	573	435
48	565	306	581	433
49	106	338	413	429
50	812	228	641	427
51	221	168	344	425
52	891	1989	515	423
53	259	397	564	419
54	278	296	448	418
55	712	746	531	414

56	259	426	585	412
57	574	483	432	407
58	233	154	487	403
59	302	176	464	402
60	319	201	388	388
61	162	293	308	387
62	603	588	583	385
63	584	925	492	378
64	276	154	629	375
65	148	128	479	375
66	748	493	713	371
67	254	375	549	370
68	1202	389	500	370
69	374	229	449	364
70	600	477	487	347
71	320	120	364	346
72	262	180	290	346
73	429	466	356	345
74	407	378	417	336
75	413	399	571	329
76	157	236	641	325
77	262	135	504	325
78	218	284	448	325
79	268	161	385	325
80	706	547	720	319
81	230	281	264	319
82	600	346	744	312
83	250	130	391	309
84	268	192	441	306
85	693	154	484	303
86	318	804	664	302
87	382	303	634	276
88	189	410	598	275
89	685	522	509	275

90	1087	526	412	275
91	189	307	356	225
92	409	243	659	224
93	263	465	437	224
94	328	185	363	224
95	671	654	695	208
96	762	779	647	208
97	321	130	349	203
98	658	143	655	196
99	204	258	615	196
100	301	672	461	175



Şekil ek 3. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanoliflerdeki ÇN oranına bağlı olarak çap dağılım grafikleri: (A1, A2): %0, (B1, B2):% 5, (C1, C2): % 15 ve (D1, D2): %30.

NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC ve PVC/ÇN nano/mikro liflerden her bir numune grubundan SEM resimlerinin farklı bölgelerinden ve aynı life denk gelmeyecek şekilde yüz tane lifin çapı ölçülmüş ve elde edilen verilerle liflerin çap dağılım grafikleri çizilmiştir. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC ve PVC/ÇN nano/mikro lifler için ölçülen çap değerleri Çizelge ek 3'de ve çap dağılım grafikleri Şekil ek3'de verilmiştir. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış PVC/ÇN nanolif numunelerinde de fırınlama öncesinde olduğu gibi liflere ÇN katılımıyla düşüş eğilimindedir. NaOH ile işlem gördükten sonra 80 °C de 1 saat fırınlanmış %30 PVC/ÇN numunesinde liflerin %99'unun çapı 750 nm'nin altında iken bu oran sırası ile %15, 5 ve 0 PVC/ÇN numunelerinde % 95, 86 ve 90 olduğu görülmektedir. Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde yapılan çalışmada sulu NaOH ile işlemin 80°C'de fırınlamaya kıyasla liflerde daha belirgin farklılıklar meydana getirdiğini göstermektedir. Lif çap dağılımındaki dalgalanma ise liflerin plaka üzerinde düzenli toplanmamasından kaynaklanmaktadır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Yezdan İrem AKGÜL

Doğum Yeri ve Tarihi : Trabzon / 23.02.1991

Yabancı Diller : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Vakfıkebir Anadolu Lisesi (2005-2009)

Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Bölümü (2010-2015)

Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı (2016-2019)

İletişim (e-posta) : yzdnirm@gmail.com

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Yezdan İrem Akgül
Tez Adı	POLİVİNİL Klorür Nanoliflerde Çinko Nitrat'ın Düşük Sıcaklıkta Isıl İşleme Kismi Olarak Diğer Çinko Bileşiklerine Dönüşümü ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Türü	Yüksek Lisans Tezi
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Yakup AYKUT
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih :27.12.2019

İmza :

