

**GRAFEN KATKILI ULTRAFİLTRASYON  
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
GRAPHENE DOPED ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

**SÜNDÜZ ALEMDAR**

**PROF. DR. NURSEL PEKEL BAYRAMGİL**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

Anne ve Babama...

## ÖZET

### GRAFEN KATKILI ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Sündüz ALEMDAR**

**Yüksek lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL**

**Aralık 2019, 134 sayfa**

Düşük basınçlı membran prosesi olan ultrafiltrasyon, günümüzde membran teknolojisindeki artan gelişmelerden dolayı daha fazla dikkat çekmektedir. Ultrafiltrasyon, içilebilir kalitede temiz su elde edilmesinde, atıksu arıtma alanında, membran ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Membranların hidrofilik ve gözenekli yapısı, membran ayırma işlemlerinde önemli bir rol oynar. Bütün inorganik-organik malzemeler arasında polivinilidenflorür (PVDF), membran oluşturabilen mükemmel bir malzemedir. PVDF membranlar üstün oksidasyon, termal kararlılıklarının yanı sıra iyi mekanik ve film oluşturma özellikleri gösterir. Bu nedenle, PVDF membranlar çeşitli modifikasyonlar yoluyla birçok ultrafiltrasyon işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Grafen, son yıllarda üstün mekanik, termal ve elektriksel özelliklerin yanı sıra geniş yüzey alanı nedeniyle önemli bilimsel ilgiyi çekmiştir. Grafen, polimerlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini geliştirmek için nano dolgu maddesi olarak son yıllarda sıklıkla kompozit çalışmalarında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, uygun çözücüler kullanılarak hazırlanan PVDF çözeltilerinden elektroçirme ile nanolif örtüler hazırlanmıştır. Karşılaştırma amaçlı, aynı zamanda çözücü buharlaştırma yöntemi ile PVDF filmler de hazırlanmıştır. Membranların hidrofilik-hidrofobik özelliğini değiştirmek için kompozit PVDF malzemeler hazırlanmıştır. Takviye elemanı olarak grafen seçilmiştir. Önce, grafen HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilerek hidrofilik özellik kazandırılmış ve çözelti ortamında PVDF ile karışabilirliği incelenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile matris olarak PVDF kullanılarak elektroçirme yöntemi ile PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif örtüler ve filmler hazırlanmıştır. FT-IR, XRD, SEM, TGA/DTG, DSC kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca yüzey hidrofobitesini ölçmek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Sonra, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif örtüler ve filmler kullanılarak su-benzin karışımları ayrılmış ve ayırma performansları karşılaştırılmıştır.

Elektroçirme deneylerinde, lif çapını ve morfolojisini etkileyen işlem ve sistem parametrelerinden; çözücü, polimer çözelti derişimi, moleköl ağırlığı çalışılmıştır. Elektroçirmede ve daha sonra film eldesinde kullanılacak en uygun çözücü karışımının aseton/DMF olduğu bulunmuştur. Nanoliflerin alınan SEM görüntülerinde nanolif çapının hem çözelti derişimi hem de moleköl ağırlığının artmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. PVDF'ye hidrofilik yapı sağlamak için ilâve edilen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile elde edilen kompozit yapı, elektroçirme ile lif haline getirilmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya eklenmesi, nanolif çaplarında küçölmeye, böylece boncuk oluşumunun azalıp daha homojen lifler elde edilmesini sağlamıştır. Asit modifikasyonu ile, grafenin kenarlarında oluşturulan fonksiyonel uçlar (-OH gibi) ile grafene dolayısıyla PVDF'ye hidrofilik karakter kazandırıldığı FT-IR ve XRD sonuçlarından anlaşılmasının yanı sıra çözelti hazırlama esnasındaki gözlemlerle de doğrulanmıştır. TGA/DTG ve DSC çalışmaları sonucunda, PVDF matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi sonucunda elde edilen kompozit nanolif ve filmlerin saf PVDF'ye kıyasla termal olarak daha kararlı ve mekanik olarak daha mukavemetli oldukları gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektroçirme yöntemi, nanolif, polivinilidenflorür, grafen, ultrafiltrasyon.

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE DOPED ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

**Sündüz ALEMDAR**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL**

**December 2019, 134 pages**

Ultrafiltration, a low-pressure membrane process, has attracted more attention due to the increasing advances in membrane technology. Ultrafiltration is a widely used process especially in obtaining potable quality clean water, wastewater treatment and membrane separation processes. The hydrophilic and porous structure of the membranes plays an important role in membrane separation processes. Among all inorganic-organic materials, polyvinylidene fluoride (PVDF) is an excellent material capable of forming membranes. PVDF based membranes show superior oxidation, thermal stability as well as good mechanical and film-forming properties. Therefore, PVDF membranes are widely used in many ultrafiltration processes through various modifications. Graphene has received considerable scientific interest in recent years due to its superior mechanical, thermal and electrical properties as well as its large surface area. In composite preparation, graphene has been frequently used as a nano filler in recent years to improve the mechanical, electrical and thermal properties of polymers. In this thesis, nanofiber mats were prepared by electrospinning from PVDF solutions prepared using suitable solvents. For comparison, PVDF films were also

prepared by solvent evaporation. Composite PVDF materials were prepared to change the hydrophilic-hydrophobic properties of the membranes. Graphene was chosen as reinforcement material. First, the graphene was modified with HNO<sub>3</sub> to give hydrophilic character to PVDF, then the miscibility of composite formed by addition of HNO<sub>3</sub> modified graphene was changed. PVDF / HNO<sub>3</sub> modified graphene nanofiber mats were prepared by electrospinning method using PVDF as matrix with HNO<sub>3</sub> modified graphene. Characterization studies were performed using FT-IR, XRD, SEM, TGA / DTG, DSC. In addition, contact angle measurements were performed to measure surface hydrophobicity. Then, water-gasoline mixtures were separated using PVDF / HNO<sub>3</sub> modified graphene nanofiber mats and films and their separation performances were compared. In the electrospinning experiments, process and system parameters affecting fiber diameter and morphology; solvent, polymer solution concentration, molecular weight were investigated. It has been found that the most suitable solvent mixture for electrospinning and subsequent film preparation is acetone / DMF. In SEM images of nanofibers, it was observed that nanofiber diameter increased due to both solution concentration and molecular weight of PVDF. The composite structure obtained with HNO<sub>3</sub> modified graphene added to provide hydrophilic structure to the PVDF was fiberized by electrospinning. The addition of HNO<sub>3</sub> modified graphene to the structure has led to a reduction in nanofiber diameters, thereby reducing bead formation and obtaining more homogeneous fibers. It was confirmed from the FT-IR and XRD results that the acid modification gave the hydrophilic character to the graphene and thus PVDF with functional ends (such as -OH) formed on the edges of the graphene, as well as the observations during the solution preparation. As a result of TGA / DTG and DSC studies, it was observed that composite nanofibers and films obtained by adding HNO<sub>3</sub> modified graphene to the PVDF matrix were thermally stable and mechanically more resistant than pure PVDF.

**Keywords:** Electrospinning, nanofiber, polyvinylidene fluoride, graphene, ultrafiltration.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında gerekli desteği hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini cömertçe aktaran, birçok konuda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Nursel Pekel Bayramgil'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanmasında 15855 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Tezin karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Her zaman desteğini gördüğüm ve ihtiyaç olduğum her anda yanımda olup bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, tanımaktan mutluluk duyduğum Öğr. Gör. Dr. Esra Kılıç' a çok teşekkür ederim.

Yüzümü güldüren, sevgileriyle yanımda olan güzel kalpli dostlarım Özlem Öner ve Çiğdem Garip'e çok teşekkür ederim. İyi ki Varsınız !

Yüksek Lisans eğitimim ve öncesinde desteğiyle her zaman yanımda olan kıymetli Teyzem Ayşegül Demir'e çok teşekkür ederim.

Kendimi her zaman şanslı hissettiğim, Kızları olmaktan onur duyduğum her zaman arkamda duran benim için her türlü fedakarlığı yapan saygıdeğer Babam ve sevgili Annem ne kadar teşekkür etsem az kalır. Elleriniz üzerimden hiç eksilmesin !

# İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ABSTRACT .....  | iii  |
| TEŞEKKÜR .....  | v    |
| İÇİNDEKİLER .....   | vi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | x    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....   | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....   | xiv  |
| 1. GİRİŞ .....  | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER .....   | 4    |
| 2.1. Nanoteknoloji .....  | 4    |
| 2.2. Nanolifler .....   | 7    |
| 2.2.1. Nanolif üretim yöntemleri .....                                    | 8    |
| 2.2.1.1. Çekme yöntemi .....  | 8    |
| 2.2.1.2. Kalıp sentez yöntemi .....                                       | 9    |
| 2.2.1.3. Faz ayrımı yöntemi .....   | 10   |
| 2.2.1.4. Kendiliğinden birleşme yöntemi .....                             | 10   |
| 2.3. Elektroeğirme Yöntemi .....  | 11   |
| 2.3.1. Tanım ve Tarihçe .....   | 11   |
| 2.3.2. Elektroeğirme Düzeneği .....                                       | 12   |
| 2.3.3. Elektroeğirme Yönteminin Ayrıntıları .....                         | 15   |
| 2.3.3.1. Çözelti Parametreleri .....                                      | 16   |
| 2.3.3.2. İşlem Parametreleri .....  | 17   |
| 2.3.3.3. Ortam Parametreleri .....  | 18   |
| 2.3.4. Elektroeğirme Yönteminde Kullanılan Polimerler .....               | 19   |
| 2.3.4.1. Sentetik Polimerler .....  | 19   |
| 2.3.4.2. Doğal polimerler .....   | 20   |
| 2.3.5. Elektroeğirme ile Elde Edilen Nanoliflerin Kullanım Alanları ..... | 21   |
| 2.3.5.1. Kompozit Uygulamaları .....                                      | 21   |



|   |    |
|---|----|
| 2.3.5.2. Filtrasyon Uygulamaları .....  | 22 |
| 2.3.5.3. Biyomedikal Uygulamalar .....  | 22 |
| 2.3.5.4. Savunma Uygulamaları (Koruyucu Giysiler) .....   | 25 |
| 2.3.5.5. Elektriksel ve Optik Uygulamalar .....   | 26 |
| 2.4. Membran Prosesler .....  | 26 |
| 2.4.1. Membran Teknolojisi.....   | 26 |
| 2.4.2. Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi .....  | 27 |
| 2.4.3. Membranların Sınıflandırılması.....  | 29 |
| 2.4.3.1. Morfolojisine göre Sınıflandırma .....   | 29 |
| 2.4.3.2. Malzemesine göre Sınıflandırma .....   | 30 |
| 2.4.3.3. Ayırma Prosesine göre Sınıflandırma .....  | 34 |
| 2.4.4. Membran Proseslerin Türleri .....  | 36 |
| 2.4.4.1. Mikrofiltrasyon .....  | 36 |
| 2.4.4.2. Ters Ozmoz .....   | 37 |
| 2.4.4.3. Nanofiltrasyon.....  | 37 |
| 2.4.4.4. Ultrafiltrasyon.....   | 38 |
| 2.5. Poliviniliden Florür (PVDF) .....  | 40 |
| 2.5.1. PVDF'nin Kristal Özellikleri .....   | 42 |
| 2.5.2. PVDF'nin Isıl Özellikleri .....  | 42 |
| 2.5.3. PVDF'nin Kimyasal Direnci.....   | 43 |
| 2.6. Grafen.....  | 43 |
| 2.6.1. Grafenin Kimyasal Özellikleri.....   | 44 |
| 2.6.2. Grafenin Mekanik Özellikleri .....   | 44 |
| 2.6.3. Grafenin Elektronik Özellikleri.....   | 44 |
| 2.6.4. Grafen Sentezi.....  | 45 |
| 2.6.5. Grafenin Uygulama Alanları.....  | 45 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....  | 47 |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler .....  | 47 |
| 3.2. Yöntem .....   | 48 |
| 3.2.1. Grafenin HNO <sub>3</sub> ile Modifikasyonu .....  | 48 |
| 3.2.2. Saf PVDF ve PVDF/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanolif Çözeltilerinin<br>Hazırlanması ..... | 48 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.3. Saf PVDF ve PVDF/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Film                      |    |
| Çözeltisinin Hazırlanması.....  | 49 |
| 3.2.4. Elektroeğirme Yöntemiyle Nanolif Üretimi.....  | 49 |
| 3.3. Karakterizasyon .....  | 50 |
| 3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....  | 50 |
| 3.3.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....                                   | 50 |
| 3.3.3. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektroskopisi .....  | 51 |
| 3.3.4. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetri (TGA-<br>DTG) .....              | 51 |
| 3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....  | 51 |
| 3.3.6. Çözelti Parametrelerinin Belirlenmesi Deneyleri .....                                    | 51 |
| 3.4. Su-Benzin Karışımının PVDF Membraniyle (Nanolif ve Film Formunda)<br>Ayrılması .....       | 51 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....  | 53 |
| 4.1. PVDF Nanoliflerinin Hazırlanması ve Çözelti Parametrelerinin Nanolif<br>Çapına Etkisi..... | 54 |
| 4.1.1. Çözücü Etkisi .....  | 54 |
| 4.1.2. Molekül ağırlığı etkisi.....   | 58 |
| 4.1.3. Derişim etkisi.....  | 59 |
| 4.2. PVDF/HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozitler .....                                | 60 |
| 4.2.1. FT-IR Sonuçları.....   | 61 |
| PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin FT-IR Spektrumları.....   | 63 |
| 4.2.2. SEM Sonuçları .....  | 64 |
| PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Filmlerin SEM Görüntüleri .....        | 65 |
| PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin SEM Görüntüleri.....      | 66 |
| PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> Modifiye Grafen Filmlerin SEM Görüntüleri .....        | 67 |
| 4.2.3. XRD Sonuçları .....  | 68 |
| 4.2.4. TGA/DTG Sonuçları .....  | 74 |
| 4.2.5. DSC Sonuçları .....  | 80 |
| 4.2.6. Çözelti Parametrelerinin Belirlenmesi .....  | 82 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3. PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanolif ve nanokompozit filmler ile su-benzin karışımlarının ayrılması ve ayırma performanslarının karşılaştırılması ..... | 85  |
| 5. YORUM.....   | 88  |
| 6. KAYNAKLAR.....   | 90  |
| EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....  | 104 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 105 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 2.1. Nanometrenin de içinde yer aldığı uzunluk ölçeği.....  | 4  |
| Şekil 2.2. Nanoteknolojinin uygulamaları.....   | 5  |
| Şekil 2.3. a) Tek duvarlı karbon nanotüp b) Çift duvarlı karbon nanotüp c) Çok duvarlı karbon nanotüp görüntüleri. .... | 6  |
| Şekil 2.4. İnsan saç teli ile nanolifin karşılaştırılması.....  | 7  |
| Şekil 2.5. Çekme yöntemi ile nanolif eldesi.....  | 8  |
| Şekil 2.6. Kalıp sentez yöntemi.....  | 9  |
| Şekil 2.7. Faz ayrımı yöntemi. ....   | 10 |
| Şekil 2.8. Kendiliğinden birleşme yöntemi. ....   | 11 |
| Şekil 2.9. Elektroçirime düzeneği .....   | 13 |
| Şekil 2.11. Çeşitli derişimlerde kütlece a) % 5, b) % 10, c) % 20, d) % 30 PS liflerinin SEM görüntüsü.....             | 16 |
| Şekil 2.12. Elektroçirilmiş liflerin uygulamaları.....  | 21 |
| Şekil 2.13. Filtre verimliliğinin lif malzemelerinin çapı ile ilişkisi. ....  | 22 |
| Şekil 2.14. Hızlı çözünen ilaç salım membranı. ....   | 23 |
| Şekil 2.15. Yara örtüsü için nanoliflerin uygulanması. ....   | 24 |
| Şekil 2.16. Nanolif doku iskelesinin elektroçirime yöntemi ile elde edilmesi....  | 25 |
| Şekil 2.17. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırma.....  | 29 |
| Şekil 2.18. Membran filtrasyonunun temel prensibinin şematik gösterimi.....   | 34 |
| Şekil 2.19. Membran prosesleri ailesi .....   | 40 |
| Şekil 2.20. Tek bir grafen tabakasının ideal yapısı. ....   | 44 |
| Şekil 2.21. Grafen sentez yöntemleri .....  | 45 |
| Şekil 3.1. Elektroçirime cihazı. ....   | 50 |
| Şekil 4.1. Grafenin HNO <sub>3</sub> ile modifikasyonu .....  | 53 |
| Şekil 4.2. Grafen (siyah) ve HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumu. ....                                | 54 |
| Şekil 4.3. PVDF <sub>275000</sub> -THF ile elde edilen SEM görüntüsü.....   | 55 |
| Şekil 4.4. PVDF <sub>275000</sub> -DCM ile elde edilen SEM görüntüsü .....  | 55 |
| Şekil 4.5. PVDF <sub>534000</sub> -DMF ile elde edilen SEM görüntüsü. ....  | 56 |
| Şekil 4.6. PVDF <sub>534000</sub> -DCM ile elde edilen SEM görüntüsü.....   | 56 |
| Şekil 4.7. SEM görüntüleri. a) (%10) PVDF <sub>275000</sub> , b) (%10) PVDF <sub>534000</sub> .....                     | 58 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.8.  | a) PVDF <sub>275000</sub> (%6), aseton-DMF, b) PVDF <sub>275000</sub> (%10), aseton-DMF karışımından elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. ....   | 59 |
| Şekil 4.9.  | a) PVDF <sub>534000</sub> (%6), aseton-DMF, b) PVDF <sub>534000</sub> (%10), aseton-DMF karışımından elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. ....   | 60 |
| Şekil 4.10. | PVDF ve farklı miktarda HNO <sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF <sub>275000</sub> nanoliflerin FT-IR spektrumları. (Yukarıdan-aşağıya doğru PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,1</sub> , PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,3</sub> , PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,5</sub> , katkısız PVDF). ... | 61 |
| Şekil 4.11. | PVDF ve farklı miktarda HNO <sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF <sub>534000</sub> nanoliflerin FT-IR spektrumları. (Yukarıdan-aşağıya doğru PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,1</sub> , PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,3</sub> , PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen <sub>0,5</sub> , katkısız PVDF).....  | 63 |
| Şekil 4.12. | a) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanoliflerin SEM görüntüleri. ....  | 64 |
| Şekil 4.13. | a) Saf PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri.....   | 65 |
| Şekil 4.14. | a) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanoliflerin SEM görüntüleri. ....  | 66 |
| Şekil 4.15. | a) SAF PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen % <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen % <sub>0,5</sub> nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri. ....  | 67 |
| Şekil 4.16. | HNO <sub>3</sub> modifiye grafene ait XRD spektrumu.....  | 68 |
| Şekil 4.17. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.....  | 69 |
| Şekil 4.18. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.....  | 71 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 4.19. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.....   | 72 |
| Şekil 4.20. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.....   | 73 |
| Şekil 4.21. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> e) HNO <sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.....   | 75 |
| Şekil 4.22. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> e) HNO <sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.....   | 76 |
| Şekil 4.23. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen % <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> e) HNO <sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.....  | 78 |
| Şekil 4.24. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> e) HNO <sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.....   | 79 |
| Şekil 4.25. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanoliflerin DSC eğrileri.....  | 80 |
| Şekil 4.26. | a) Katkısız PVDF b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,3</sub> d) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanoliflerin DSC eğrileri.....  | 81 |
| Şekil 4.27. | (üst) a) PVDF <sub>275000</sub> , b) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>275000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> ; (alt) a) PVDF <sub>534000</sub> , b) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,1</sub> c) PVDF <sub>534000</sub> /HNO <sub>3</sub> modifiye grafen% <sub>0,5</sub> nanoliflerin su temas açısı görüntüleri..... | 83 |
| Şekil 4.28. | Ultrafiltrasyon düzeneği.....  | 85 |
| Şekil 4.29. | Su-benzin emülsiyonunda benzin için alınan UV-vis spektrumları.....  | 86 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 2.1. 1976 yılından önce verilen patentlerin listesi.....  | 12 |
| Çizelge 2.2. Nanolif üretim yöntemlerinin karşılaştırılması.....  | 15 |
| Çizelge 2.3. Sürücü kuvvete göre membran proseslerin sınıflandırılması.....                                       | 35 |
| Çizelge 2.4. Basınçla çalışan membranların tipik özellikleri (Mulder, 1996)....                                   | 36 |
| Çizelge 2.5. Ultrafiltrasyon membranların endüstrideki çok çeşitli uygulamaları<br>.....                          | 39 |
| Çizelge 2.6. Önemli polimerik membranların kritik yüzey gerimleri. ....   | 41 |
| Çizelge 3.1. Hazırlanan örneklerde kullanılan HNO <sub>3</sub> modifiye grafen miktarı..                          | 49 |
| Çizelge 4.1. Elektroeğirmede etkili olan çözücü özellikleri .....   | 57 |
| Çizelge 4.2. PVDF <sub>275000</sub> ve PVDF/ HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin TGA<br>sonuçları. .... | 76 |
| Çizelge 4.3. PVDF <sub>534000</sub> ve PVDF/ HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin TGA<br>sonuçları. .... | 79 |
| Çizelge 4.4. PVDF ve PVDF/ HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin DSC<br>sonuçları.....                    | 80 |
| Çizelge 4.5. PVDF ve PVDF/ HNO <sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin DSC<br>sonuçları.....                    | 81 |
| Çizelge 4.6. Nanolif çapına etki eden çözelti parametreleri.....  | 83 |
| Çizelge 4.7. Ultrafiltrasyon düzeneği ile elde edilen % ayırma değerleri. ....                                    | 86 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                  |  |
|------------------|--|
| $\mu\text{m}$    | Mikrometre                                       |
| nm               | Nanometre  |
| $T_{\text{max}}$ | Maximum bozunma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
| kDa              | KiloDalton                                       |

### Kısaltmalar

|         |  |
|---------|--|
| DSC     | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                    |
| FT-IR   | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi            |
| PVDF    | Polivinilidenflorür                                  |
| SEM     | Taramalı Elektron Mikroskopisi                       |
| TGA/DTG | Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termogravimetri |
| XRD     | X-Işınları Kırınım Spektroskopisi                    |



# 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, maddenin atomik, moleküler ve supramoleküler boyutta incelenmesidir ([en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology](http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology)). Nanoteknoloji, bütün teknik disiplinlerde güncel araştırma ve geliştirme için en popüler alanlardan biridir. Nanoteknoloji; tıp, mühendislik, biyoloji, fizik, kimya vb. disiplinlerde yer alan elektronik, mekanik, optik, ilaç, plastik, enerji, havacılık gibi uygulama alanlarının gereksinimlerinden ortaya çıkmıştır (Qian ve Hinestroza, 2004). Bu uygulama alanlarında kullanılan nano malzemeler içinde özellikle nanokompozitler, nano boyutta farklı formda matris içine ilâve edilen takviyenin malzemeye kazandırdığı eşsiz özelliklerle son dönemin çalışılan gözde konularından biridir ([www.understandingnano.com](http://www.understandingnano.com)). Nanokompozit alanında, ısı kararlılık, mekanik dayanım, alev direnci, elektro-optik özellikler, kozmetik uygulamalar, antibakteriyel özellikler gibi pek çok farklı özellikler ile karşılaşmak söz konusudur. Matrisi polimer olan nanokompozitlere duyulan ilgi, nanoboyutlu killer ve karbon nanotüpler, karbon nanolifler, **grafit (grafen)**, nanokristalin metaller ve nano ölçekli inorganik dolgu maddesi veya lif modifikasyonları içeren ilginç gözlemlerle ortaya çıkmıştır (Paul ve Robeson, 2008). Grafen,  $sp^2$  hibritlerinin üst üste örtüşmesi ile birbirine bağlanan karbon atomlarının tek bir tabakasıdır. Grafenin dikkat çekici özellikleri, 2p orbitallerinden gelir, p elektronları grafeni oluşturan bal peteği düzeninde sıralanmış karbon örgüsü üzerinde taşınır. Araştırmacılar, grafen üzerine yapılan geçmiş araştırmalardan, grafenin oldukça sert olduğunu, çok yüksek ısı iletkenliği gösterdiğini, yüksek ısı ve mekanik kararlılığını ve özellikle gazlara karşı geçirimsiz olduğunu gözlemişlerdir. Sadece bu özelliklerden dolayı, grafenin, göreceli olarak farklı uygulamalarda kullanılan benzer malzemelerden daha iyi olduğu bulunmuştur (Verma ve Goh, 2019).

Grafenin üstün özellikleri, polimer/grafen nanokompozitlerine de yansır. Polimer/grafen nanokompozitler, katkısız polimer ile karşılaştırıldığında üstün mekanik, ısı, gaz bariyeri, elektrik ve alev geciktirici özellikler gösterir. Ayrıca grafen içeren polimer nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerinde gözlenen iyileşmenin kil veya diğer karbon içerikli polimer nanokompozitlerine göre çok daha iyi olduğu bildirilmiştir (Kuilla ve ark., 2010).

Poliviniliden florür (PVDF), ısı kararlılık, kimyasal direnç ve mükemmel mekanik dayanım gibi üstün özellikleri nedeniyle popüler membran malzemelerinden biridir. Amorf faz esneklik sağlarken, kristal fazın mekanik ve darbe dayanımı sağladığı yarı kristalin bir polimerdir. PVDF ayrıca aşındırıcı kimyasallar, asitler ve yükseltgeyiciler dahil organik bileşiklere maruz kaldığında çok kararludur. Bu özellikler, kendine özgü hidrofobikliği ile birleştiğinde, PVDF'yi membran bazlı gaz absorpsiyonu, membran destilasyonu ve membran kontaktör uygulamaları gibi birçok işlemde membran malzemesi olarak popüler hale getirmiştir. Ayrıca, PVDF'nin diğer malzemelere göre nispeten yüksek mekanik dayanımı, PVDF membranlarını su ve atık su arıtma uygulamalarında avantajlı duruma getiren bir başka özelliktir. PVDF, ultrafiltrasyon membranları olarak içme suyu tesislerinde su arıtımı, tuzdan arındırma tesislerinde ön arıtma ve endüstriyel uygulamalar için atık su geri kazanımı olmak üzere üç önemli uygulamaya sahiptir (Ji ve ark., 2015).

Bu tez çalışmasında, polimer malzeme olarak içilebilir kalitede temiz su elde etmek için ultrafiltrasyon membran ayırma prosesinde sıklıkla karşılaşılan PVDF kullanılmıştır. Uygun çözücüler kullanılarak hazırlanan PVDF çözeltisinden elektroegirme ile nanolif örtüler hazırlanmıştır. Karşılaştırma amaçlı, aynı zamanda çözücü buharlaştırma yöntemi ile PVDF filmler de hazırlanmıştır.

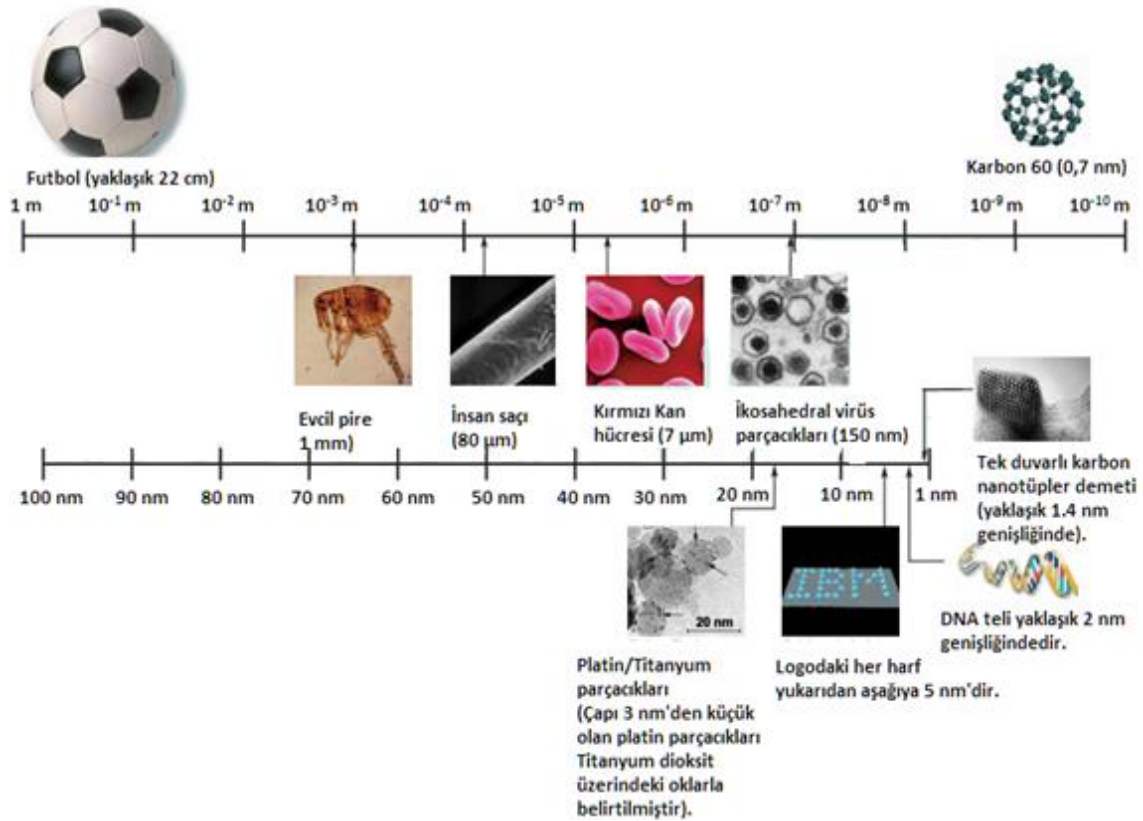
Membranların hidrofilik-hidrofobik özelliğini değiştirmek için kompozit PVDF malzemeler hazırlanmıştır. Takviye elemanı olarak yüksek yüzey alanından dolayı grafen seğilmiştir. Önce, grafen HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilerek hidrofilik özellik kazandırılmış ve çözeltili ortamında PVDF ile karışabilirliği incelenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile matris olarak PVDF kullanılarak elektroeğirme yöntemi ile PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif örtüler ve aynı zamanda çözücü buharlaştırma yöntemiyle de PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Çözeltili özelliklerinin nanolif çapına etkisi; derişim, viskozite, yüzey gerilimi, elektriksel iletkenlik ve temas açıları ölçülerek değerlendirilmiştir.

Elektroeğirmede etkili olan yüzey gerilimi, viskozite, elektriksel iletkenlik, çözücü ve moleköl ağırlığı parametrelerinin nanolif boyutunu ne şekilde değiştirdiği araştırılmıştır. Çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri (FT-IR, XRD, TGA, SEM, vb.) kullanılarak nanoliflerin ve nanokompozit filmlerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca yüzey hidrofobitesini ölçmek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Uygulama kısmında su-benzin karışımları, PVDF / HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif örtüler ve nanokompozit filmler kullanılarak ayrılmış ve ayırma performansları karışılaştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

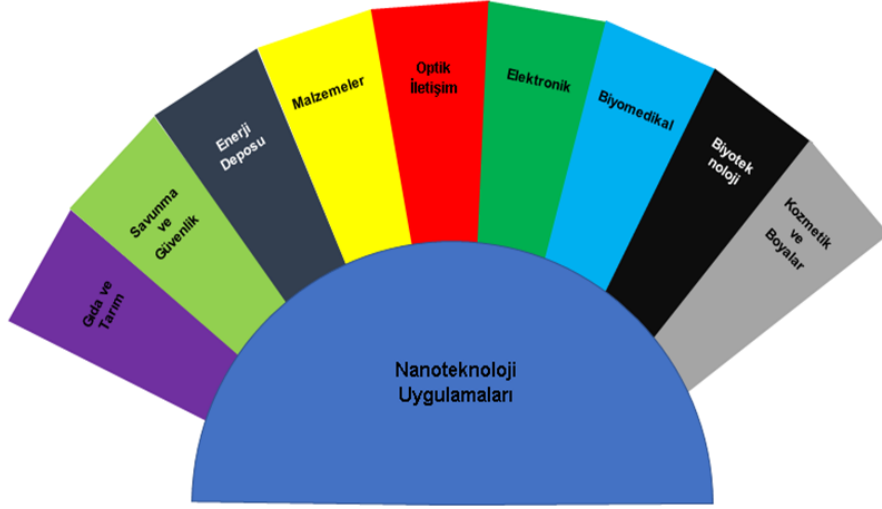
### 2.1. Nanoteknoloji

“Nano” öneki, “cüce” anlamına gelen Yunanca bir kelimedir. Nanoteknoloji, çok çok küçük yapıların incelenmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji, 0,1 ilâ 10 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) boyutundaki malzemelerle ilgilenmektedir. Nano cihazlar ve çeşitli yapılardaki nano malzemeler, fiziksel kuvvet, manyetizma, optik etkiler, elektriksel iletkenlik, kimyasal tepkilerde farklı özellikler gösterdiklerinden uygulamada geniş bir yelpazede kullanılmaktadır (Nikalje, 2015). Bir insan saçı yaklaşık  $80 \mu\text{m}$  büyüklüğünde ve bir kırmızı kan hücresi yaklaşık  $7 \mu\text{m}$  büyüklüğündedir (Pidgeon ve ark., 2004). Şekil 2.1’de, nanometre dahil uzunluk ölçeği görülmektedir.



**Şekil 2.1.** Nanometrenin de içinde yer aldığı uzunluk ölçeği (Pidgeon ve ark., 2004).

Nanoteknoloji, son 10 yıldır elektronik, malzeme bilimi, tıp, savunma ve güvenlik, kozmetik, tarım ve gıda, iletişim gibi birçok alanda kullanılarak devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilmektedir (Elmustafa ve Sohal, 2017). Şekil 2.2'de nanoteknolojinin kullanım alanları gösterilmiştir.



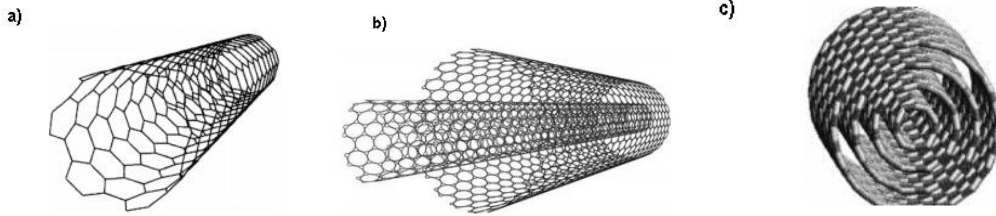
**Şekil 2.2.** Nanoteknolojinin uygulamaları (Elmustafa ve Sohal, 2017).

Nanomalzeme, boyutlarına göre tek (0 D), bir (1 D), iki (2 D) ve üç boyutlu (3 D) malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır.

**0 D Nanomalzemeler:** Kuantum noktalar (quantum dots), nanoküreler (nanospheres), fullerenler, çekirdek (core shell) nanotaneçikler. Kuantum noktalar, çapı 2-10 nanometre aralığında, yarı iletken bir malzemenin küçük parçacıkları veya nano kristalleridir. İlk olarak 1980'de keşfedildiler. Kuantum noktalar, parçacıklar için alışılmadık derecede yüksek yüzey/hacim oranlarının bir sonucu olan, yarı-iletkenler arasında olan benzersiz elektronik özellikler sergiler (<https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials>).

**1 D Nanomalzemeler:** *Nanotel (nanowires), nanolifler veya nanoçubuklar.* Çapı birkaç nanometre veya daha küçük ultra ince tel veya çubuklardır. Bilgisayar çiplerinin devreleri ile gözlüklerin yansımaya önleyici ve sert kaplamaları 1 D nano malzemelerdir. İnce filmler, elektronik, kimya ve mühendislik dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ([whatis.techtarget.com/definition/nanowire](http://whatis.techtarget.com/definition/nanowire)).

*Karbon nanotüpler.* Eşsiz özellikleri ile silindirik karbon molekülleridir, aynı zamanda buckytubes olarak adlandırılmaktadır. Bunlar malzeme, nano elektronik, optik uygulamalarda yer almaktadır. Karbon nanotüpler  $sp^2$  bağlı karbon atomlarının silindirik grafen tabakalarıdır. Karbon nanotüpler, elektrik, mekanik ve ısı özelliklerinin yanı sıra olağanüstü güçlü yapılardır. Karbon nanotüpler üç sınıfa ayrılabilir. Tek duvarlı (single-walled) karbon nanotüpler, 1-2 nm çapında tek bir grafen tabakasından yapılır. Çift duvarlı (double-walled) karbon nanotüp, dış tüpün iç tüpü içine aldığı iki eş merkezli karbon nanotüpten yapılır. Çok duvarlı (multi-walled) karbon nanotüp, 2 ilâ 50 nm arasında değişen birçok grafen katmanından oluşur, Şekil 2.3' de karbon nanotüp görüntüleri görülmektedir (Ibrahim, 2013).



**Şekil 2.3.** a) Tek duvarlı karbon nanotüp b) Çift duvarlı karbon nanotüp c) Çok duvarlı karbon nanotüp görüntüleri (Ibrahim, 2013).

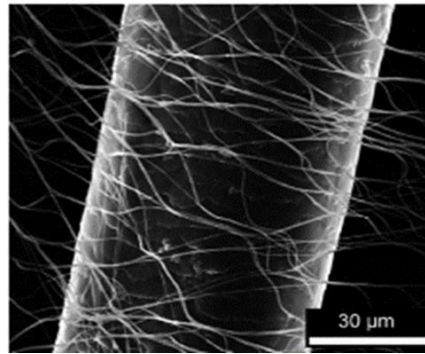
**2 D Nanomalzemeler:** Grafen ve nanokaplamalar. Grafen, 2D olarak keşfedilen ilk nanomalzemedir. Bir bal peteği örgüsünde düzenlenen, diğer üç atoma kovalent olarak bağlanmış  $sp^2$  hibritlenmiş karbon atomu kalınlığında tek bir atomik tabakadır. Grafenin benzersiz yapısal, mekanik ve elektriksel özellikleri ve yüksek taşıyıcı hareketliliği onu günümüzde malzeme bilimindeki en önemli malzemelerden biri yapar. Grafen karbon nanotüp, fullerene, grafit gibi diğer karbon bazlı malzemelerin temel yapısını oluşturur. Grafen, kimyasal sensörler, nanoelektronik cihazlar, hidrojen depolama sistemleri veya polimer nanokompozitler gibi muazzam potansiyel uygulamalarla eşsiz özelliklere sahiptir (Zhou ve ark., 2014).

**3 D Nanomalzemeler:** Nanokristalin veya nanoporöz yapılar. Bu malzemelerin hiçbir boyutunun büyüklüğü 100 nm'den küçük değildir.

**Nanokompozitler,** matrisin veya takviyenin nano boyutta (0D, 1D, 2D veya 3D) olduğu kompozitler olarak tanımlanmaktadır. Nanokompozitin fiziksel özellikleri ve performansı, matris ve takviyenin bireysel özelliklerinden büyük ölçüde farklıdır. Nanokompozitler, matris türüne göre, seramik, metal ve polimer nanokompozitler şeklinde sınıflandırılır (Lau ve Leng, 2011).

## 2.2. Nanolifler

Çapı 100 nm'ye eşit veya daha az olan lifler olarak kabul edilmektedir (Zhou ve Gong, 2008). Nanolifler, küçük çap-büyük uzunluk, geniş yüzey alanı / hacim oranı veya kütle oranı, gözeneklilik, yüzey işlevselliklerinde esneklik, sertlik, dayanım, küçük gözenek boyutu gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir (Abutaleb ve ark., 2017). Bu olağanüstü özellikler, nanoliflerin önemli uygulamalarda tercih sebebi olmasını sağlamıştır (Huang ve ark., 2003). Nanoliflerin yüzey alanı / hacim oranı, bir insan saçından yaklaşık bin kat daha büyüktür (Teo ve Ramakrishna, 2006). Lif çapı 10  $\mu\text{m}$  ise, 1 g polietilenden toplam uzunluğu 13 km olan lifler üretilebilir. Buna karşılık 100 nm'lik bir çap, toplam uzunluğu 130.000 km olan liflerin elde edilmesini sağlar. İlk durumda, liflerin özgül yüzey alanı 0,4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  iken, ikinci durumda 40  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 'dir. Lif teknolojisinde, 9000 m uzunluğundaki bir lifin kütlesini belirten birim denye, genellikle bir lif inceliği ölçüsü olarak kullanılır. 10  $\mu\text{m}$  çapında bir lif için, incelik 1 denye, 100 nm çapında bir lif için,  $10^{-4}$  denyedir (Greiner ve Wendorff, 2007). Şekil 2.4'de insan saç teli ile nanolifin karşılaştırılması görülmektedir.



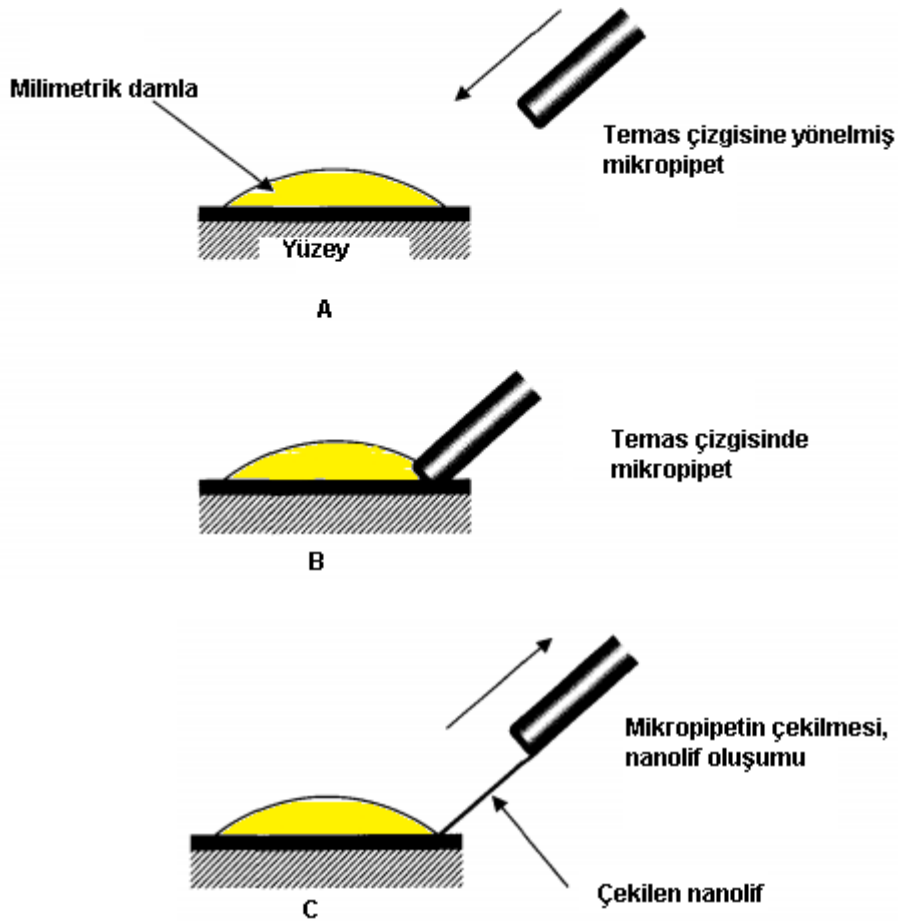
**Şekil 2.4.** İnsan saç teli ile nanolifin karşılaştırılması (Greiner ve Wendorff, 2007).

## 2.2.1. Nanolif üretim yöntemleri

Polimerik nanolifler, çekme, kalıp sentezi, faz ayrımı, kendiliğinden düzenlenme, elektroğirme gibi yöntemlerle üretilebilmektedir.

### 2.2.1.1. Çekme yöntemi

Çekme yöntemi (Drawing) ile, lifler önceden biriktirilmiş bir polimer çözelti damlasının keskin bir ucu ile birleştirilmesi ve sıvı bir lif olarak çekilmesiyle üretilmektedir. Nanoliflerin üretimi mikropipetler yoluyla sağlanır. Bir mikropipet kullanarak polimer damlasının çekilmesiyle tek nanolif üretilir. Fakat mikromanipülatör olarak adlandırılan bir aleti kullanarak da nanolif üretme olasılığı vardır (Bajakova ve ark., 2011). Şekil 2.5' de çekme yöntemi ile nanolif eldesi görülmektedir.



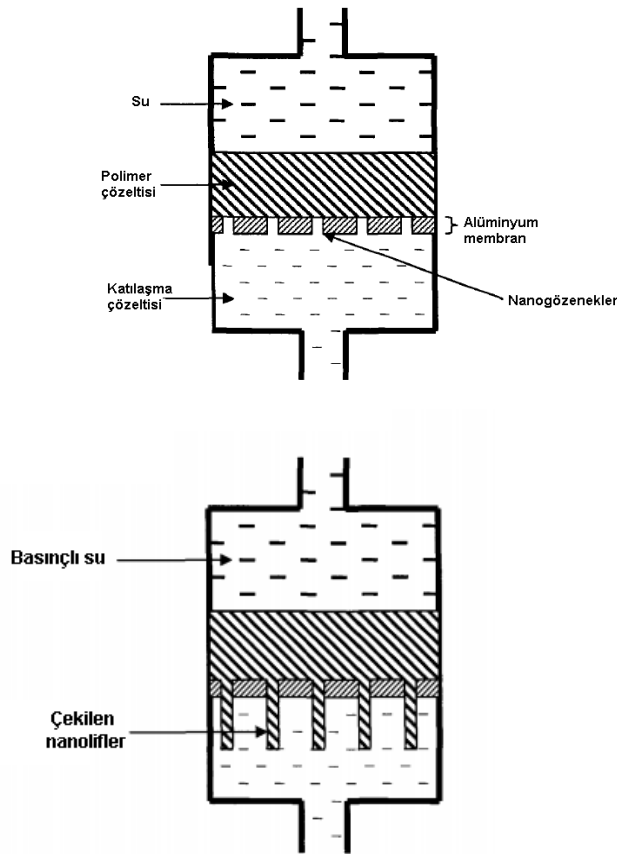
Şekil 2.5. Çekme yöntemi ile nanolif eldesi (Ramakrishna, 2005).



(A) Mikropipet damlanın kenarına, aşağı doğru hareket eder. (B) Polimer türüne bağlı olarak temas vardır. Mikropipetin geri hareketi ile lif, belli bir oranda polimer damlasından dışarı çekilir. (C) Sıvı polimer lifte oluşturulur. İşlem, malzeme yapısına, çekme hızına ve çözücünün hızlı buharlaşmasına çok fazla bağlıdır.

### 2.2.1.2. Kalıp sentez yöntemi

Kalıp sentezi, istenen bir malzeme veya yapı elde etmek için bir şablon veya kalıbın kullanımını ifade eder. Bu nedenle, döküm yöntemi ve DNA replikasyonu, kalıp temelli sentez olarak düşünülebilir. Nanolif oluşturmak için nanoçapta gözeneklere sahip metal oksit membran, kalıp görevini görmektedir (Feng ve ark., 2002). Bir tarafa su basıncı uygulanması ve çözeltinin gözenekli membrandan akması sağlanır, nanolifler sıvı bir çözelti içerisinde katılaştır ve nanolifler elde edilir. Şekil 2.6' da kalıp sentez yöntemi görülmektedir.

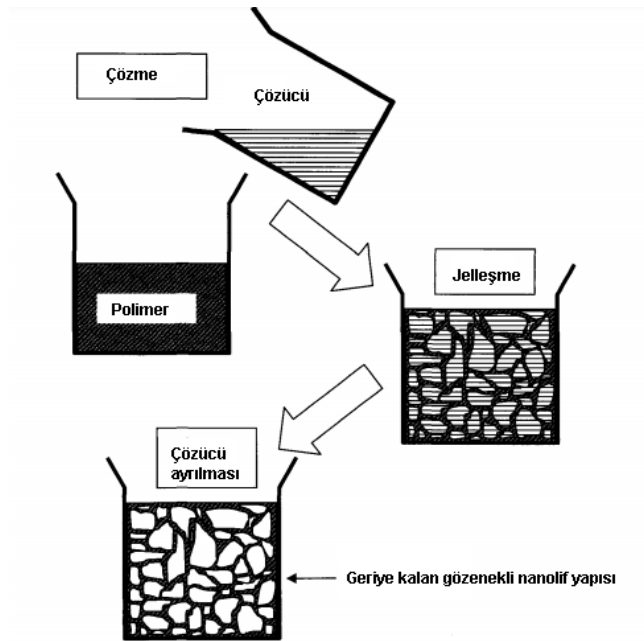


Şekil 2.6. Kalıp sentez yöntemi (Ramakrishna, 2005).

### 2.2.1.3. Faz ayrımı yöntemi

Nanolif malzemeler ısı olarak uyarılmış sıvı-sıvı faz ayrılması ile tanımlanan bir yöntem ile üretilmiştir (Ma ve Zhang, 1999). Bu üretim işlemleri,

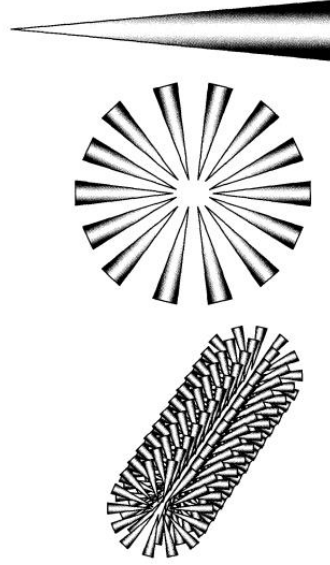
1. Polimerin çözücünde çözülmesi,
2. Düşük sıcaklıkta çözeltinin jelleştirilmesi,
3. Çözücünün uzaklaştırılması,
4. Soğutma - kurutma (Xing ve ark., 2012). Şekil 2.7’de faz ayrımı yöntemi görülmektedir.



Şekil 2.7. Faz ayrımı yöntemi (Ramakrishna, 2005).

### 2.2.1.4. Kendiliğinden birleşme yöntemi

Kendiliğinden birleşme, tanecikler arasındaki kimyasal etkileşimlerden dolayı kendiliğinden meydana gelen bir oluşumdur (Wang ve Zhou, 2010). Kendiliğinden birleşme (Self-Assembly) yönteminde, moleküller esas olarak elektrostatik etkileşimler (iyonik bağlar), hidrojen bağları, hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler ve van der Waals etkileşimleri gibi zayıf bağlar ile etkileşim gösterirler (Subramani ve Ahmed, 2012). Şekil 2.8’de kendiliğinden birleşme yöntemi görülmektedir.



**Şekil 2.8.** Kendiliğinden birleşme yöntemi (Hartgerink ve ark., 2001).

## **2.3. Elektroğirme Yöntemi**

### **2.3.1. Tanım ve Tarihçe**

Elektroğirme, elektrik yüklü bir polimer çözeltisi veya polimer eriyiği aracılığıyla birkaç nanometre çapına kadar sürekli liflerin üretimini sağlayan en etkili yöntemdir. Bu yöntem sentetik ve doğal polimerlere, polimer karışımlarına ve ayrıca metal ve seramiklere uygulanabilmektedir (Greiner ve Wendorff, 2007). Çekirdek kabuklu lifler, helis lifleri, gözenekli lifler ve içi boş lifler gibi karmaşık yapıya sahip lifler, özel elektroğirme yöntemleri ile üretilebilir. Bu yüzyılın başından beri, dünyanın her yerindeki araştırmacılar, yalnızca üniversite laboratuvarlarında kullanılan değil, aynı zamanda endüstride giderek artan bir şekilde uygulanan elektroğirme sürecini yeniden incelemektedirler (Ding ve ark., 2010).

Elektroğirme yönteminde elektriksel kuvvetlerin sıvı üzerindeki davranışının gözlenmesi 1700'lerin başlarında yapılmıştır. 1800'lerin sonunda, elektrik yükünün etkisi altında dielektrik sıvının uyarılmasını açıklamak için elektrodinamik kullanılmıştır. Bu muhtemelen 1900'lerin başında Cooley ve Morton tarafından lif üretmek için elektroğirme buluşuna yol açmıştır. Elektroğirme konusunda ilk araştırmacılar, icat edilen tasarıma dayanan süreç hakkında derinlemesine bilgi sahibi oldular. En eski elektroğirme icatlarından

birinde Cooley, elektroğirme jetini dönen bir toplayıcıya yönlendirmek için yardımcı elektrotlar kullanan bir düzeneğin patentini almıştır. 1930'larda Formhals, bir düze kullanılmasını gerektirmeyen tasarımlar dahil olmak üzere elektrospun iplikler üretmek için çeşitli yenilikçi düzenekler ortaya çıkarmıştır. Elektroğirme işlemi, popüler endüstriyel lif eğirme işlemine kıyasla çok yavaştır. Endüstriyel kuru iplik üretimine göre, iplik çekme oranı 200-150 m dak<sup>-1</sup> iken, elektroğirme ile üretilen iplik 30 m dak<sup>-1</sup> çekme hızına sahiptir. 1900'lerden bugüne kadar çeşitli elektroğirme düzenekleri için patent başvurusu yapılmış olsa da, son 10 yılda akademi, çeşitli nanolifli düzenekleri imal etmek için elektroğirme kullanmayı düşünmüştür (Teo ve Ramakrishna, 2006). Çizelge 2.1. 1976 yılından önce verilen patentlerin listesi (Teo ve Ramakrishna, 2006).

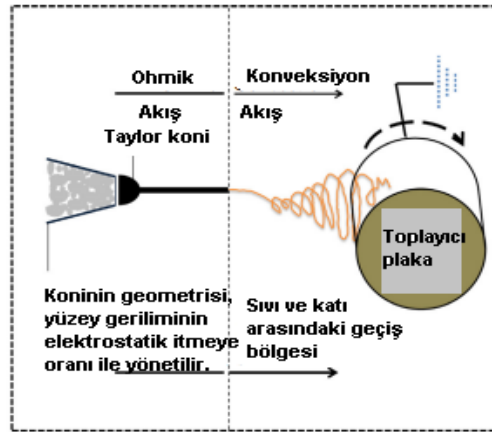
**Çizelge 2.1.** 1976 yılından önce verilen patentlerin listesi (Teo ve Ramakrishna, 2006).

| Patent verilen tarih | Yazar        | Patent numarası |
|----------------------|--------------|-----------------|
| 04 Şubat 1902        | J F Cooley   | 692.631         |
| 29 Temmuz 1902       | W J Morton   | 705.691         |
| 22 Ocak 1929         | K Hagiwara   | 1,699,615       |
| 02 Ekim 1934         | A Formhals   | 1,975,504       |
| 21 Temmuz 1936       | C L Norton   | 2,048,651       |
| 13 Nisan 1937        | A Formhals   | 2,077,373       |
| 22 Şubat 1938        | A Formhals   | 2,109,333       |
| 10 Mayıs 1938        | A Formhals   | 2,116,942       |
| 19 Temmuz 1938       | A Formhals   | 2,123,992       |
| 16 Mayıs 1939        | A Formhals   | 2,158,415       |
| 16 Mayıs 1939        | A Formhals   | 2,158,416       |
| 06 Temmuz 1939       | A Formhals   | 2,160,962       |
| 01 Ağustos 1939      | E K Gladding | 2,168,027       |
| 16 Ocak 1940         | A Formhals   | 2,187,306       |
| 29 Haziran 1943      | A Formhals   | 2,323,025       |
| 14 Aralık 1943       | F W Manning  | 2,336,745       |
| 30 Mayıs 1944        | A Formhals   | 2,349,950       |
| 18 Ekim 1966         | H L Simons   | 3,280,229       |

### 2.3.2. Elektroğirme Düzeneği

Elektroğirme teknolojisi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır (Pillay ve ark., 2013). Temel elektroğirme düzeneği esas olarak: bir polimer çözeltisi, metalik bir iğne, güç kaynağı, metalik bir toplayıcı ve cam şırınga ana parçalarından

meydana gelmiştir. Elektroğirme işlemi, elektrik yükleri metalik iğneden polimer çözültisine geçerken başlar. Bu, polimer çözültisi içerisinde, polimer damlacık üzerine yüklerin indüklenmesi sonucu kararsızlığa neden olur. Aynı zamanda, yüklerin karşılıklı itmesi, yüzey gerilimine karşı bir kuvvet oluşturur ve sonuçta polimer çözültisi elektrik alanı yönünde akar. Elektrik alanındaki artış, küresel damlacıkların elips bir şekil almasına ve deforme olmasına neden olur. Bu aşamada, ultra ince nanolifler, optimize edilmiş bir mesafede tutulan metalik toplayıcıya doğru katlanan konik polimer damlasından (Taylor koni) ortaya çıkar. Kararlı bir polimer jeti yalnızca yeterli yapışma kuvvetine sahip olduğunda oluşturulabilir. İşlem sırasında, iç ve dış yük kuvvetleri, sıvı jetinin toplayıcı yönünde kırılmasına neden olur. Bu hareket, çözülti içindeki polimer zincirlerinin birbirlerini esnetmesine ve kaymasına izin verir; bu, nanolifler olarak adlandırılacak kadar küçük çaplarda liflerin oluşmasına neden olur (Bae ve ark., 2013). Şekil 2.9'da elektroğirme şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.9.** Elektroğirme düzeni (Haider ve ark., 2018)

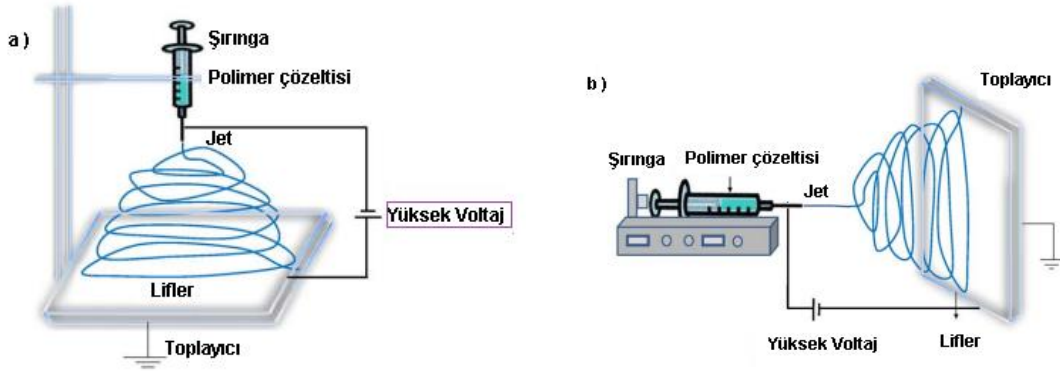
Elektroğirme yöntemi, elektrostatik kuvvetleri kullanarak polimer çözültülerinden ince lifler üreten eşsiz bir yaklaşımdır. Elektroğirme yöntemiyle elde edilen lifler, geleneksel yöntemlerden elde edilen liflere göre daha ince bir çapa (nanometreden mikrometreye) ve daha büyük bir yüzey alanına sahiptir (Chew ve ark., 2006). Elektroğirme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte şu anda dikey ve yatay olmak üzere iki standart elektroğirme düzeni bulunmaktadır. Birçok araştırma grubu çok daha karmaşık nanolif yapılarını kontrollü ve verimli bir şekilde üretebilen daha kapsamlı sistemler geliştirmişlerdir (Kidoaki ve ark.,

2005). Elektroeğirme yöntemi oda sıcaklığında, atmosferik koşullar altında yapılmaktadır.

Temel olarak, bir elektroeğirme sistemi üç ana bileşenden oluşmaktadır.

1. Yüksek voltajlı bir güç kaynağı,
2. Şırınga veya kapiler,
3. Topraklanmış bir toplama plakası (Sill ve von Recum, 2008).

Şekil 2.10'da elektroeğirme düzeneğinin yatay ve düşey şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 2.10.** a) Düşey b) yatay elektroeğirme düzeneğinin şematik gösterimi (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Elektroeğirme işlemi yapılmadan önce polimerler, uygun çözücülerde çözülür ve tamamen çözüldüğünde polimer çözeltisi oluşturulur. Oluşturulan polimer çözeltisi elektroeğirme için kapilere verilir. Fakat bazı polimerler hoş olmayan veya hatta zararlı kokular yaymaktır. Bu durumu önlemek için işlemler havalandırma sistemine sahip odalar içerisinde yapılmalıdır (Huang ve ark., 2003).

Elektroeğirme işleminde bir kılcal borunun ucunda yüzey gerilimi ile tutulan polimer çözeltisi, elektrik alanına maruz bırakılmaktadır. Bu elektrik alanı, sıvı yüzeyine bir gerilim uygular. Uygulanan elektrik alan kritik değere ulaştığında itici elektrik kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerinin üstesinden gelir. Çözeltinin yüklü bir jeti Taylor konisinin ucundan çıkar ve polimer jeti kararsız hale gelir.

Toplayıcı ve kapiler uç arasındaki yüzeyde çözücünün buharlaşmasına neden olur (Adomavičiūtė ve Milašius, 2007). Jet kararsız bir yol izlemeye başladıktan sonra sadece kapilerin ucunda kararlıdır. Nihayetinde metalik toplayıcı plaka üzerinde eğrilmiş nanolifler gözlenmeye başlar.

Elektroçizme yöntemi ile nanoliflerin elde edildiği diğer yöntemlerin karşılaştırması Çizelge 2.2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Nanolif üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Ramakrishna, 2005).

| Yöntem                 | Avantaj  | Dezavantaj                                | Lif çapı, nm | Lif boyu       |
|------------------------|--|---|--------------|----------------|
| Çekme                  | Minimum donanım gereklidir.                                    | Sürekli bir süreçtir.                     | 2-100        | 10 mikron      |
| Kalıp sentez           | Farklı çaplara sahip lifler hazırlanabilir.                    | Lif boyutları ve düzenlenmesi sınırlıdır. | 100          | 10 mikron      |
| Faz ayrımı             | Minimum donanım gereklidir.                                    | Kullanılan polimerler sınırlıdır.         | 50-500       | Gözenekli yapı |
| Kendiliğinden birleşme | Küçük nanolifler hazırlanabilir.                               | Üretim aşamaları karmaşıktır.             | 7-100        | 1-20 mikron    |
| Elektroçizme           | Ucuz bir yöntemdir. Uzun ve sürekli nanolifler hazırlanabilir. | Toksik çözücü kullanımı vardır.           | 3-1000       | Çeşitli (m)    |

### 2.3.3. Elektroçizme Yönteminin Ayrıntıları

Elektroçizme yönteminde etkili olan parametreler üç bölümde incelenebilir:

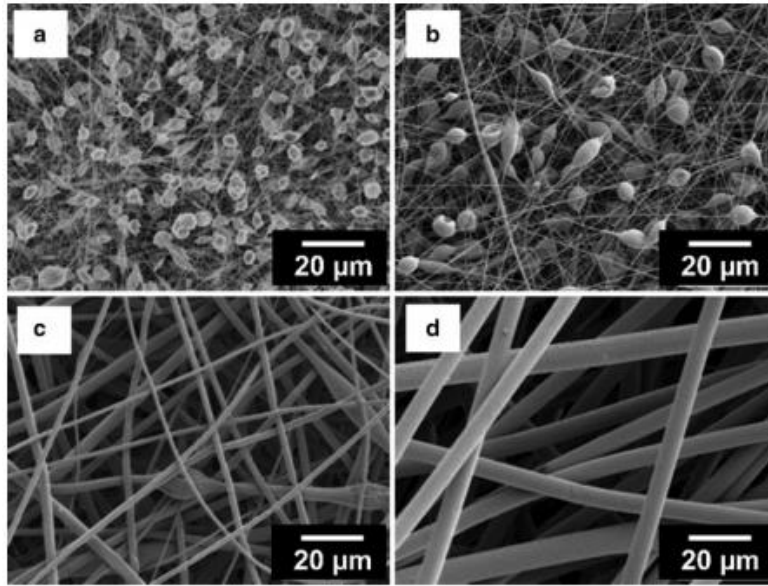
1. Çözelti parametreleri,
2. İşlem parametreleri,
3. Ortam parametreleri.

Çözelti parametreleri arasında viskozite, iletkenlik, molekül ağırlığı ve yüzey gerilimi bulunur. İşlem parametreleri, uygulanan voltaj, toplayıcı-düze mesafesi ve akış hızıdır. Bu parametrelerin her biri, elektrospun nanoliflerin morfolojisini ve yapısını önemli ölçüde etkiler (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Ayrıca, çevrenin nemini ve sıcaklığını içeren ortam parametreleri de, nanoliflerin yapısını belirlemede önemli bir rol oynar.

### 2.3.3.1. Çözelti Parametreleri

#### Polimer derişimi ve viskozite

Polimer derişimi zincir karmaşasını etkileyen en önemli faktördür; Çözelti viskozitesi, polimer derişiminin artmasıyla düzenli olarak artmıştır. Her ne kadar molekül ağırlığı, çözücü özelliği ve sıcaklık gibi diğer faktörler viskoziteyi etkilese de, polimer derişimi, elektroğirme sırasında viskoziteyi kontrol etmek için kritik öneme sahiptir ve elektroğirmede lif oluşumu, minimum çözelti derişimini gerektirmektedir (Ramakrishna, 2005). Genel olarak, düşük derişimlerde, lif yerine boncuklar oluşur; benzer şekilde, yüksek derişimlerde, sürekli liflerin oluşumu engellenir çünkü çözeltilerin akışı iğnenin ucunda tutulamadığı için daha büyük liflerin oluşumu ile sonuçlanır (Dong ve ark., 2011). Şekil 2.'de PS liflerinin farklı derişimlerde SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 2.11.** Çeşitli derişimlerde kütlece a) % 5, b) % 10, c) % 20, d) % 30 PS liflerinin SEM görüntüsü (Lin ve ark., 2010).

Şekil 2.11.(a), düşük derişimde lifler arasında sayısız boncukların bulunduğunu göstermektedir. Derişimin artmasıyla, liflerin boncuklu görüntüsü önemli ölçüde azalmış ve boncukların şekli küreselden mil benzeri hal almıştır ve son olarak çapları artan homojen lifler daha yüksek viskozite direnci nedeniyle oluşmuştur. Polimer zincirinin yüksek karmaşıklığına bağlı olarak, Şekil 2.11.(d)'de gösterildiği gibi, boncuksuz homojen lifler üretilmiştir. Ayrıca, yüksek derişimdeki (kütlece



%30) liflerin çapı, düşük derişimde ki (kütlice %5) olandan daha büyük çapa sahiptir. Araştırmacılar, çözelti derişimi ile lif çapı arasında bir ilişki bulmaya çalışmış ve çözelti derişiminin artmasıyla lif çapının arttığı bir güç yasası ilişkisi bulmuşlardır (Deitzel ve ark., 2001).

### **İletkenlik**

Çözelti iletkenliği esas olarak polimer tipi, çözücü tipi ve tuz tarafından belirlenmektedir. Elektroğirme yönteminde polimer jetinin gerilmesi çözeltinin yük taşıma yeteneğine bağlıdır. Polimer jetinde fazla yük taşınırsa, çözeltinin iletkenliği artar (Ramakrishna, 2005). Çözeltinin elektrik iletkenliğinin artmasıyla birlikte, nanoliflerin çapında önemli bir azalma meydana gelir. Çözeltinin düşük iletkenliğine sahip olması jetin yetersiz uzamasına neden olur ve boncuk görüntüsü de gözlenebilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

### **Yüzey Gerilimi**

Elektroğirme yönteminde, polimer çözeltisi üzerindeki yükler çözeltinin yüzey gerilimini aşacak kadar yüksek olmalıdır. Çözelti jeti kaynağın ucundan toplayıcıya doğru ilerledikçe, çözelti gerilirken çözeltinin yüzey gerilimi çözeltinin damlacıklara ayrılmasına neden olabilmektedir (Wendorff ve ark., 2012). Genel olarak, bir çözeltinin yüksek yüzey gerilimi, jetlerin kararsızlığı ve püskürtülmüş damlacıkların oluşumu nedeniyle elektroğirme işlemini engellemektedir. Zeng ve arkadaşları (Zeng ve ark., 2003), polimer çözeltisi içerisine çeşitli yüzey aktif maddeler ekleyerek yüzey geriliminin PLA liflerinin yapısı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Deney sonucu, yüzey geriliminin azalmasına bağlı olarak lif boyutunun belirgin şekilde arttığını, nihayetinde yüksek homojenliğe sahip nanolifler üretildiğini göstermiştir. Damlacık, boncuk ve lif oluşumu, çözeltinin yüzey gerilimine bağlıdır ve eğirme çözeltisinin daha düşük bir yüzey gerilimi, elektroğirmenin daha düşük bir elektrik alanında meydana gelmesine yardımcı olur.

#### **2.3.3.2. İşlem Parametreleri**

##### **Uygulanan voltaj**

Elektroğirme işleminde çok önemli bir unsur, çözelteye voltaj uygulanmasıdır. Yüksek voltaj, çözelti üzerinde gerekli yükleri indükler ve dış elektrik alanı ile birlikte, çözeltideki elektrostatik itme kuvveti çözeltinin yüzey gerilimini aştığında

elektroeğirme işlemini başlatır. Genel olarak, 6 kV'dan yüksek hem negatif hem de pozitif voltajlar, iğnenin ucundaki çözelti düşüşünün jet başlatma sırasında Taylor koni şeklinde bozulmasına neden olabilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

### **Toplayıcı-düze mesafesi**

Elektrik alanı kuvvetinin yanı sıra uçuş süresi elektroeğirme işlemini ve sonuçta ortaya çıkan lifleri etkiler. Düze ile toplayıcı arasındaki mesafenin değiştirilmesi, hem uçuş süresini hem de elektrik alan kuvvetini doğrudan etkileyecektir. Lif oluşumu sırasında, yüklenen jetin, çözücülerin çoğunun buharlaşması için yeterli zamana izin vermesi gerekir. Toplayıcı-düze mesafesi küçük ise, jet, toplayıcı plakaya ulaşmadan önce daha kısa yol katedecek ve aynı zamanda elektrik alan gücü de artacaktır. Bu nedenle belki de çözücülerin buharlaşması için yeterli zaman olmayacaktır (Bhardwaj ve Kundu, 2010 ; Ding ve ark., 2010).

Diğer yandan, daha uzun mesafe, çözeltinin toplayıcıya ulaşmadan önce gerilmesi için daha uzun bir uçuş süresi olduğu anlamına gelir ve elde edilen elektrostatik alan dayanımındaki azalmaya bağlı olarak liflerin daha az gerilmesinde belirgin bir artış gözlenir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Li ve Xia, 2004).

### **Akış hızı**

Akış hızı, elektroeğirme için mevcut çözelti miktarı ile ilişkilidir. Akış hızı arttığında, lif çapı veya boncuk büyüklüğünde bir artış olur (Ramakrishna, 2005).

### **2.3.3.3. Ortam Parametreleri**

#### **Nem**

Elektroeğirmede ortamın nemi, işlem sırasında polimer çözeltisi üzerinde etkili olabilir. Yüksek nemde, elektroeğirme normal atmosferde gerçekleştirildiğinde, suyun lif yüzeyinde yoğunlaşması muhtemeldir. Sonuç olarak, bunun, uçucu çözücüler içinde çözünmüş polimerler ve özellikle de polimer morfolojisi üzerinde etkisi olabilir (Ramakrishna, 2005; Lin ve ark., 2012).

## **Sıcaklık**

Çözeltinin sıcaklığı hem buharlaşma hızını artırma hem de polimer çözeltisinin viskozitesini azaltma etkisine sahiptir, Böylece oda sıcaklığında polimer çözeltisinin kolayca elektrospun olmasını sağlar. Li ve arkadaşları (Li ve ark., 2006). Hyaluronik asitin (40°C) jel sıcaklığından daha yüksek olan yüksek elektroğirme sıcaklığını kullanmışlardır ve böylece homojen olarak hyaluronik asit kompozit nanolifleri başarıyla üretmişlerdir.

### **2.3.4. Elektroğirme Yönteminde Kullanılan Polimerler**

Elektroğirme için kullanılabilecek çok sayıda malzeme türü vardır ve uygulamalara bağlı olarak bireysel malzeme özellikleri dikkate alınmalıdır. Elektroğirme işlemi, istenen morfoloji ve özelliklere sahip elektroğirilmiş lifi verecek şekilde modifiye edilebilir. Şimdiye kadar, doğal polimer, sentetik polimer, seramik ve karbon dahil olmak üzere 200'den fazla tipte elektrospun nanolif üretilmiştir. Bu nedenle, özel uygulamalar için en uygun elektrospun lif seçmeden önce farklı malzeme gruplarını temel bir şekilde anlamak önemlidir.

#### **2.3.4.1. Sentetik Polimerler**

Sentetik polimerler genellikle daha geniş bir özellik yelpazesi ve uniformluk verecek şekilde uyarlanabilmelerinden dolayı doğal polimerlere göre birçok avantaj sunar. Ayrıca, sentetik polimerler daha ucuzdur. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan tipik sentetik polimerler, poliglikolik asit (PGA), polilaktik asit (PLA) ve polikaprolakton (PCL) gibi biyolojik olarak çözünebilir poliesterlerdir. Poliüretan, poli(vinil alkol), polietilenoksit (PEO), polidioksanon ve polifosfazen gibi biyolojik olarak parçalanabilen diğer polimer türevleri nanolif haline getirilmiştir (Liang, Hsiao ve Chu, 2007).

*Poliviniliden florür (PVDF):* PVDF yarı kristalin, yüksek saflıkta bir termoplastik floropolimerdir. Olağanüstü kimyasal direnç, yüksek mekanik dayanım ve piezoelektrik özellikler gösterir. Isıl kararlılık, kimyasal direnç ve membran oluşturma, işlenebilirlik gibi özellikler PVDF'yi biyomedikal membran uygulamalarında ve atık su arıtımında kullanım için avantaj sağlar (<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride->).

### 2.3.4.2. Doğal polimerler

Elektroçirime yöntemi, polisakkaritler (kitosan, hyaluronik asit ve selüloz), proteinler (jelatin, kolajen ve ipek fibrinojen) dahil olmak üzere farklı doğal biyopolimerler kullanılarak doku mühendisliği için dokumasız paspaslar üretmek için kullanılmıştır. Bu malzemelerin biyomedikal uygulamalar için avantajları ve dezavantajları vardır. Sentetik biyomalzemelerin aksine, bu doğal polimerler, hücrelerin bağlanması ve çoğalması için gerekli olan birçok bilgi sağlamaktadır (Agarwal, Wendorff ve Grenier, 2008).

Selüloz, bitkilerin lif duvarları içinde bulunan organik bir polisakkarittir. Bu doğal polimer, en önemli ve etkileyici biyopolimerdir. Selüloz, kompozitler, ağlar, döşemeler, kaplamalar, ambalajlar, kağıtlar, vb. dahil geniş bir uygulama alanında kullanılan suda ve en yaygın çözücülerde çözünmeyen bir polimerdir (Joshi ve Patel, 2012). Birçok selüloz molekülü, mekanik olarak güçlü ve enzimatik saldırılara karşı oldukça dirençli olan kristalimsi mikro lifler oluşturur (Kulkarni, Butte ve Rathod, 2012).

Jelatin hayvansal proteinlere dayalı bir polimerdir, kolajenin ısı denatürasyonu ile hazırlanan saf proteinli bir besin maddesidir. Şeffaf, kokusuz, kırılabilir ve tatsız granül, tabakalar, pullar veya toz gibi hafif sarı renkte ve ticari olarak katı, sıcak suda çözünür, gliserol ve asetik asit gibi organik çözücülerde çözünmez.

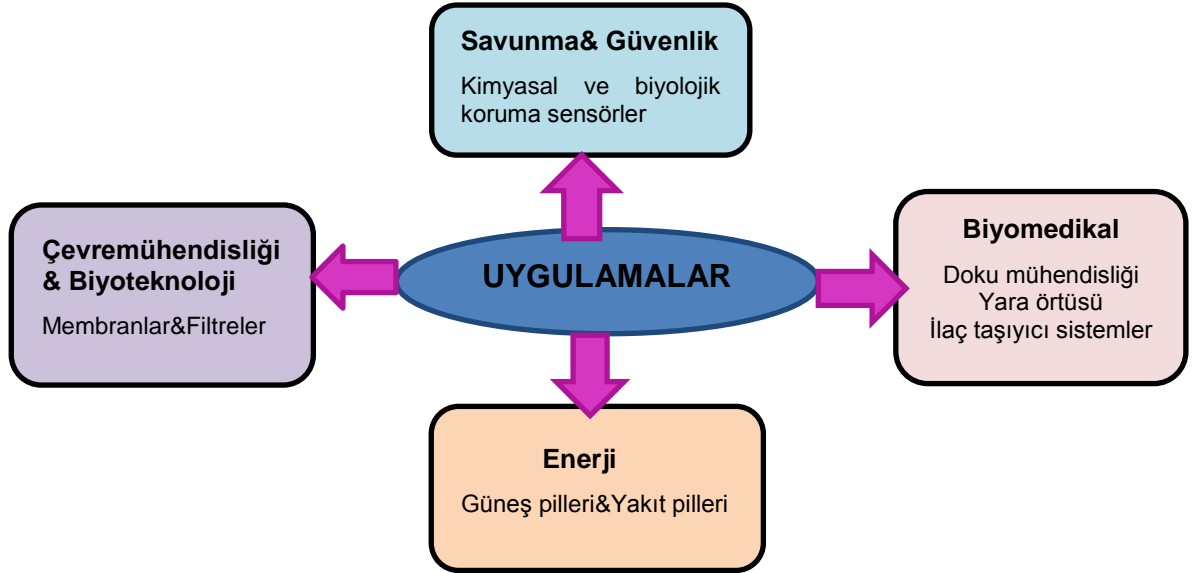
İpek, ipekböceklerinden ve örümceklerden elde edilen iyi tanımlanmış bir doğal lifdir ve binlerce yıldır tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Genel olarak, ipek proteinleri hidrofobik fibroin ve hidrofilik serisin olmak üzere iki türdür. İpek fibroin proteini, iyi biyouyumluluk, biyobozunurluk ve minimal enflamatuar reaksiyon ve mükemmel mekanik özellikler dahil olmak üzere ayırt edici biyolojik özelliklerden dolayı biyomedikal uygulamalar için umut vaat eden malzemelerden biri olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Ramakrishna, 2005).

**Seramikler**, kimyasal ve ısı kararlılıkları ve bunları oluşturan atomlar arasındaki iyonik ve kovalent bağların bir sonucu olarak ortaya çıkan yüksek mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramikler hem metalik hem de metalik olmayan elementlerden oluşan ve yaygın olarak oksit, nitrür ve karbür bileşikleri olarak anılan malzemelerdir. Son zamanlarda, yalnızca seramik malzemelerinde bilinen benzersiz özelliklerden

ötürü birçok gelişmiş malzeme endüstrisi için seramik lifler geliştirilmiştir. Oksidasyon ve korozyon direnci, yarı iletkenlik, duyarlılık, elektrik yükü depolaması, manyetik özellikler gibi özelliklere sahiptir (Esfahani, Jose, Ramakrishna, 2017).

### 2.3.5. Elektroeğirme ile Elde Edilen Nanoliflerin Kullanım Alanları

Yüksek verimde nanolif elde etmek için en etkili yöntem elektroeğirme yöntemidir. Nanolifler, geniş yüzey alanı / hacim oranına sahip olmaları nedeniyle yüksek gözenekliliğin istenildiği çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir (Ramakrishna ve ark., 2006). Şekil 2.12'de elektroeğirilmiş liflerin uygulama alanları görülmektedir.



Şekil 2.12. Elektroeğirilmiş liflerin uygulamaları (Ramakrishna ve ark., 2006).

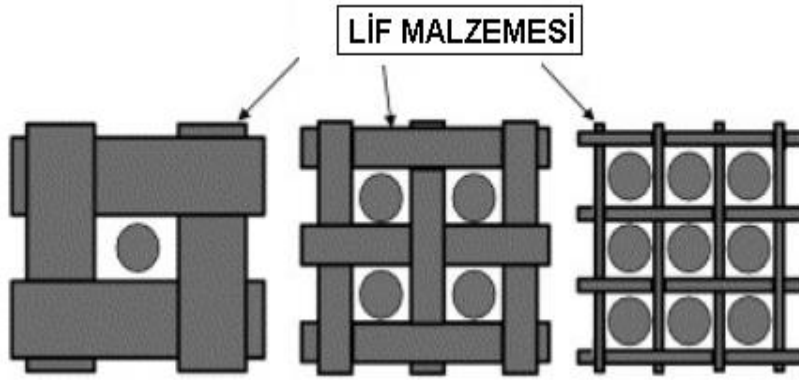
#### 2.3.5.1. Kompozit Uygulamaları

Nanoliflerin en önemli özelliklerinden biri, kompozit uygulamalarında takviye olarak kullanılmasıdır. Bu takviyeler ile kompozit malzemeler monolitik malzemeler ile elde edilemeyen yüksek elastiklik modülü ve dayanım/ağırlık oranları gibi üstün yapısal özellikler sağlamaktadır. Nanolifler aynı malzemelerin mikro liflerinden daha iyi mekanik özelliklere sahiptir ve bu nedenle nanokompozitlerin üstün yapısal özelliklerini arttırmaktadır. Nanolif takviyeli kompozitler, geleneksel (mikrolif) kompozitlerde olmayan bazı ilave değerlere sahip olmaktadır. Örneğin, lif ve matris arasındaki kırılma indislerinde bir fark

varsa, sonuçta ortaya çıkan bileşik, ışık saçılması nedeniyle saydam olmayabilir (Huang ve ark., 2003).

### 2.3.5.2. Filtrasyon Uygulamaları

Filtre ortamı için kullanılan lifli malzemeler yüksek filtrasyon verimliliği ve düşük hava direnci avantajları sağlamaktadır. Filtrasyon inceliği, filtre etkinliği ile yakından ilgilidir. Genel olarak, polimerik nanolifler çok yüksek yüzey alanı / hacim oranı ve yüksek yüzey uyumu ile sonuçlandığından, 0,5  $\mu\text{m}$ 'den küçük parçacıklar elektroğrılmış nanolif yapıları filtrelerde kolayca tutulabilmektedir ve böylece filtrasyon etkinliği artmaktadır (Qin ve Wang, 2006). Şekil 2.13'de görüldüğü gibi bir filtrenin verimliliği, lif çapındaki azalma ile artmaktadır.



**Şekil 2.13.** Filtre verimliliğinin lif malzemelerinin çapı ile ilişkisi (Huang ve ark., 2003).

### 2.3.5.3. Biyomedikal Uygulamalar

Biyolojik açıdan bakıldığında, hemen hemen tüm insan doku ve organları nanolifli formlarda veya yapılarda bulunmaktadır. Kemik, dentin, kollajen, kıkırdak ve cilt örnek olarak verilebilir. Hepsi nanometre ölçeğinde lifli yapılardır. Bu nedenle nanoliflerdeki güncel araştırmalar, biyomühendislik konusuna odaklanmıştır.

## Tıbbi Protezler

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen polimer nanolifler, kan damarı gibi yumuşak doku protezi uygulaması için önerilmektedir. Yine, elektroeğrilmiş biyouyumlu polimer nanolifleri, insan vücuduna yerleştirilmek üzere tasarlanan sert bir doku protezi cihazına ince gözenekli bir film olarak da yerleştirilmektedir. Fibröz yapıya sahip olan bu kaplama filmi, protez cihazı ve dokular arasında bir ara faz görevi görmektedir ve doku / cihaz ara fazındaki sertlik uyumsuzluğunu etkili bir şekilde azaltması ve böylece implantasyondan sonra cihazın arızalanmasını önler.

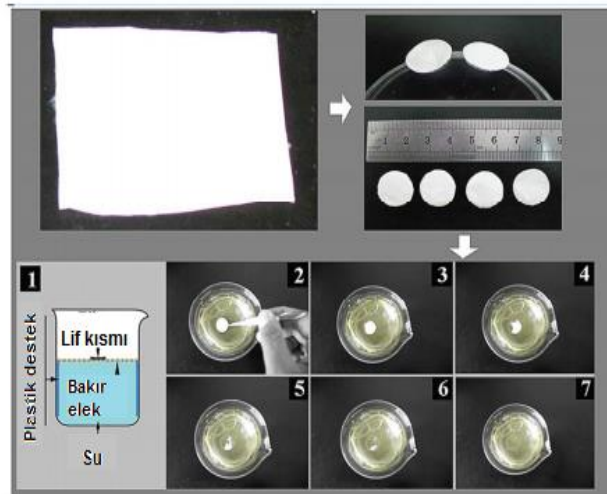
## İlaç Salımı

Polimer nanolifler ile ilaç salımı, parçacıkların çözünme hızının artırılması ile, hem ilacın hem de gerek duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının artırılması temeline dayanır.

Nanolif malzemelerdeki ilaçlar farklı formlarda bulunabilirler:

- İlaç, nanolif şeklinde olan taşıyıcının yüzeyine tutturulmuş parçacıklar olarak,
- Hem ilaç hem de taşıyıcı nanolif formunda,
- Her iki bileşeni içeren lif ile birleştirilmiş ilaç ve taşıyıcı malzemelerin karışımı şeklinde,

Taşıyıcı malzemeler, ilaç parçacıklarının hapsedildiği tüp formunda elektroeğrilir (Huang ve ark., 2003). Şekil 2.14’de elektroeğirme yöntemi ile elde edilen hızlı çözünen ilaç salım membranı görülmektedir.



**Şekil 2.14.** Hızlı çözünen ilaç salım membranı (Yu ve ark., 2009).

## Yara Örtüsü Uygulamaları

Polimer nanolifleri, yara ve yanıkların tedavisi için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bazı benzersiz özelliklere sahip hemostatik (kanamayı durdurucu) malzemeler için tasarlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin lifleri, elektrik alanın yardımıyla cildin yaralı yerine doğrudan püskürtülür ve yara yüzeyinde normal cilt büyümesinin oluşumunu teşvik ederek yara oluşumunu ortadan kaldırarak yaraların iyileşmesine izin verebilen lifli bir örtü oluşur (Huang ve ark., 2003). Şekil 2.15'de nanoliflerin yara örtüsü olarak uygulandığı görülmektedir.

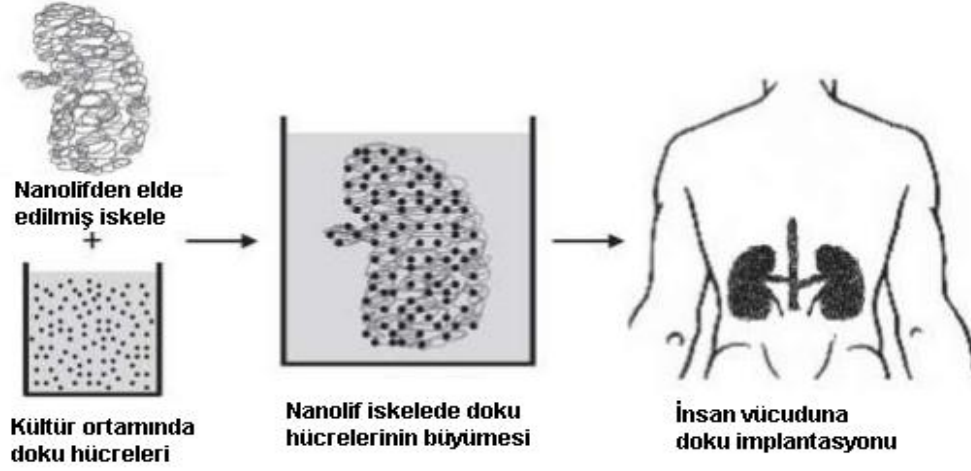


**Şekil 2.15.** Yara örtüsü için nanoliflerin uygulanması (Huang ve ark., 2003).

## Doku Mühendisliği

Elektroçirami yöntemi, biyomedikal uygulamalar için doğal polimerler ve biyoyumlu veya biyobozunur sentetik polimerleri işlemek için en uygun yöntemdir. Hemen hemen tüm doku ve organlar nanolifli formlarda veya yapılarda bulunur. Bu nedenle, elektroçirami yöntemiyle elde edilen nanolifler bu alanda ümit verici uygulamalara sahiptir. Doku mühendisliğinin amacı, temel bir prensiple, belirli bir doku veya organın işlevini tamir etmek, değiştirmek, sürdürmek veya arttırmaktır. Şekil 2.16'da nanoliflerin doku iskelesi ve insan vücuduna implantasyonu görülmektedir.





Şekil 2.16. Nanolif doku iskelesinin elektroğirme yöntemi ile elde edilmesi (Fang ve ark., 2011).

Doğal hücre dışı matrisin yapısını ve biyolojik fonksiyonlarını taklit eden yapı iskelelerinin tasarımı, doku mühendisliğinde önemli bir zorluktur (Huang ve ark., 2003). Elektroğirme yöntemi sayesinde yapı iskelelerinin doku mühendisliği uygulamaları için hazırlanmasında malzeme zenginliği vardır ve bunlar doğal ve sentetik polimer sınıfında olabilir. Doğal polimerler, örneğin kollajen, aljinat, ipek proteini, hyaluronik asitten hazırlanan elektroğirilmiş lifli iskeleler, fibrinojen, kitosan, nişasta çoğunlukla tercih edilmektedir. Sentetik polimerler arasında, polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) ve bunların kopolimerleri, biyoyumlulukları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen iskeleler, biyolojik olarak fonksiyonel doku veya doğal hücre dışı matrisin (ECM) yenilenmesinden önce hücrelerin yapışması, göçü, çoğalma ve farklılaşma için geçici şablonlar olarak kullanılmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

#### 2.3.5.4. Savunma Uygulamaları (Koruyucu Giysiler)

Askeri alanda koruyucu giysilerin öncelikle, askerlerin aşırı hava koşulları, balistik ve nükleer, biyolojik ve kimyasal (NBC) savaşlara karşı hayatta kalma, sürdürülebilirlik ve mücadele etkinliklerini en üst düzeye çıkarmaya yardımcı olması beklenmektedir (Gibson, Schreuder-Gibson, ve Pentheny, 1998).

Savaş sırasında, kimyasal savaş ajanlarına ve hardal gazı emilimini önleyen soluma aparatlarına karşı özel fonksiyonlara sahip koruyucu giysiler, terör saldırıları sırasında çatışmalarda ve sivil popülasyonlarda savaşanlar için özel önem kazanmaktadır.

Polimer nanolifler, hafifliği, yüksek yüzey alanı ve nefes alabilen (gözenekli) yapıları nedeniyle bu amaç için mükemmel membran malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Nanoliflerin savaş ajanlarına karşı yüksek duyarlılığı, onları ppb derişim seviyelerinde kimyasal ve biyolojik toksinler için arayüzler olarak algılayan mükemmel adaylardır.

### **2.3.5.5 Elektriksel ve Optik Uygulamalar**

İletken nanoliflerin, sensörler ve aktüatörler (işleticiler) gibi küçük elektronik cihazların veya makinelerin imalâtında kullanılması beklenmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı, elektrodun yüzey alanıyla orantılıdır. Bu nedenle iletken nanolif membranlar, yüksek performanslı pillerin geliştirilmesinde gözenekli elektrot olarak kullanım için de oldukça uygundur (Norris ve ark., 2000). İletken (elektrik, iyonik ve fotoelektrik açıdan) membranlar ayrıca elektrostatik yayılma, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme, fotovoltaik cihaz vb. uygulama alanları için potansiyele sahiptir (Senecal ve ark., 2001).

## **2.4. Membran Prosesler**

### **2.4.1. Membran Teknolojisi**

Membran, bazı bileşenlerin fiziksel veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak bir karışımdan geçmesine izin veren bir bariyer olarak tanımlanabilir.

- Suyun tuzdan arındırılması ve saflaştırılması,
- Tuzlu su arıtımında
- Atık su arıtımında
- Yiyecek ve içecek sektöründe
- Bakteri/ virüs ayırmada
- İlaçların ve gıda ürünlerinin ayrılması, yoğunlaştırılması ve saflaştırılması için veya tıbbi ve farmasötik uygulamalarında geçerlidir (Saleh ve Gupta, 2016).

Birçok uygulamada membran prosesleri geleneksel su arıtma teknikleri ile rekabet etmektedir. Geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında, membran prosesleri genellikle enerji verimlidir, kullanımı daha kolaydır ve daha kaliteli bir ürün vermektedir.

Membran prosesleri, yüksek enerji verimliliği, basit kullanım, kolay yukarı ve aşağı ölçeklendirme gibi özelliklere ek olarak, ürünlerin herhangi bir değişim veya bozulmasını önleyerek ortam sıcaklığında çalışma avantajını sağlamaktadır. Su tuzunun giderilmesinde ters ozmoz veya elektrodializ kullanılabilir. Su kalitesi, enerji maliyeti ve tuzdan arındırma tesisinin gerekli kapasitesi dahil olmak üzere yerel koşullara bağlı olarak, elektrodializ veya ters ozmoz daha verimli bir işlem olabilir. Yüzey suyu arıtımı ve atık su arıtımı membran prosesleri için mikro ve ultrafiltrasyon verimli proseslerdir. Bu uygulamalarda, membran işlemleri genellikle daha maliyetlidir, ancak genellikle daha iyi bir ürün suyu kalitesi sağlar. Membran proseslerinin bir dezavantajı, birçok uygulamada, özellikle kimya ve petrokimya endüstrisinde, uzun vadeli güvenilirliklerinin henüz kanıtlanmamış olmasıdır. Ayrıca, membran süreçleri bazen duyarlılıklarından dolayı aşırı ön işlem gerektirmektedir. Bundan başka, membranlar mekanik olarak çok sağlam değildir ve işletim prosedüründeki bir arıza nedeniyle tahrip olabilmektedir. Son yıllarda, özellikle de ters ozmoz, deniz suyu tuzunun giderilmesinde, sadece önemli ölçüde daha iyi bir genel performansa sahip değil aynı zamanda kimyasal ve ısıl kararlılık ve operasyonel hatalara karşı daha az hassastır. Daha iyi performans gösteren membranların geliştirilmesinde de önemli ilerleme kaydedilmiştir. (Strathmann, Giorno ve Drioli, 2006).

#### **2.4.2. Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi**

Membran proseslerinin büyük ölçüde teknik kullanımı kırk yıl önce başlamıştır ve sentetik membranlar oldukça yeni bir gelişmedir. Membran proseslerinin ilk kaydedilen çalışması, Nollet'in bir tarafta su ortamı, diğer tarafta su-etanol karışımı bulunurken aradaki malzemenin tercihen etanolü geçirdiğini keşfettiği 18. yüzyılın ortalarına dayanmaktadır (Nollet, 1752). Nollet muhtemelen yarı geçirgen bir membran ve ozmotik basınç arasındaki ilişkiyi ilk keşfeden kişi olmuştur. Yarı geçirgen membranlarda kütle taşınımı ile ilgili daha sistematik

çalışmalar, gazların farklı ortamlardan difüzyonunu inceleyen ve kauçuğun farklı gazlara farklı geçirgenlik gösterdiğini keşfeden Graham tarafından yapılmıştır.

Membran geçirgenliği üzerine yapılan ilk çalışmaların çoğu, hayvan mesaneleri veya kauçuk gibi doğal malzemelerle gerçekleştirilmiştir. Traube 1867'de ince gözenekli bir porselen tabakasında bakır-demir siyanür kullanarak yarı geçirgen bir membranı üretmiştir. (Traube, 1867). Bu tip membran Pfeffer tarafından ozmotik basınç üzerine yaptığı temel çalışmalarda kullanılmıştır. Teorik muamele ve ozmotik olayların yorumlanması ve membranlar aracılığıyla kütle taşınımının çoğu, sıvılardaki difüzyonu derişim değişimlerinin bir fonksiyonu olarak yorumlayan Fick'in ve ozmotik basınç için termodinamik bir açıklama yapan van't Hoff'un çalışmalarına dayanmaktadır. Kısa bir süre sonra Nernst ve Planck, derişim veya elektriksel potansiyel değişimi sürücü kuvveti altındaki elektrolitler için akı denklemini ortaya koymuştur (Strathmann ve ark., 2011).

Yirminci yüzyılın başlarında membran bilimi ve teknolojisi yeni bir döneme girmiştir. Bechhold, derişik asetik asitte hazırlanan nitroselüloz çözeltisini filtre kağıdına emdirerek ilk sentetik membranı hazırlamıştır (Bechhold, 1908). Aynı dönem içerisinde de Zsigmondy çalışmalarında nitroselüloz membranlar kullanarak katkı sağlamıştır (Zsigmondy ve Bachmann, 1918).

Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilen asimetrik yapıli membran, yüzeyde yoğun tabaka ile membran seçiciliği ve akısını belirlerken oldukça gözenekli iç yapı ise mekanik dayanım sağlamaktadır. Asimetrik selüloz asetat membranlarının hazırlanması, homojen polimer çözeltisinin iki fazlı bir sisteme dönüştürülmesiyle üretilmiştir (Strathmann ve ark., 1975). Yakın zamanda, poliamitler, poliakrilonitril, polisülfon, polietilen vb. gibi diğer sentetik polimerler kullanılmıştır. Bu polimerler genellikle selüloz esterlerden daha iyi mekanik, kimyasal ve ısı kararlılık göstermiştir.

Ters ozmoz membranları olarak, esasen spiral sargılı modüller kullanılmıştır. İçi boş lif membran modülleri gaz ayırma ve pervaporasyonda kullanılmaya başlanmıştır. Verimli membranların geliştirilmesinden kısa bir süre sonra, modüller adı verilen uygun membranlar tasarlanmıştır. Bu tür modüllerin tasarımı

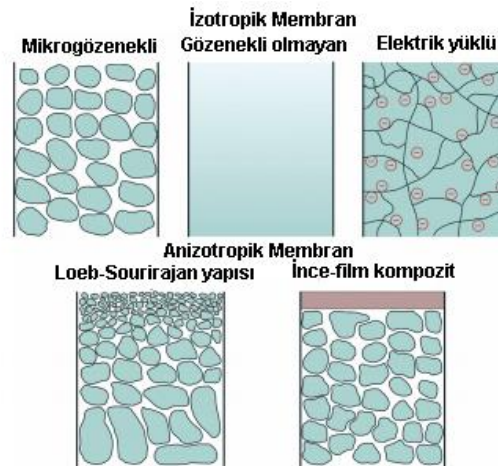
için kriterler arasında yüksek membran istifleme yoğunluğu, güvenilirlik, membran veya modülün değiştirilme kolaylığı, derişim polarizasyonunun kontrolü ve düşük maliyet şartlarının olması beklenmektedir (Lonsdale, 1982).

Ancak şimdiye kadar çok az sayıda büyük ticari tesis inşa edilmiştir. Son yıllarda geliştirilen teknik ve ticari öneme sahip olan membranların diğer uygulamaları, kontrollü ilaç salımı, enerjinin yakıt pillerinde depolanması ve dönüştürülmesini içermektedir. Bununla birlikte, günümüzde ticari olarak en önemli membran uygulaması, ters ozmoz ile suyun tuzdan arındırılması, hemodiyaliz ve hemofiltrasyondur.

### 2.4.3. Membranların Sınıflandırılması

#### 2.4.3.1. Morfolojisine göre Sınıflandırma

Membranlar morfolojilerine göre simetrik ve asimetric (anizotropik) olarak ayrılabilir ve membran yapısı aktif olarak ayırma mekanizmasını, dolayısıyla uygulamayı belirler. Şekil 2.17'de çeşitli membran sınıfları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırma.

İzotropik membranlar kimyasal olarak homojenlik gösterirken, anizotropik membranlar hem kimyasal hem de yapısal olarak heterojenlik gösterirler (Lee, Elam ve Darling, 2016).

Simetrik membranlar, tüm membran kalınlığı boyunca muhteşem yapıya sahip (muntazam gözenek büyüklüğü veya gözeneksiz) membranları belirtmektedir

(Basile ve Gallucci, 2010). Simetrik membranlar günümüzde ağırlıklı olarak diyaliz, elektrodializde kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyonda ise daha az kullanılmaktadır (Strathmann, 2012). Simetrik membranların kalınlığı genellikle 30 ile 500 µm arasındadır. Kütle transferinin toplam direnci, membranların toplam kalınlığına dayanır. Bu nedenle, membran kalınlığındaki bir azalma, geçirgenlik oranının artmasına neden olur.

Asimetrik membranlar, son derece gözenekli bir yapıya sahiptir. 100–300 µm kalınlığında bir yapı üzerinde 0,1–5 µm kalınlığında “membran ” katmanından oluşur (Strathmann, 2012). Asimetrik membranlar temel olarak ters ozmoz, ultrafiltrasyon, gaz ayırıştırma ve bazen mikrofiltrasyon gibi basınçla çalışan membran proseslerinde kullanılmaktadır.

İnce film kompozit membranlar, daha kalın bir mikro gözenekli desteğin yüzeyinde oluşturulan, ince, çapraz bağlanmış, yoğun bir film tabakasından oluşur. Yoğun polimer tabaka son derece incedir ve zarın geçirgenliği ve seçiciliğinden sorumludur. Arayüzeyle kompozit membranlar ters ozmoz ve nanofiltrasyonda yaygın olarak kullanılır. Sıvı membranlar giderek daha önemli hale gelmiştir ve metal iyonları gibi bileşenlerin membran arayüzü boyunca nispeten daha yüksek bir oranda seçici bir şekilde taşınması için taşıyıcı ile kolaylaştırılmış bir taşıma işlemi yeteneği vardır. Sıvı membranlar, ağır metal iyonlarının ve organik çözücülerin endüstriyel atıklardan seçici olarak uzaklaştırılması için pilot tesis ölçekli kullanılır.

#### **2.4.3.2. Malzemesine göre Sınıflandırma**

Verimli membranların tasarımı için aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

- Membran malzemesi seçimi,
- Yüksek su akısı,
- Yüksek çözünmezlik,
- Modül konfigürasyonu,
- Mekanik, kimyasal, ısı kararlılık
- Büyük ölçekte işlenebilirliği içeren sistem tasarımı ve
- Çalışma koşulları ve maliyet etkinliği.

Bir membranın verimliliği esas olarak gözeneklerinin yapısı ve malzemenin fiziksel / kimyasal özellikleri tarafından belirlenir. En yaygın şekilde kullanılan ticari nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membran malzemeleri (**Poliviniliden florür**, polisülfon, poliakrilonitril, polivinil klorür vb. gibi) sentetik polimerlerdir (Lee, Elam ve Darling, 2015).

Genel olarak, temelde üç farklı membran malzeme sınıfı vardır. Organik (polimerik), inorganik (seramik) malzemeler ve biyolojik malzemeler. Organik malzemeler selüloz esaslıdır veya modifiye organik polimerlerden oluşur. Buna karşılık, seramik ve metaller gibi inorganik malzemeler, endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır ancak atık su arıtımında genellikle maliyetlidir.

### **İnorganik Membranlar**

İnorganik membranlar, polimerik membranlara kıyasla mükemmel ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptir ve organik malzemenin hidrofilik yapısından dolayı daha yüksek kirlilik giderici özellik taşır. (Al-Shaeli ve Ladewig, 2017). Son zamanlarda geliştirilen inorganik malzemeler tipik olarak nanokristal formdadır ve bu membranlar, iki veya daha fazla malzeme içeren (örneğin,  $TiO_2-SiO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$  ve  $Al_2O_3-SiC$ ) ve çeşitli nanoparçacık kompozitlerden (örneğin,  $Ag-TiO_2$ ,  $Zn-CeO_2$  ve zeolitler) oluşmaktadır (Lee, Elam ve Darling, 2015).

İnorganik membranlar; metalik membranlar, seramik membranlar, cam membranlar, karbon membranlar olmak üzere genellikle dört gruba ayrılmaktadır. Metalik membranlar genellikle metal tozlarının sinterlenmesiyle (örneğin, paslanmaz çelik, molibden veya tungsten) elde edilebilir. Bu membranlar, hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için ve saf hidrojen üretmek için membran reaktör alanında kullanılmaktadır. Bu membranların hem avantajları hem de dezavantajları vardır. Avantajları kayda değer mekanik dayanım ve daha yüksek geçirgen akıdır. Metalik membranların dezavantajları:

- Doğada düşük palladyum mevcudiyeti,
- İnce metal membranlar için önemli ölçüde daha fazla olan yüzey zehirlenmesi nedeniyle yüksek maliyetli, çok pahalı olmasıdır (Al-Shaeli ve Ladewig, 2014).

Seramik membranlar durumunda,  $TiO_2$  ve  $TiO_2$  içeren kompozitler gibi malzemeler, çok işlevselliikleri ve yeraltı suyunun ve atık suların iyileştirilmesi de dahil olmak üzere geniş uygulamaları nedeniyle aktif olarak çalışılmıştır.  $TiO_2$  kompozit malzemesi organik/biyolojik türlerin, organik türlerin / mikroorganizmaların / kirleticilerin, fotolizin ve süperhidrofilikliğin ayrışması için bir yetenek sunar. Ayrıca,  $TiO_2$  hazır, toksik olmayan ve ucuz bir malzemedir. Seramik membranlar, organik membranlara göre daha yüksek kimyasal, ısı ve mekanik kararlılığa sahip oldukları için ayırma teknolojisinde büyük öneme sahiptir (Lee, Elam ve Darling, 2015). Bu kararlılık, seramik UF veya MF membranlarını (gıda, biyoteknoloji ve ilaç gibi uygulamalarda) farklı endüstri alanlarında uygun hale getirmektedir (Al-Shaeli ve Ladewig, 2017).

Cam membranlar, seramik membranlar olarak kabul edilebilmektedir. Seramik membranlarla ilgili konular, yüksek sıcaklıkta çalışan modüllerde membranların uygun şekilde sızdırmaz hale getirilmesinde karşılaşılan zorluklar, membranların sıcaklık değişimine aşırı derecede hassas olmaları, membranların çatlamasına ve kimyasal kararsızlıklara neden olmalarıdır (Basile ve Gallucci, 2010).

Membran teknolojisinde son zamanlarda kabul edilen bir başka karbon temelli nano malzeme de karbon nanotüpleridir (CNT). Biyolojik safsızlıkların (örneğin bakteriyel patojenler ve virüslerin) uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. CNT temelli membranlar maliyet etkinliği, sağlamlık ve biyo kirlenmenin azaltılmasında etkindir (Lee, Elam ve Darling, 2015).

Grafen temelli malzemeler, alandaki en yeni malzeme gelişmelerinden biridir. Grafen oksit (GO) bu malzeme sınıfı içinde en yaygın olanıdır. GO nano yapılar, oksijen içeren fonksiyonel grupların (örneğin hidroksil, karboksil, karbonil ve epoksi grupları) varlığından dolayı hidrofiliktir. İki boyutlu GO tabakaları mekanik kararlılığı, ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler ve iyi tanımlanmış nanometre ölçekli gözenekleri sayesinde özellikle NF ve tuzdan arındırma için su filtrasyon uygulamaları için umut vericidir.



## **Polimerik Membranlar**

Neredeyse bugüne kadar araştırılan tüm organik membranlar polimerik malzemelerden yapılmaktadır. Membranların çoğu polimerik malzemelerden yapıldığından dolayı, organik membranlar inorganik membranlara göre daha fazla dikkat çekmektedir. Genellikle, polimer malzemeleri çok çeşitli yapılar ve özellikler sunmaktadır. Selüloz asetat (CA) ve selüloz nitratlar, polisülfon (PSU), polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), **poliviniliden florür (PVDF)**, polipropilen (PP), polivinilalkol (PVA), politetrafloroetilen (PTFE) ve poliimid (PI) en yaygın kullanılan organik membran malzemeleridir.

Polimerik membranların çoğunun temel dezavantajı, **hidrofobik** özellikte olmalarıdır. Bu nedenle yüksek kirlenme eğilimine neden olmaktadır. Bu durumda genellikle daha yüksek işletme maliyeti, daha kısa ömür, yeniden ulaşılamayan ayırma performansı ve daha küçük uygulama aralığına yol açmaktadır. Yukarıda belirtilen hiçbir polimerik membran malzemesi aynı anda kimyasal / ısı kararlılık, oksidasyon / pH direnci ve mekanik dayanım göstermez. Bu nedenle, geçirgenlik akısını, kirlilik direncini, işletme basıncı kararlılığını ve membran ömrünü arttırmaya yönelik önemli çabalar gösterilmiştir. Örneğin, polimerik membranları hidrofilik hale getirecek **yüzey modifikasyonu** yapılmıştır. Genel olarak, membranın hidrofiliğinin artırılmasının kirlenmeyi azaltabileceği kabul edilmektedir (Lee, Elam ve Darling, 2015).

Polimer membranlar, yüksek sıcaklıklara ve güçlü asitlere inorganik veya metalik membranlardan daha az dirençli olsalar da, atık su arıtma uygulamalarında hala en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu, temel olarak kolay hazırlık, düşük maliyet, yağ ve parçacıkları uzaklaştırmak için yüksek verimlilik, düşük enerji gereksinimi, membran konfigürasyonunda esneklik ve ayrıca nispeten düşük çalışma sıcaklığı nedeniyledir (Peinemann ve Nunes, 2010).

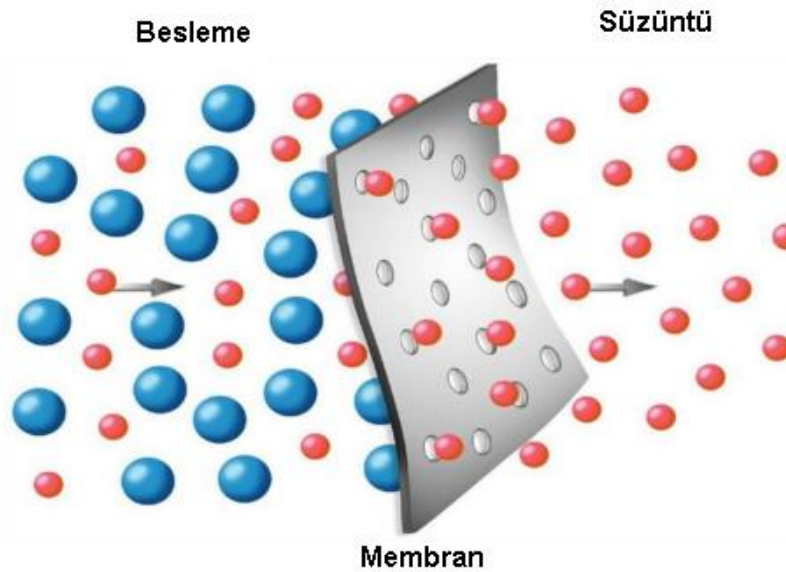
## **Kompozit membranlar**

Kompozit membranlara genellikle ince film kompozit (TFC) adı verilmektedir. TFC membranları son yıllarda acı ve deniz suyunun tuzunun giderilmesi, atık su ıslahı,

kimyasal ve biyolojik ürünlerin ayrıştırılması ve saflaştırılmasında büyük ilgi görmüştür (Buch ve ark., 2008). TFC membranları, en az iki katmandan oluşur (farklı polimerik malzemeler), çok seçici bir membran malzemesi, genellikle bir ultrafiltrasyon membranı olan, az çok gözenekli bir destek katmanı (alt katman) üzerinde oluşturulan yoğun bir ultra ince katman olarak biriktirilir (Wu, 2012). TFC membranlarının avantajı, her bir tabakaya (yani üst seçici tabaka ve alt gözenekli alt tabaka) özel, mükemmel sıkıştırma direnci ve mekanik dayanıklılık sunarken istenen seçiciliği ve geçirgenliği elde etmek için tamamen kontrol ve optimize edilmiştir (Wu, 2012).

#### 2.4.3.3. Ayırma Prosesine göre Sınıflandırma

Ayırma prosesinde bir membran, besleme ve süzüntü faz akımları arasına yerleştirilir. Şekil 2.18'de membran filtrasyonunun temel prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Ayırma prosesinin kullandığı en önemli özellik, çözünen bazı bileşenlerin membrandan serbestçe geçmesine izin verirken, diğer bileşenlerin geçmesine izin vermez. Bir besleme fazı bir çözünen ve bir çözücü içeren giriş akımıdır. Süzüntü fazı membran yüzeyinden geçen fazdır. Konsantrasyon ise membran tarafından tutulan akımdır. (Schaefer, Fane ve Wait, 2004). Membran seçici bir bariyer gibi davranır ve **basınç, sıcaklık, pH** ve ayırma işlemleri gibi parametrelere bağlıdır. Her tür zar, özelliklerine bağlı olarak özel bir uygulamaya sahip olacaktır. İyi bir membran, iyi akı ile yüksek seçicilik verebilmelidir.



**Şekil 2.18.** Membran filtrasyonunun temel prensibinin şematik gösterimi.

Basınçla çalışan bir membran, ayırma için seçici bir bariyerdir. Seçiciliği ve geçirgenliği, gözenek özelliklerine (gözenek büyüklüğü, gözenek boyut dağılımı ve gözeneklilik) kuvvetle bağlıdır. Bu nedenle, membran gözenek yapısı, membran performansını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Gözenek yapısına bağlı olarak, basınçla çalışan membranlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NO), ters ozmoz (RO) membranlar olarak sınıflandırılabilir. Diğer önemli membran özellikleri, membran hidrofilitasını, yüzey yükünü, pürüzlülüğü vb. içerir.

Membranlar, prosesdeki sürücü kuvvete bağlı olarak sınıflandırılabilir. Bazı membranlar, diyaliz gibi derişim gradyanına bağlı olarak işletilmektedir. Ayrıca elektrodializ, membran destilasyonu gibi sıcaklık gradyanına ve nanofiltrasyon olarak basınç gradyanı ve elektrik potansiyeli gradyanına bağlı olarak da işletilmektedir.

**Çizelge 2.3.** Sürücü kuvvete göre membran proseslerin sınıflandırılması (Mulder, 1996).

| <b>Basınç Farkı</b>  | <b>Derişim Farkı</b> | <b>Sıcaklık Farkı</b> | <b>Elektriksel Potansiyel Farkı</b> |
|----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Mikrofiltrasyon (MF) | Gaz ayırımı          | Membran damıtma       | Elektrodializ                       |
| Ultrafiltrasyon (UF) | Pervaporasyon        |                       |                                     |
| Nanofiltrasyon (NF)  | Sıvı membranlar      |                       |                                     |
| Ters Ozmoz (TO)      | Diyaliz              |                       |                                     |

Membranın yapısı ve malzemesi, uygulama alanını belirlemede önemlidir.

**Çizelge 2.4.** Basınçla çalışan membranların tipik özellikleri (Mulder, 1996).

| ÖZELLİK  | MF  | UF  | NF  | TO  |
|--|---|---|---|---|
| Gözenek boyutu (nm)  | 50 - 10000  | 1 – 100                                     | 2   | <2  |
| Su geçirgenliği (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ) | >500  | 20 - 500                                    | 5 – 50  | 0,5 - 10                                    |
| İşlem basıncı (bar)  | 0.1 - 2.0   | 1.0 - 5.0                                   | 5.0 – 20  | 10 - 100                                    |
| MWCO (Da)  | Uygulanamaz                                       | 1000 - 300000                               | >100  | >10   |
| Sudaki hedeflenen kirlenmeler  | Bakteri, algler, askıda katı maddeler, bulanıklık | Bakteri, virüs, kolloitler, makromoleküller | Doğal organik madde, küçük organik moleküller                 | Küçük moleküller, çözülmüş iyonlar          |
| Membran malzemeleri  | Polimerik, inorganik                              | Polimerik, birkaç inorganik                 | İnce film kompozit poliamit, selüloz asetat, diğer malzemeler | İnce film kompozit poliamit, selüloz asetat |

#### 2.4.4. Membran Proseslerin Türleri

Membran, sürücü bir kuvvet uygulandığında maddeleri ayıran ince bir yarı geçirgen malzeme tabakasıdır. Membran prosesleri, suya renk, tat ve koku verebilen ve dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmak için dezenfektanlarla reaksiyona girebilen bakteri, mikroorganizmalar, partiküller ve doğal organik malzemenin uzaklaştırılması için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Burada tartışılan membran işlemleri Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (TO)' dur.

##### 2.4.4.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, yaklaşık 0.03 ilâ 10 mikron (1 mikron = 10<sup>-6</sup> m) gözenek boyutuna, 1000.000 daltondan daha büyük bir molekül ağırlığı ayırma sınırına (MWCO) sahip maddeleri gidermek için kullanılır. Yaklaşık 100 ila 400 kPa'lık (15 ila 60 psi) su işletme basıncında MF ile ayrılan malzemeler arasında kum, kil, algler ve bazı bakteriyel maddeler bulunur.

Teknoloji için başka bir uygulama, kirlenme potansiyelini azaltmak için doğal sentetik organik maddenin uzaklaştırılmasıdır. MF az miktarda veya hiç organik madde ayırmaz. Ön işlem uygulandığında, organik malzeme daha fazla uzaklaştırılabilir. MF, kirlenme potansiyelini azaltmak için TO veya NF'ye ön işlem olarak kullanılabilir. Hem TO hem de NF geleneksel olarak yeraltı suyunun sertliğini gidermek için kullanılmıştır

#### **2.4.4.2. Ters Ozmoz**

Ters osmoz (TO), tuzları ve küçük molekülleri, 1 kDa veya daha düşük molekül ağırlığı ayırma sınırına (MWCO) sahip membranlar kullanarak nispeten yüksek basınçlarda düşük molekül ağırlıklı çözeltilerden (tipik olarak 100 daltondan az) ayırır. TO membranları normal olarak sodyum klorür tutmaları ile karakterize edilirken ultrafiltrasyon membranları, tutulan çözeltilerin molekül ağırlığı ile karakterize edilir. Millipore su arıtma sistemleri, hem ters ozmoz membranları hem de ultrafiltrasyon membranları kullanır (Munir, 2006).

#### **2.4.4.3. Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon (NF) membran uygulamasının tüm alanlarda gelişimi son yıllarda çok hızlıdır. Bu membran, 1980'lerin sonunda filtrasyon işleminde kullanılmıştır. NF'nin özellikleri 1-5 nm gözenek büyüklüğü ve 7-30 bar işletme basıncı ile düşük molekül ağırlıklı çözünen maddeleri ayırmak için kullanılır. Basınçla çalışan nanofiltrasyon, gelecekteki atık arıtımı için çok umut verici bir membran uygulamasıdır. Nispeten düşük işletme basıncı ve daha yüksek süzüntü akışı, NF'nin çeşitli durumlarda ters ozmoz (TO) yerine geçmesini sağlar. NF, endüstride, eczacılıkta, suyun arıtılmasında, atık su arıtımında, biyoteknolojide ve acı su tuzunun giderilmesinde giderek yaygınlaşmaktadır. Endüstride, NF işleminin bazı kullanımları tekstil endüstrisindeki renkleri ayırmaktır. UF ile TO arasındaki NF özellikleri, NF uygulamasını düşük enerji ihtiyacı ve çok daha iyi seçicilik nedeniyle sektörler arasında giderek daha fazla tercih edilmesini sağlar. NF performansı ayrıca çalışma şartlarının yanı sıra membran ve besleme özellikleri ile de belirlenir. Membran teknolojisi ile ayırma işlemi, özellikle NF, atık su arıtımında umut vaadeden proses olup daha fazla gelişme potansiyeline sahiptir. Potansiyel olarak diğer süreçlerle daha yüksek kalitede atık su üretmektedir (Mulyanti ve Susanto, 2018). Ana yöntem hala ince film kompozit veya nanokompozit membranlar üretmek için arayüzey polimerizasyonuna

dayanmaktadır. İnce filmde nanomalzemelerin tanıtımı, membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Değişken seçiciliği nedeniyle, NF membranları su ve atık su arıtımı, tuzdan arındırma, farmasötik, biyoteknoloji ve gıda uygulamalarında da başarılı olmuştur. Bununla birlikte, gelecekteki çalışmalar, kirlenmeyi kontrol etme / azaltmadır. Azaltma yeteneğini geliştirirken daha iyi membranlar ve yenilikçi uygulamalar geliştirmeye odaklanılmalıdır (Mohammad ve ark., 2015).

#### **2.4.4.4. Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon membranları, tanecikli maddenin boyutlarına göre 0,01-0,05 mm aralığında gözenek boyutlarına sahiptir. UF membran genellikle, belirli bir gözenek boyutundan ziyade, bir membranın atomik ağırlık (veya kütle) cinsinden ayırma karakteristiğinin bir ölçüsü olan molekül ağırlığı ayırma sınırı ile karakterize edilir. Ultrafiltrasyon için molekül ağırlığı ayırma sınırı 10.000 ilâ 500.000 Da arasında değişmekte olup, çoğu membran yaklaşık 100.000 Da'da su arıtımı için kullanılmaktadır.

UF membranları, makromolekülleri, kolloidleri ve çözünenleri molekül ağırlığı 1000 Da' den büyük olan maddeleri ayırmak için bir bariyer olarak kullanılmaktadır. Bu türler ozmotik bir basınç üretebilse de, genellikle sadece birkaç bar mertebesinde oluşmaktadır. Bu nedenle, UF'de ayırma işlemi olarak kullanılan hidrostatik basınç farkı 1-10 bar aralığındadır. UF membranlarının seçiciliği, ayrılacak bileşenlerin boyut ve yüzey yüklerindeki farklılıklara, membranın özelliklerine ve hidrodinamik koşullara dayanmaktadır.

Çoğu UF membranı asimetrik bir gözenekli yapıya sahiptir ve çoğu zaman faz ayırımı yöntemi ile hazırlanır. Poliakrilonitril, aromatik poliamitler, polisülfon, polietersülfon, polivinilklorür ve **poliviniliden florür**, UF membranları üretmek için en çok kullanılan polimerlerdir. Bu malzemelerden hazırlanan UF membranları çok çeşitli pH ve sıcaklık dirençleri gösterir.

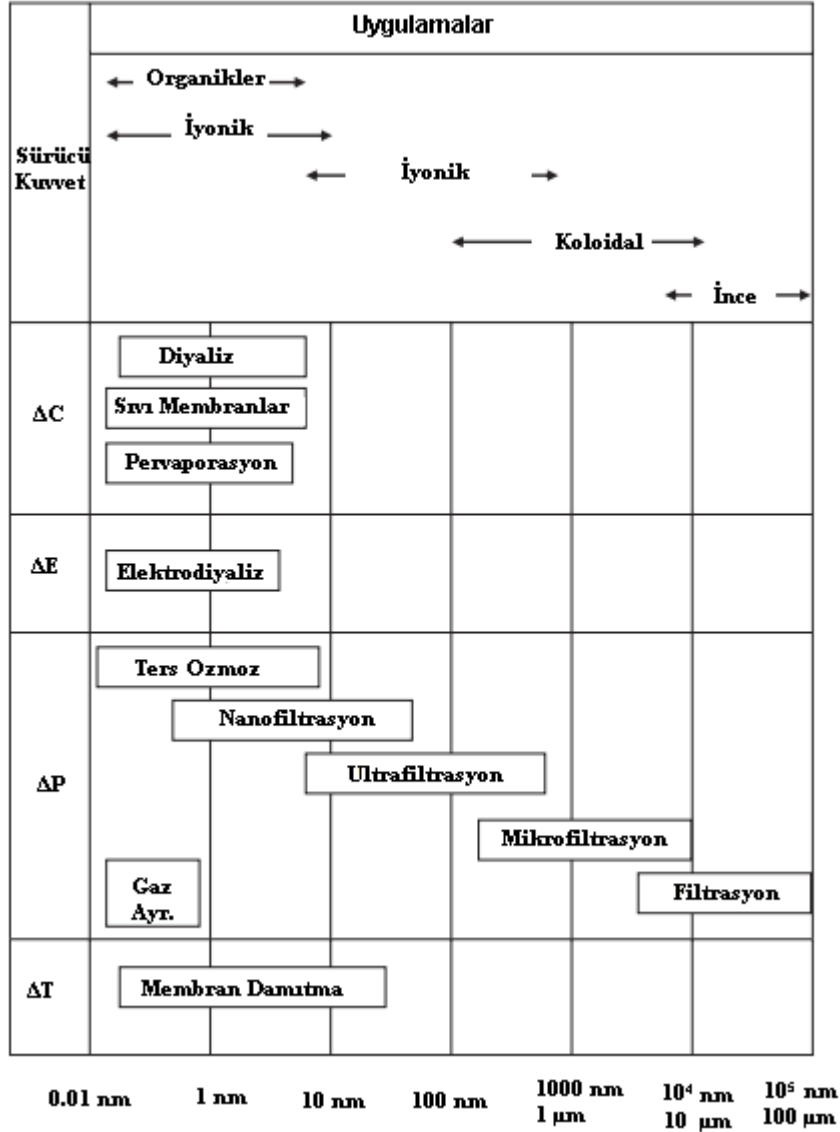
Sistemler, çevrimiçi analiz veya geri yıkama ile tamamen otomatik olacak şekilde tasarlanabilir. Ultrafiltrasyon, ozmoz için ön işlem yöntemi olarak etkili bir şekilde kullanılabilir. Kullanım için yüksek kaliteli bir su akışı üretmedeki faydaları, içme

suyu arıtma tesisleri için yaygın olarak uygulanmaktadır (Fane, Wang ve Jia, 2011). Çizelge 2.5'de ultrafiltrasyon membranların endüstride kullanıldıkları alanlara ait örnekler verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Ultrafiltrasyon membranların endüstrideki çok çeşitli uygulamaları

| Endüstri                | Uygulamalar   |
|-------------------------|---|
| Otomotiv ve ev aletleri | Elektroforetik boyaların durulama sularından ayrılması  |
| Metal işletme           | Metal işlemede kullanılan emülsiyonların geri kazanımı  |
| Tekstil endüstrisi      | Atık su arıtımı   |
| Gıda endüstrisi         | Peyniraltı suyundan proteinlerin kazanımı<br>Nişasta ve maya işleme artıklarından madde kazanımı<br>Diyet süt üretimi<br>Yumurta beyazının konsantre edilmesi<br>İçeceklerin durulaştırılması |
| Kağıt endüstrisi        | Atık su arıtımı   |
| İlaç endüstrisi         | Çözeltilerin steril filtrasyonu   |
|                         | Biyolojik olarak aktif maddelerin saflaştırılması   |
| Su endüstrisi           | NF ve TO öncesi ön arıtma   |

Şekil 2.19'da şimdiye kadar anlatılmış olan membran ailesinin bireyleri, sürücü kuvvetler ve boyut aralıklarına göre genel uygulama alanları görülmektedir.



Şekil 2.19. Membran prosesleri ailesi

## 2.5. Poliviniliden Florür (PVDF)

Poliviniliden florür (PVDF), diğer ticari polimerik malzemelere kıyasla, yüksek mekanik dayanım, ısıl kararlılık, kimyasal direnç ve yüksek hidrofobiklik gibi üstün özellikleri bakımından membran malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür. PVDF membranları, genel ayırma amaçları için ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda yoğun olarak uygulanmıştır ve şu anda membran kontaktörü ve membran destilasyonu uygulamalarında potansiyel adaylar olarak araştırılmaktadır. Polisülfon (PS), polietersülfon (PES) ve poliimid (PI) gibi diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, PVDF nispeten daha hidrofobiktir, ancak hidrofobikliği



polipropilen (PP) ve politetrafloroetilen (PTFE) kadar yüksek olmayabilir. Malzemelerin hidrofobikliği genellikle yüzey gerilimleriyle ilişkilidir; önemli polimerik membran malzemelerinin kritik yüzey gerilimleri Çizelge 2.6'da listelenmiştir. PP ve PTFE membranlarının faz evrilmesi ile üretilmesi, çözücü seçimindeki karmaşıklık nedeniyle sınırlı olduğundan PVDF, membran destilasyonu ve membran kontaktörü gibi uygulamalar için en iyi seçenek olmaya devam etmektedir.

**Çizelge 2.6.** Önemli polimerik membranların kritik yüzey gerimleri (Nohmi ve Yamada, 1983).

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| <b>Poliakrilonitril (PAN)</b>        | 44      |
| <b>Polisülfon (PS)</b>               | 41      |
| <b>Polifenilenoksit (PPO)</b>        | 41      |
| <b>Polietilen (PE)</b>               | 31      |
| <b>Polipropilen (PP)</b>             | 29      |
| <b>Poliviniliden florür (PVDF)</b>   | 25-28,5 |
| <b>Polifloroetilen (PFE)</b>         | 22      |
| <b>Politetrafloroetilen (PTFE)</b>   | 18.5    |
| <b>Florlu etilen propilen (FEP)</b>  | 16      |
| <b>Etilentetrafloroetilen (ETFE)</b> | 17      |

PVDF'nin mükemmel ısı kararlılığı, çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda membran malzemesi olarak ilgi çekmesini sağlamıştır. PVDF ayrıca yüksek mekanik dayanımı ve mükemmel kimyasal dayanımı nedeniyle diğer membran malzemelerine göre avantajlıdır, bu özellikleri atık su arıtımı için uygun olmasını sağlar. Düşük seviyede ekstrakte edilebilirliğe sahip olarak, PVDF saf bir polimer olarak kabul edilebilir; bu PVDF'yi biyomedikal ve biyo-ayırma uygulamalarında uygun bir aday yapar. Diğer kristalin polimerlerin aksine PVDF, polimetil metakrilat (PMMA) gibi polimerler ile geniş bir aralıkta birleşme eğilimi ile termodinamik uyum sergiler. PVDF, bazı spesifik fonksiyonlar elde etmek için

ayrıca kimyasal olarak modifiye edilebilir ve yüksek enerjili radyasyona maruz kaldığında çapraz bağlanabilir.

### **2.5.1. PVDF'nin Kristal Özellikleri**

PVDF, genellikle ağırlıkça %59.4 flor ve ağırlıkça %3 hidrojen içeren bir yarı kristalin polimerdir. Ticarî PVDF genel olarak serbest radikal başlatıcılar kullanılarak emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir ve tekrarlayan bir  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  birimi oluşturur.  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CF}_2$  gruplarının polimer zincirleri boyunca uzamsal düzenlemesi, kristal yapısından üretilen PVDF'nin benzersiz özelliklerine katkıda bulunabilir.

Genellikle, polimer kristalinitesi ve sonuçta ortaya çıkan membran morfolojisi, membranların darbe dayanımının yanı sıra mekanik dayanım özelliklerinin belirlenmesinde önemli faktörler arasındadır. PVDF zincirleri,  $\alpha$  (form I),  $\beta$  (form II),  $\gamma$  (form III) ve  $\delta$  (form IV) olan en az dört ayrı faz veya formda kristallenebilir. PVDF'nin en yaygın polimorfunun, H ve F atomlarını dönüşümlü olarak zincirin her iki tarafına yerleştiren trans gauche'nin (TGTG') moleküler zincir konformasyonu ile  $\alpha$ -fazı olduğu iyi bilinmektedir. PVDF'nin kristalinite derecesi, %35 ile %70 arasında değişebilir ve belirli kristalin ve amorf faz hacminin ölçülmesiyle belirlenebilir. PVDF'nin kristallenmesi, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, polimerizasyon yöntemi, ısı geçmişi ve soğutma oranları gibi birçok değişken tarafından kontrol edilir. Elde edilen membranın özellikleri üzerinde kontrole sahip olmak için imalat koşullarının oluşturulan kristal faz üzerindeki etkilerini anlamak önemlidir.

### **2.5.2. PVDF'nin Isıl Özellikleri**

PVDF'nin mükemmel ısı kararlılığının onu geniş bir uygulama yelpazesinde popüler hale getirdiği iyi bilinmektedir. Genel olarak floro polimerler, hidrokarbon polimerlerinden ısı olarak daha karardır. Flor atomlarının zincirdeki yüksek elektronegatifliği ve C–F bağının yüksek bağ ayrışma enerjisi, floropolimerlerin kararlılığının yüksek olmasını sağlar. Genel olarak kararlı ve inert olmasına rağmen, PVDF'nin yüksek sıcaklık işlemleri sırasında bozulma yaşadığı gözlemlenmiştir.

### 2.5.3. PVDF'nin Kimyasal Direnci

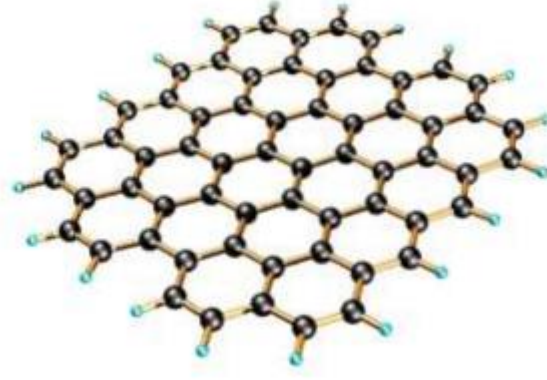
PVDF genellikle, halojenler ve oksidanlar, inorganik asitler, ayrıca alifatik, aromatik ve klorlu çözücüler gibi çok çeşitli sert kimyasallar dahil olmak üzere kimyasalların çoğuna karşı farklı kimyasal kararlılığa sahiptir. PVDF'nin kimyasallara karşı kararlılığı mükemmel olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, PVDF'nin mükemmel kimyasal kararlılığı özellikle güçlü baz çözeltileri veya ester ve ketonlar için geçerli değildir.

### 2.6. Grafen

Grafen, iki boyutlu özelliklere sahip bir kristalin karbon allotropudur. Grafende, karbon atomları, düzenli  $sp^2$  hibritleri ile bal peteği şeklinde heksagonal yapıda istiflenirler. Grafen, bir atom kalınlığında grafit tabakası olarak tanımlanabilir. Grafit, kömür, karbon nanotüpler ve fullerenler de dahil olmak üzere diğer allotropların temel yapısal elementidir. Ayrıca düz polisiklik aromatik hidrokarbonlar ailesinin sınırsız büyük bir aromatik molekülü olarak da kabul edilebilir (Radadiva, 2015).

Grafen araştırması, maddenin 2004'te ilk kez izole edilmesinden bu yana hızla genişlemiştir. Araştırma, hepsi on yıl önce hesaplanan grafen bileşiminin, yapısının ve özelliklerinin teorik açıklamaları ile gündeme gelmiş ve yüksek kaliteli grafenin de izole edilmesinin şaşırtıcı derecede kolay olduğu ve daha fazla araştırmaya yol açtığı da kanıtlanmıştır (Radadiva, 2015).

Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov, 2010'da "iki boyutlu malzeme grafene ilişkin çığır açan deneyler" konulu çalışmaları ile Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. Şekil 2.20'de tek bir grafen tabakasının ideal yapısı verilmiştir.



**Şekil 2.20.** Tek bir grafen tabakasının ideal yapısı (Radadiva, 2015).

### 2.6.1. Grafenin Kimyasal Özellikleri

Grafen, her bir atomun iki taraftan kimyasal reaksiyona maruz kaldığı (2D yapı nedeniyle) tek karbon (ve genellikle tüm katı malzemeler) şeklindedir. Grafen tabakalarının kenarındaki karbon atomlarının özel kimyasal reaktiviteye sahip olduğu ve grafenin en yüksek karbon oranına sahip olduğu bilinmektedir (karbon nanotüpler gibi benzer malzemeler ile karşılaştırıldığında). Ayrıca, tabaka içinde çok yaygın olan çeşitli tiplerde kusurlar kimyasal reaktiviteyi artırır.

### 2.6.2. Grafenin Mekanik Özellikleri

Grafen'in öne çıkan özelliklerinden bir diğeri de doğal gücüdür. 0.142 Nm uzunluğundaki karbon bağlarının gücünden ötürü, grafen, A36 yapı çeliği için 400.000.000 veya Ara36 (Kevlar) için 37.000.000.000 ile karşılaştırıldığında, 130.000.000.000 Paskal (veya 130 gigapaskal) nihai çekme dayanımı ile şimdiye kadar keşfedilen en güçlü malzemedir. Grafen, sadece olağanüstü güçlü değildir, aynı zamanda metrekare başına 0.77 milimetre ile çok hafif bir malzemedir (karşılaştırma amacıyla, 1 metrekare kağıt kabaca 1000 kat daha ağırdır). Bir futbol alanının tamamını kaplayacak kadar büyüklükte olan tek bir grafen tabakasının (sadece 1 atom kalınlığında) 1 gram ağırlığında olacağı sık sık söylenir.

### 2.6.3. Grafenin Elektronik Özellikleri

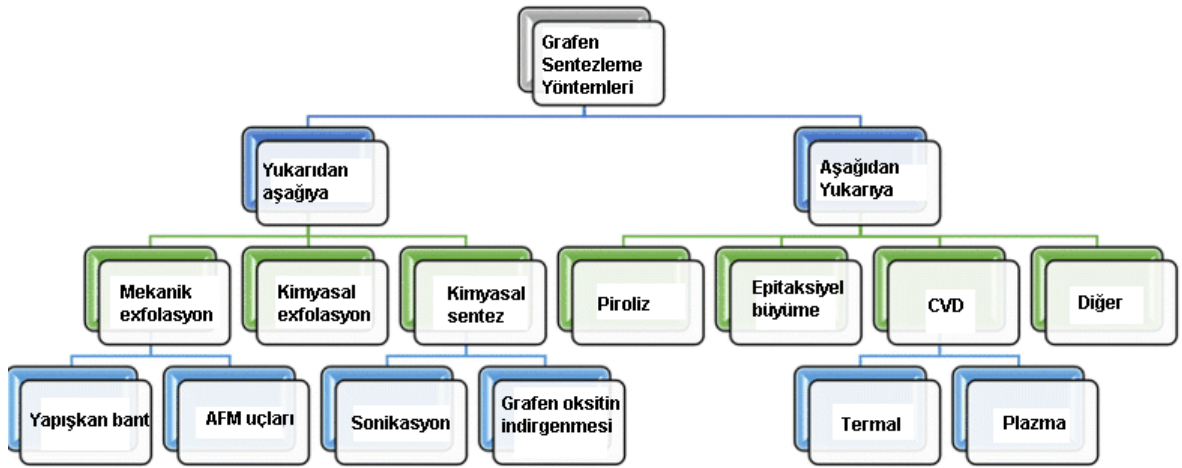
Grafen bir yarı metal veya sıfır boşluklu yarı iletkenidir. Grafenin önemli özelliklerinden biri, çok yüksek elektrik iletkenliğine sahip, yarı metal olmasıdır (hem yük taşıyıcılar hem delikler hem de elektronlar) (Radadiva, 2015).

#### 2.6.4. Grafen Sentezi

Grafen, 3 yönteme göre sentezlenir:

- Kimyasal buhar birikimi
- Doğal grafitten kimyasal veya plazma eksfoliyasyonu
- Doğal grafitten mekanik parçalanma

Grafen de tamamen sentetik olabilir, ancak bu yöntemlerin ticari olarak uygulanabilir olduğu kanıtlanmamıştır. Şekil 2.21'de grafenin sentez yöntemleri görülmektedir.



Şekil 2.21. Grafen sentez yöntemleri (Sajibul ve ark., 2016).

#### 2.6.5. Grafenin Uygulama Alanları

**Sensörler.** İdeal bir sensör, çevresindeki ortamdaki küçük değişiklikleri algılayabilir. Bir grafen tabakadaki atomların düzlemsel ve sabit bir Şekilde düzenlenmesi nedeniyle, tabaka içindeki her atom evre ortama maruz bırakılmaktadır. Bu, grafenin, ortamdaki değişiklikleri mikrometre boyutlarında etkili bir Şekilde tespit etmesine ve yüksek bir hassasiyet derecesi sağlamasına olanak tanır. Grafen ayrıca bireysel olayları moleküler düzeyde tespit edebilmektedir. Grafen zelliklerinin çoğu sensör uygulamalarında yararlıdır; bu nedenle grafen, biyo-sensörler, teŐhis, alan etkili transistörler, DNA sensörleri ve gaz sensörleri de dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılabilir.

**Piller.** Grafen, bataryanın verimliliğini arttırmak ve şarj / deşarj döngüsü oranını arttırmak için çeşitli batarya sistemlerinde anot veya katoda dahil edilebilir. Mükemmel elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve grafenin dağılılabirliği, birçok geleneksel inorganik bazlı elektrotta bulunan yararlı özellikleri artırır. Çok yönlü yapısından dolayı, grafen, bugün piyasada mevcut her birinin birden fazla varyasyonu bulunan lityum-iyon pillere, lityum-kükürt pillere, süper kapasitörler ve yakıt hücrelerine dahil edilmiştir.

**Polimer kompozitler.** Grafen, grafen-polimer kompozit malzemeleri oluşturmak için polimerik malzemelere dahil edilebilir. Birçok polimerik malzemenin dayanım ile ilgili problemleri olduğu için, grafenin eklenmesi, polimerik malzemelerin gerilme dayanımının artmasına yardımcı olabilir ve ticari uygulamalarda polimerik malzemenin raf ömrünü artırır. Grafenin polimerlere dahil edilmesi, polimerlere elektriksel iletkenlik özellikleri de verebilir.

**Yapısal kompozitler.** Grafen, örneğin havacılık endüstrisinde kuvvet ve ağırlığın sınırlayıcı faktörler olduğu uygulamalar için çeşitli kompozitlere dahil edilir. Grafen, mevcut malzemeyi daha güçlü ve daha hafif yapmak için birçok malzemeye dahil edilmiştir. Havacılık endüstrisi için, çelikten çok daha hafif fakat yine de gerekli gücü sağlayacak olan kompozit bir malzeme, yakıt tüketiminde çok para kazandıracaktır, bu nedenle grafen bu tür malzemelere dahil edilmeye başlamıştır. Grafen bazlı yapısal kompozitler, günümüzde kullanılan birçok malzemeye alternatif olma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir (<https://www.cheaptubes.com>).

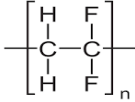

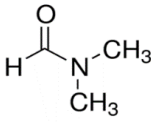
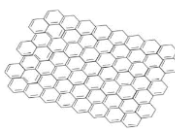
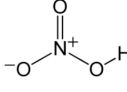
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzemeler; Poliviniliden florür (PVDF), Dimetilformamid (DMF), Aseton, nano grafen (6-8 nm, Skys nanomaterials), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %65) (Merck, Darmstadt, Almanya).

Tüm kimyasallar, ön saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

Tüm deneylerde, Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure su saflaştırma sistemi ile elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

| ADI   | FİRMA                 | ÖZELLİKLERİ   |
|---|-----------------------|---|
| POLİVİNİLİDEN FLORÜR $-(C_2H_2F_2)_n-$<br>                   | Sigma-Aldrich         | Molekül ağırlığı: 275000 g/mol<br>ve 534000 g/mol,<br>Yoğunluğu: 1,74 - 1,78 g/cm <sup>3</sup>  |
| ASETON (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )<br>              | Fluka                 | Molekül ağırlığı: 58,08 g/mol<br>Kaynama noktası: 56-57°C<br>Yoğunluğu: 0,791 g/cm <sup>3</sup> |
| DİMETİLFORMAMİD ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)H)<br> | BDH                   | Molekül ağırlığı: 73,09 g/mol<br>Kaynama noktası: 153°C<br>Yoğunluğu: 0,944 g/cm <sup>3</sup>   |
| GRAFEN<br>   | Skys<br>nanometarials | Nanoplatelet formunda grafenin<br>kalınlığı 6-8 nm'dir.   |
| NİTRİK ASİT (HNO <sub>3</sub> )<br>                          | Merck                 | Molekül ağırlığı: 63,01 g/mol<br>Kaynama noktası: 83°C<br>Yoğunluğu: 1,51 g/cm <sup>3</sup>     |

## 3.2. Yöntem

Saf PVDF ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkı PVDF kompozit nanolifler ve filmlerin hazırlanması için 534000 ve 275000 molekül ağırlığında PVDF kullanılmıştır. Takip edilen yöntemler aşağıda verilmiştir.

### 3.2.1. Grafenin HNO<sub>3</sub> ile Modifikasyonu

Grafen, HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile modifiye edilmiştir. Kısaca, 1,0 g grafen 160 mL 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinde 60°C sıcaklıkta, 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, reaksiyonun tamamlanması için 45°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve ultra saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Elde edilen numune, kuruması için 24 saat, 45°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kuruyan numune yine 24 saat süreyle vakum etüvünde bekletilmiştir.

### 3.2.2. Saf PVDF ve PVDF/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanolif Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmanın nanolif hazırlama aşamasında elektroöğirmeye uygun çözücü için birçok araştırma yapılmıştır. PVDF'yi her iki molekül ağırlığında da çözen aseton ve dimetilformamid karışımı, çözücü olarak seçilmiştir. Her iki molekül ağırlığında saf PVDF (P-G%<sub>0,0</sub>) çözelti hazırlanmasında; PVDF, Aseton/DMF (6/4:v/v) içinde (%10 (m/v)) 50-60°C sıcaklık aralığında yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünme gerçekleşmiştir. P-G%<sub>0,1</sub>, P-G%<sub>0,3</sub>, P-G%<sub>0,5</sub> çözeltilerinin hazırlanması için, kullanılan PVDF miktarına göre sırasıyla %0,1 %0,3 ve %0,5 (m/v) miktarı sağlayacak şekilde HNO<sub>3</sub> modifiye grafen PVDF çözeltisi içerisine eklenmiş ve 20 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 20 dakika 45°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda bekletilmiştir. En uygun derişimin bulunabilmesi için PVDF'nin farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektroöğirme yöntemiyle denemeleri yapılmıştır. Elektroöğirme ön çalışmalarımızdan edindiğimiz tecrübe gereği, toplayıcı düze mesafesi 18,5 cm, uygulanan gerilim 17 kV ve akış hızı ise 1,30 mL/saat olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 3.1'de nanolif ve film malzemelerin hazırlanma reçetesi verilmiştir.



**Çizelge 3.1.** Hazırlanan örneklerde kullanılan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarı (Katkılanan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarı yüzde oranları PVDF miktarına göre hesaplanmıştır.)

| No | Örnek                                  | Katkılanan modifiye grafen miktarı                             |
|----|--|--|
| 1  | P <sub>275000</sub> -G <sub>%0,1</sub> | PVDF <sub>275000</sub> + %0,1 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 2  | P <sub>275000</sub> -G <sub>%0,3</sub> | PVDF <sub>275000</sub> + %0,3 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 3  | P <sub>275000</sub> -G <sub>%0,5</sub> | PVDF <sub>275000</sub> + %0,5 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 4  | P <sub>534000</sub> -G <sub>%0,1</sub> | PVDF <sub>534000</sub> + %0,1 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 5  | P <sub>534000</sub> -G <sub>%0,3</sub> | PVDF <sub>534000</sub> + %0,3 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 6  | P <sub>534000</sub> -G <sub>%0,5</sub> | PVDF <sub>534000</sub> + %0,5 HNO <sub>3</sub> modifiye grafen |
| 7  | P <sub>275000</sub> -G <sub>%0,0</sub> | PVDF <sub>275000</sub> /(aseton/DMF) (6/4:v/v)                 |
| 8  | P <sub>534000</sub> -G <sub>%0,0</sub> | PVDF <sub>534000</sub> /(aseton/DMF) (6/4:v/v)                 |

### 3.2.3 Saf PVDF ve PVDF/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Film Çözeltisinin Hazırlanması.

Nanokompozit filmler hazırlanmadan önce saf PVDF'nin %10'luk (m/v) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere sırasıyla derişimi %0,1 %0,3 ve %0,5 (m/v) olacak şekilde HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklenmiştir. Film çözeltileri önce oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 20 dakika karıştırılmış, sonra 20 dakika 45°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözeltiler, oda sıcaklığında, cam petri kabında çözücü buharlaştırma yöntemi ile kurutularak filmler elde edilmiştir.

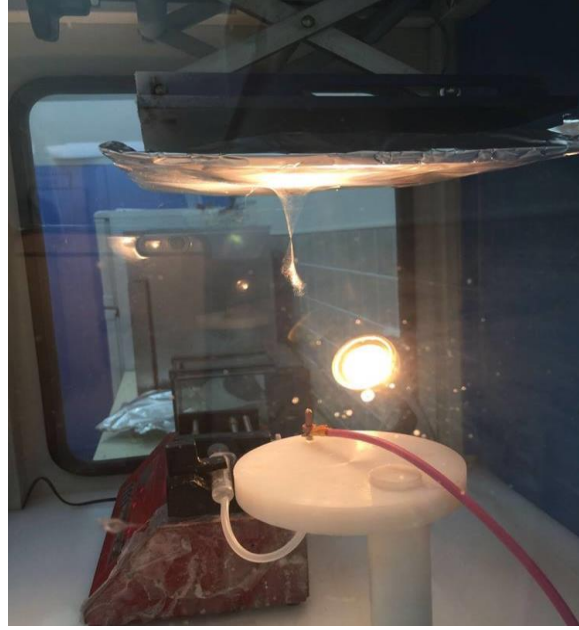
### 3.2.4. Elektroeğirme Yöntemiyle Nanolif Üretimi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan çözeltilerden nanolif üretimi, laboratuvarımızda bulunan Inovenso NE100 model elektroeğirme cihazı ile yapılmıştır. Elektroeğirme cihazı, yüksek voltajlı güç kaynağı, pompa, polimer çözeltisi/eriyiği için şırınga, toplayıcı plaka olmak üzere dört temel elemandan oluşmaktadır.

Polimer çözeltisi şırınga içerisine konularak düzeneğe yerleştirilmiştir. Bu çalışmada, 17 kV'luk gerilim ve 1,30 mL/saat akış hızı uygulanmıştır. Toplayıcı

plaka ile düze arasındaki mesafe 18,5 cm tutulmuştur. Hazırlanan saf PVDF çözeltisi ve PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen çözeltileri bu parametreler dikkate alınarak düzeden püskürtülerek nanolif örtüler elde edilmiştir. Çözücü, derişim, çözelti özellikleri (viskozite, elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi, temas açısı) ve moleköl ağırlığının nanolif çapına etkileri incelenmiştir.

Şekil 3.1'de elektroğirme cihazının bir fotoğrafı görölmektedir.



**Şekil 3.1.** Elektroğirme cihazı.

### **3.3. Karakterizasyon**

PVDF, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif numuneler ve saf PVDF, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin yapıları, çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

#### **3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)**

SEM analizleri, QUANTA 400F model SEM cihazı ile yapılmıştır. Nanolif ve nanokompozit filmlerde iletkenliğin sağlanması amacıyla Qourum marka kaplama cihazı ile yüzeyler altın-paladyum ile kaplanmıştır.

#### **3.3.2. Fourier Dönüşümlü İfrared Spektroskopisi (FT-IR)**

FT-IR analizleri, Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı 4000-400 cm<sup>-1</sup>'dir.

### **3.3.3. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektroskopisi**

XRD analizleri, Panalatik marka, Empryan model XRD cihazı ile tüm numunelerde 10-90° aralığında yapılmıştır.

### **3.3.4. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termogravimetri (TGA-DTG)**

TGA analizleri, Rigaku marka, eş zamanlı TGA/DTG cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 5 mg numune kullanılmıştır. Analizler, 25-450°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır.

### **3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

DSC analizleri Rigaku marka, Thermoplus Evo DSC 8230 (Japan) model DSC cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 5 mg numune kullanılmıştır. Analizler, 25-450°C sıcaklık aralığı, 10°C/dk ısıtma hızı ve N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır.

### **3.3.6. Çözelti Parametrelerinin Belirlenmesi Deneyleri**

Polimer çözeltilerinin viskozitesi, 24°C sıcaklıkta, CPE-41 mili takılmış Brookfield DV-III Ultra Reometre kullanılarak ortalama değer olarak elde edilmiştir. Çözeltilerin iletkenliği, NeoMed CP-500L model çoklu ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Elde edilen nanolif örtülerin yüzey gerilimini ve hidrofobitesini değerlendirmek için, DSA 100 model (Krüss, Germany) non-contact mod Temas Açısı (CA) ölçme cihazı ile ölçmeler yapılmıştır.

## **3.4. Su-Benzin Karışımının PVDF Membraniyle (Nanolif ve Film Formunda) Ayrılması**

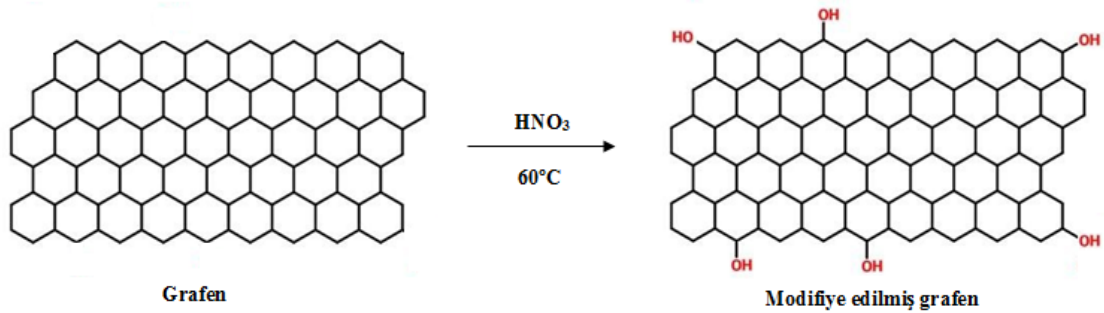
Bu tez çalışmasında elde edilen PVDF, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kompozit nanolif ve filmlerin ultrafiltrasyon performansını değerlendirmek üzere suyun %10 (v/v) derişimde hazırlanan benzindeki karışımı, 2 saat süre ile ultrasonik homojenizatörde bekletilmek suretiyle süt görünümlü su-benzin emülsiyonları hazırlanmıştır. Suyun benzin içindeki emülsiyonunda damlacık boyutu, Dinamik Işık Saçılması yöntemiyle yaklaşık 15 µm olarak bulunmuştur. Deney için kullanılan nanoliflerin ortalama gözenek boyutu 150 nm (PVDF<sub>275000</sub>) ve 400 nm (PVDF<sub>534000</sub>) ve filmlerin ortalama gözenek boyutu ise 450 nm (PVDF<sub>275000</sub>) ve 800 nm (PVDF<sub>534000</sub>) olarak hesaplanmıştır. Ultrafiltrasyon düzeneğine sabitlenen, etkin membran alanı yaklaşık 5 cm<sup>2</sup> olan ve yaklaşık 0,8 atm uygulama basıncında, nanolif ve filmlerin üzerine su-benzin emülsiyonları

dökülerek başlangıçtaki ve süzüntüdeki benzin miktarı, UV-vis spektrofotometresi (Perkin-Elmer, Lambda 25 model) kullanılarak 431 nm dalga boyunda benzin için hazırlanan kalibrasyondan bulunmuş ve % ayırma performansı,  $C_2/100/C_1$  bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Burada  $C_1$ , başlangıç benzin derişimi,  $C_2$  süzüntüdeki benzin derişimidir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elektroçirime yöntemi, ultra ince lifler üretmek için elektrostatik kuvvetleri kullanan eşsiz bir yaklaşımdır. Elektroçirilmiş lifler, küçük gözenek boyutuna ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu çalışmanın ilk kısmında PVDF nanolifler elektroçirime yöntemiyle elde edilmiş, ikinci kısımda ise PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kompozit nanolifler ve maliyeti düşük ve kolay bir yöntem olan çözücü buharlaştırma yöntemiyle kompozit filmler elde edilmiştir.

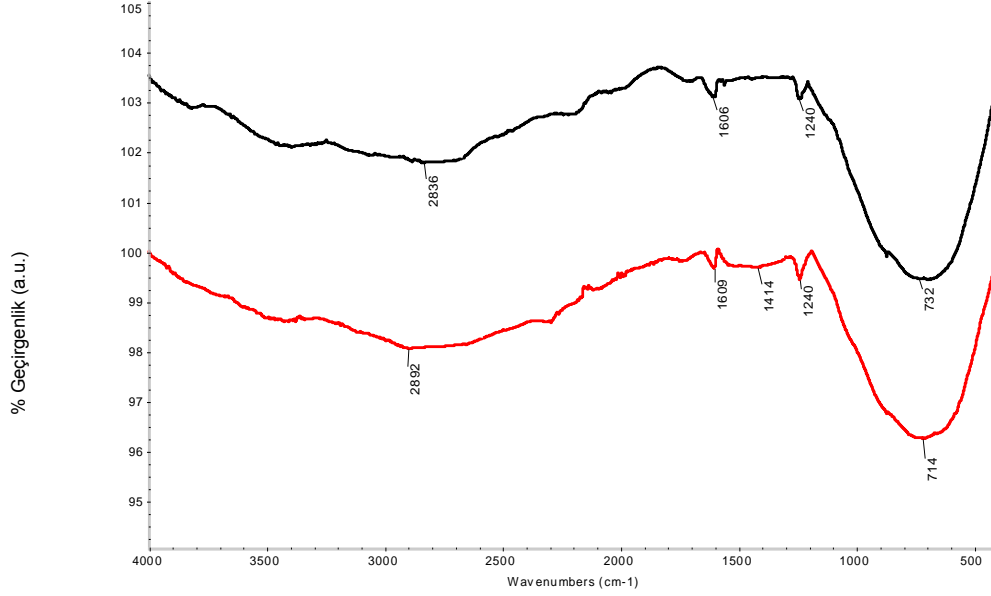
Grafenin HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmesine bağlı olarak kısmen bozulmuş bir grafen yapısında yüzey üzerinde ve yan duvarlarda hidroksil, karboksil, epoksi grupları vb. fonksiyonel gruplar oluşturulmaktadır. Bu sayede grafen ve polimer matris arasındaki ara yüzey etkileşiminin geliştirilmesi ve polimer matrisinde grafenin daha iyi dağılması sağlanmaktadır (Zubair ve ark., 2014). Tez çalışmasında iki boyutlu yoğun biçimde, bal peteği kristal örgüsünde düzenlenmiş tek katmanlı, sp<sup>2</sup> hibritlenmiş karbon atomlarından oluşan grafen, 60°C sıcaklıkta HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilerek yükseltgenmiş ve grafen örgü kenarlarında O-H gruplarının olduğu öngörülmüştür (Kılıç, 2019). Şekil 4.1'de grafenin HNO<sub>3</sub> ile kimyasal modifikasyonu şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 4.1.** Grafenin HNO<sub>3</sub> ile modifikasyonu (Kılıç, 2019).

Orijinal grafen, HNO<sub>3</sub> ile muamele edildiğinde hafifçe oksitlenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin FT-IR spektrumunda Şekil 4.2'de görülen 1240 cm<sup>-1</sup>'deki band, aromatik halkaya ait düzlem içi C-H eğilme titreşimini göstermektedir. 1414 cm<sup>-1</sup> hidroksil grupları C-OH eğilme, 2892 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı ise C-H gerilme titreşimlerine aittir (Ion, C.Ion ve Cluteu, 2011; Salih, 2018). 1609 cm<sup>-1</sup>'deki pik, oksitlenmemiş grafen bölgelerinin iskelet titreşimlerini ve fiziksel olarak adsorbe

edilmiş su moleküllerinin O-H eğilme titreşimlerini göstermektedir.  $714\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen pik ise grafen yapısındaki aromatik halkanın düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerini temsil etmektedir (Ion, C.Ion ve Cluteu, 2011; Zubair ve ark., 2014; Abdulkhani ve ark., 2016).



**Şekil 4.2.** Grafen (siyah) ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumu.

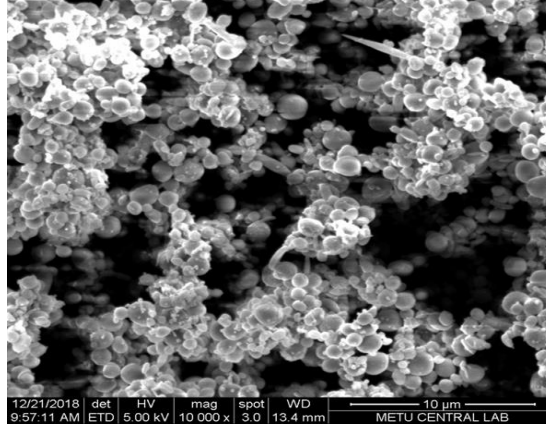
#### 4.1. PVDF Nanoliflerinin Hazırlanması ve Çözelti Parametrelerinin Nanolif Çapına Etkisi

Elektroçirme yönteminde nanolif çapına çözelti, işlem ve ortam parametreleri etki etmektedir. Ön denemelerde elde edilen sonuçlar gereği işlem ve ortam parametreleri sabit tutulmuştur. Saf halde, iki farklı molekül ağırlığında PVDF için, çözelti parametrelerinin nanolif çapına etkisi aşağıda verilmiştir. Çalışmada elde edilen nanoliflerin boyutu, SEM sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. SEM, yüzey topografyasıyla ilgili bilgiler sağlarken çeşitli matrislerde basit, tahribatsız ve hızlı ölçümler yapılmasına imkân tanır.

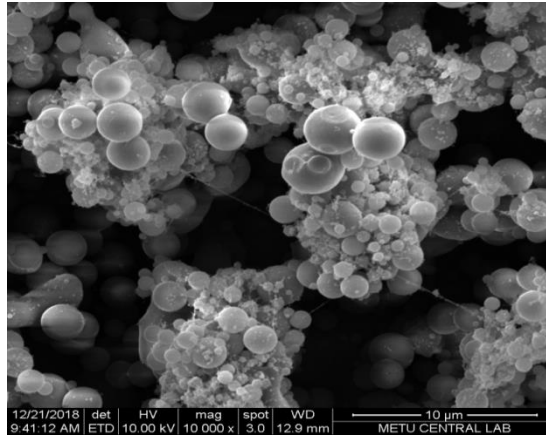
##### 4.1.1. Çözücü Etkisi

PVDF<sub>275000</sub> ve PVDF<sub>534000</sub> için elektroçirme işlemine uygunluğunu denetlemek üzere pek çok çözücü denenmiştir. Bu çözücülerden; tetrahidrofur (THF), diklorometan (DCM), dimetilsülfoksit (DMSO) ve etilasetat (EA) içinde PVDF'nin

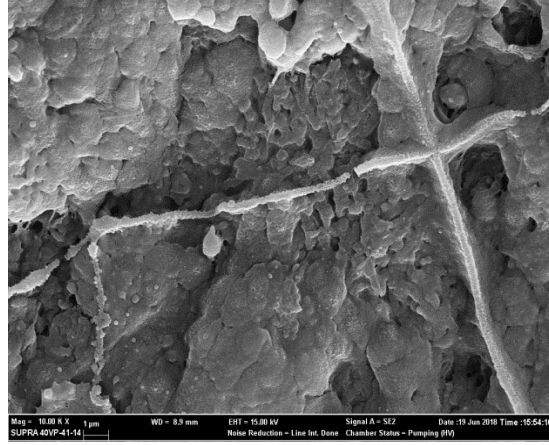
her iki molekül ağırlığında da nanolif elde edilememiştir. Aseton ve DMF, her iki molekül ağırlığında da çözünme sağlamıştır. Bahsi geçen çözücüler kullanıldığında elektroçirime işleminin sonucu elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3 - 4.6'da verilmiştir.



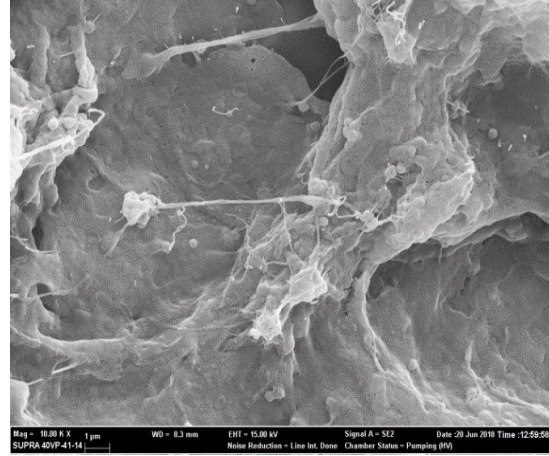
**Şekil 4.3.** PVDF<sub>275000</sub>-THF ile elde edilen SEM görüntüsü.  
(Akış hızı: 1,30 mL/saat; derişim:%6 m/v)



**Şekil 4.4.** PVDF<sub>275000</sub>-DCM ile elde edilen SEM görüntüsü  
(Akış hızı: 1,30 mL/saat; derişim:%6 m/v)



**Şekil 4.5.** PVDF534000-DMF ile elde edilen SEM görüntüsü.  
(Akış hızı: 1,30 mL/saat; derişim:%6 m/v)



**Şekil 4.6.** PVDF<sub>534000</sub>-DCM ile elde edilen SEM görüntüsü.  
(Akış hızı: 1,30 mL/saat; derişim:%6 m/v)

Elektroegirme yönteminde polimer çözeltilerinin nanolif şeklinde çekilmesini birçok parametre etkileyebilir. En önemli çözücü etkileri, yüksek buharlaşma kabiliyeti (kaynama noktası düşük çözücüler), viskozite, elektriksel iletkenlik, dielektrik sabitidir (Huang ve ark., 2003).

Elektroegirme yöntemi sırasında oluşan jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeni ile jetin boyunda uzama meydana gelmektedir. Çözelti iletkenliği artırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Eğer çözelti tam gerilme göstermezse boncuk oluşumu gözlenir. Çözücünün dielektrik sabiti, elektroegirme işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dielektrik sabiti arttıkça çözeltideki boncuk



oluşumu ve elde edilen elektroğrılmış lifin çapı azalmaktadır. Çalışmamızda denediğimiz bütün çözücülere ait özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Elektroğirmede etkili olan çözücü özellikleri

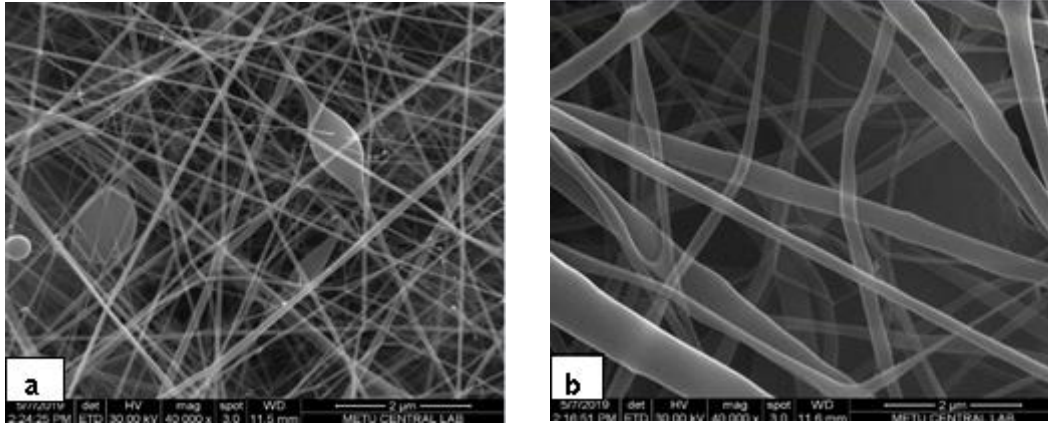
| <b>Çözücü</b> | <b>Kaynama noktası<br/>(°C)</b> | <b>Elektriksel iletkenlik<br/>(S/m, 25°C)</b> | <b>Dielektrik sabiti<br/>(<math>\epsilon</math>, 20°C)</b> | <b>Viskozite<br/>(cp, 25°C)</b> |
|---------------|---------------------------------|---|--|---------------------------------|
| Aseton        | 56                              | $5,0 \times 10^{-7}$                          | 20,60  | 0,33                            |
| DMF           | 153                             | $6,0 \times 10^{-8}$                          | 36,71  | 0,82                            |
| THF           | 66                              | $4,5 \times 10^{-3}$                          | 7,60   | 0,55                            |
| DCM           | 40                              | $4,3 \times 10^{-9}$                          | 9,10   | 0,44                            |
| DMSO          | 189                             | $2,0 \times 10^{-7}$                          | 46,60  | 2,00                            |
| EA            | 77                              | $1,0 \times 10^{-7}$                          | 6,02   | 0,46                            |

Kullanılan çözücüler arasında; aseton ve DMF'nin PVDF'nin elektroğrılması için boncuksuz, düzgün nanolifler üretmeye en uygun çözücüler olduğu bulundu. Bu çözücülerin, münferit kullanımından ziyade çözücü karışımları olarak kullanılması sonucu elde edilen nanolif görüntüleri daha homojen ve düzgün bir malzeme elde edilmesini sağlamıştır. Aseton ve DMF'nin çözelti iletkenliği, dielektrik sabiti, viskozite ve kaynama noktası özelliklerinden dolayı PVDF nanoliflerinin hazırlanmasında en uygun çözücü olduğu bulgusu, literatür ile çok iyi bir uyum göstermektedir (Zhao ve ark., 2005). Çizelgeden de görüldüğü gibi yüksek dielektrik sabitine sahip olan bir çözelti daha homojen lifler elde edilmesine neden olur. N,N'- dimetil formamid (DMF) gibi dielektrik sabiti yüksek olan çözücüler ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen lifler boncuksuz, düzgün bir lif formundadır. Ancak tek başına DMF'nin çözücü olarak kullanılmasındaki dezavantaj, yüksek kaynama noktasından dolayı çözücü buharlaşması için yeterli zaman sağlanamadığından nanolif oluşumunda bozulmalar görülmesidir. Bunun yanı sıra çözelti iletkenliği arttıkça, boncuk oluşumunda ve lif çapında azalma meydana gelir. Elektroğirme yönteminde çözelti viskozitesinin makul bir değerde olması istenir. Çok düşük viskoziteli çözeltilerde boncuk oluşumu gözlenirken çok yüksek viskoziteli çözeltilerde çözelti henüz düzeden püskürmeye başlamadan akarak çözelti kaybına yol açar. Bu iki uç arasında,

viskozitenin artmasıyla, boncuk sayısında azalma ve daha homojen, düzgün lifler elde edildiği görülür. Çözücünün seçimi lif oluşumu ve lif gözenekliliği üzerinde etkilidir. Polimer jetin şırınga ucundan toplayıcıya doğru hareketi sırasında yeterli çözücü buharlaşmasının gerçekleşmesi için elektroğirme işleminde uçucu çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Bu sayede çözeltinin katettiği mesafe boyunca çözücü buharlaşır ve sonuçta lifler elde edilir. Bütün bu faktörler dikkate alındığında, neden PVDF için en uygun çözücü ikilisinin Aseton/DMF olduğu daha iyi anlaşılmaktadır.

#### 4.1.2. Molekül ağırlığı etkisi

Polimerin molekül ağırlığı nanoliflerin morfolojileri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha yüksek molekül ağırlığı, daha yüksek viskozite ve daha fazla sayıda zincir karmaşası, daha kalın lifler anlamına gelir (Akduman ve ark., 2014). Molekül ağırlığının artmasıyla pürüzsüz lifler elde edilir. Molekül ağırlığının daha da artması sonucu, mikroşerit lifler elde edilir (Koski, Yim ve Shivkumar, 2004).



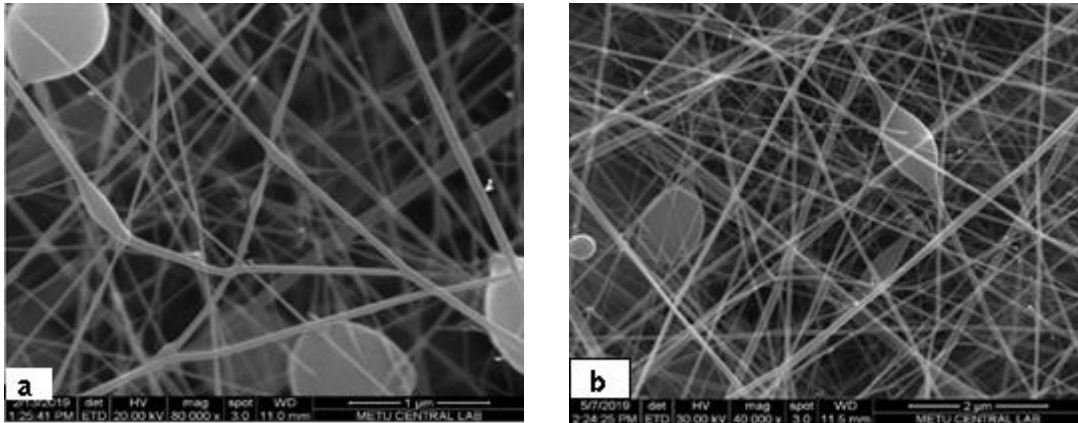
**Şekil 4.7.** SEM görüntüleri. a) (%10) PVDF<sub>275000</sub> , b) (%10) PVDF<sub>534000</sub>

%10 (m/v) derişimde hazırlanan farklı iki molekül ağırlığında PVDF çözeltileri, elektroğirilerek nanolifler elde edilmiştir (Şekil 4.7). 275000 molekül ağırlığında PVDF kullanılarak elde edilen nanolif boyutunun 83 nm iken 534000 molekül ağırlıklı PVDF kullanıldığında 236 nm olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, elektroğirme yönteminde, molekül ağırlığının artması nanolif boyutuna doğru orantılı olarak etki etmiştir şeklinde yorumlanmıştır.

#### 4.1.3. Derişim etkisi

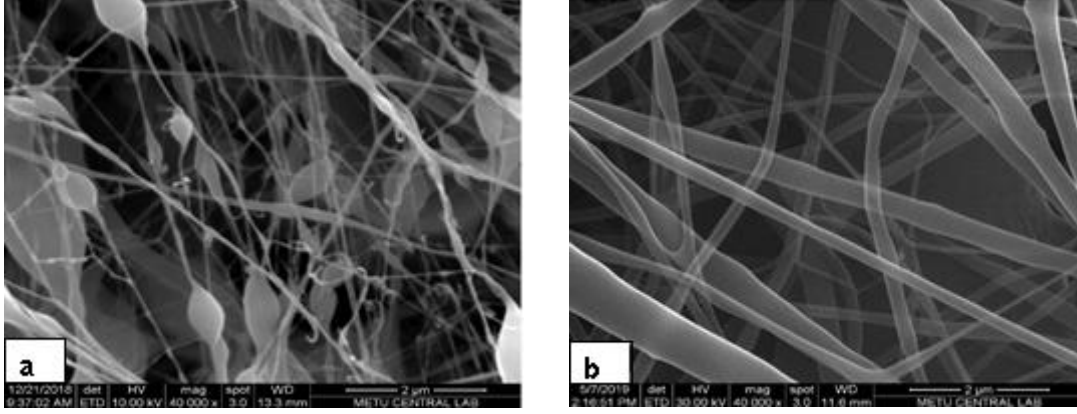
Polimer çözeltileri derişimleri, elektroğirme işlemi sırasında lif oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Derişim çok düşük olduğunda elektroğirme yerine elektro spreyleme gerçekleşir ve mikropartiküller oluşur. Derişim biraz daha yüksek olduğunda büyük boncuklarla birlikte düzgün olmayan elektroğirilmiş nanolifler elde edilmektedir. Derişim uygun olduğunda daha muntazam lifler oluşmaktadır. Bu, elektroğirme jetindeki artan polimer miktarından ve çözeltideki polimer zincirleri arasındaki daha fazla etkileşimden kaynaklanır. Derişimin artmasıyla birlikte, ortalama lif çapları da artmaktadır (Motamedi ve ark., 2017).

Elektroğirme işleminde kullanılan **PVDF<sub>275000</sub>** için derişim, aseton-DMF karışımında ayrı ayrı %6 ve %10 (m/v) olacak şekilde seçilmiştir. Lif çapları sırası ile 73 nm ve 83 nm'dir. Görüldüğü gibi derişim arttıkça liflerin çapı da genişlemekte ve boncuk oluşumu da azalmaktadır (şekil 4.8).



**şekil 4.8.** a) PVDF<sub>275000</sub> (%6), aseton-DMF, b) PVDF<sub>275000</sub> (%10), aseton-DMF karışımından elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri.

Elektroğirme işleminde kullanılan **PVDF<sub>534000</sub>** için derişim, aseton-DMF karışımında ayrı ayrı %6 ve %10 (m/v) olacak şekilde seçilmiştir. Lif çapları sırası ile 118 nm ve 236 nm'dir. Görüldüğü gibi derişim arttıkça liflerin çapı da genişlemekte ve boncuk oluşumu da azalmaktadır (şekil 4.9).



**Şekil 4.9.** a) PVDF<sub>534000</sub> (%6), aseton-DMF, b) PVDF<sub>534000</sub> (%10), aseton-DMF karışımından elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri.

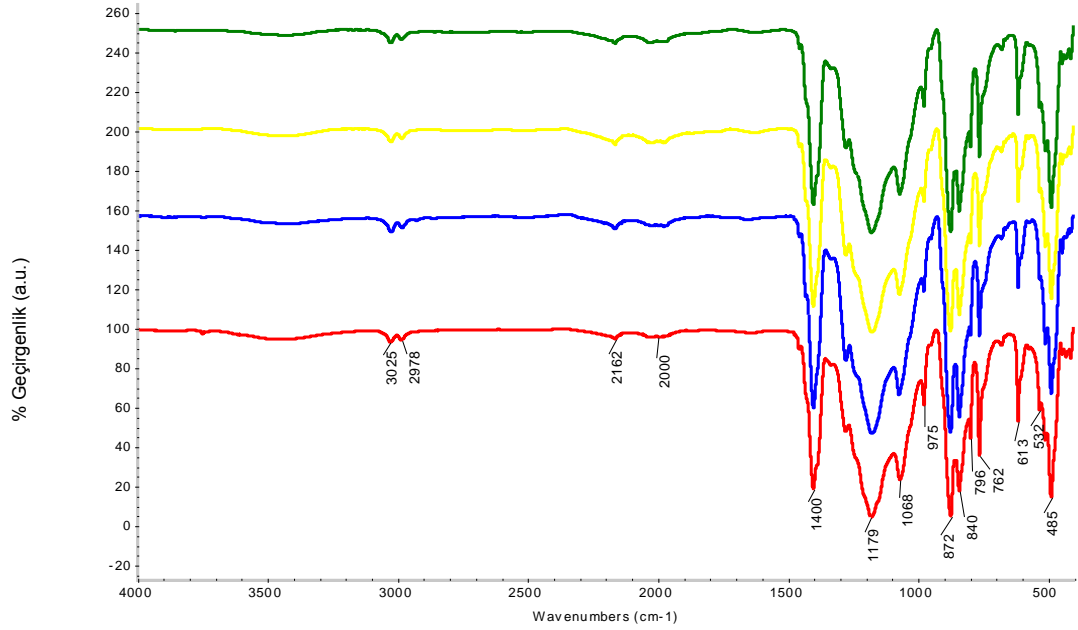
#### **4.2. PVDF/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozitler**

Saf PVDF nanolifleri için uygun şartlar belirlendikten sonra, her iki molekül ağırlığı için üç farklı HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarı ile PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kompozit nanolifler ve filmler elde edilmiştir. Her iki molekül ağırlığı için elde edilen karakterizasyon sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

## 4.2.1. FT-IR Sonuçları

### PVDF<sub>275000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin FT-IR Spektrumları

PVDF<sub>275000</sub> ve PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir.



**Şekil 4.10.** PVDF ve farklı miktarda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkı PVDF<sub>275000</sub> nanoliflerin FT-IR spektrumları. (Yukarıdan-aşağıya doğru PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,1</sub>, PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,3</sub>, PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,5</sub>, katkısız PVDF).

FT-IR spektrumunda saf PVDF'nin kristalin  $\alpha$ -fazının karakteristik bandları 762, 613 ve 485 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 762 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı salınım titreşimi ile ilişkilidir (Betz ve ark., 1994). 613 cm<sup>-1</sup>'deki band karışık bir CF<sub>2</sub> bükülme ve C-C-C iskelet titreşim modunu tanımlamaktadır. Bu pik zincir eksenine paraleldir (Mattsson ve ark., 1999). 485 cm<sup>-1</sup>'deki band,  $\alpha$ -PVDF polimorfuna atfedilen CF<sub>2</sub> grubunun bükülme ve salınım titreşimleriyle ilgilidir (Hilczler ve Kulek, 1998).  $\beta$ -fazından gelen karakteristik bandlar 840, 513 ve 445 cm<sup>-1</sup>'de tanımlanmıştır. 840 cm<sup>-1</sup>'deki band karışık bir CH<sub>2</sub> salınım ve CF<sub>2</sub> asimetrik gerilme titreşim modunu tanımlamaktadır; bu mod zincir eksenine paraleldir (Chen ve ark., 1994; Mattsson ve ark., 1999). 513 cm<sup>-1</sup> bandı bir CF<sub>2</sub> bükülme modunu tanımlamaktadır. Bu mod zincir eksenine diktir (Chen ve ark.,

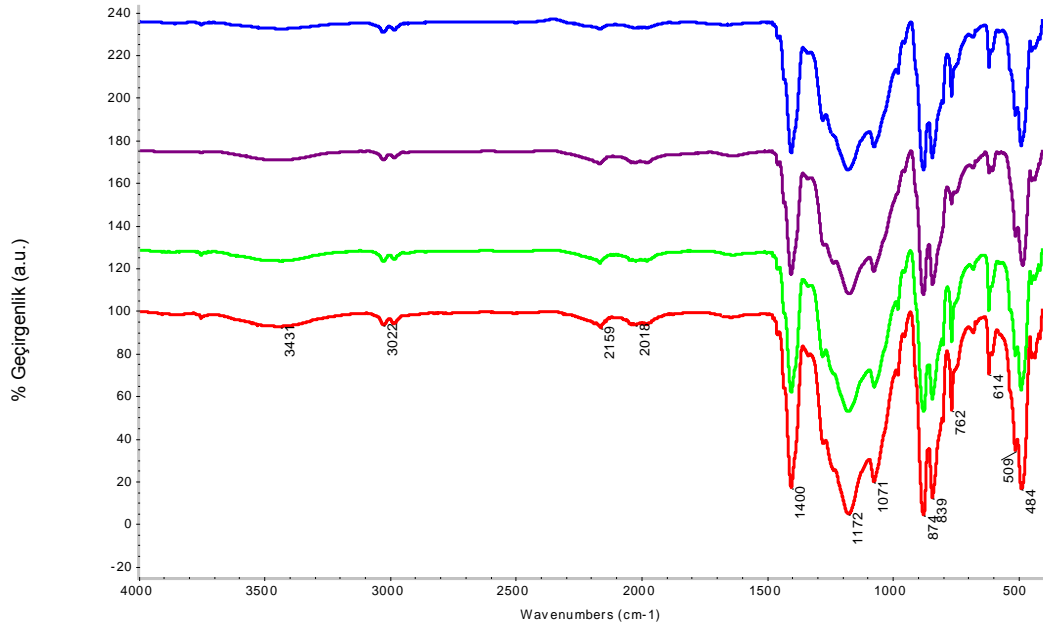
1994; Mattsson ve ark., 1999). Aynı zamanda  $\beta$ -fazın karakteristiği olan  $445\text{ cm}^{-1}$ 'deki mod, eksene paraleldir.  $3025$  ve  $2978\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar  $\text{CH}_2$  grubunun veya C-H asimetric ve simetric gerilme titreşimleridir (Lanceros-Mendez ve ark., 2001). Birçok basit bileşikte,  $\text{CH}_2$  grubu  $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde iki frekansa neden olur. Katkısız numunedeki  $\text{CH}_2$  grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla  $3025\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a \text{CH}_2$ ) ve  $2978\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{CH}_2$ )'de bulunur (Betz ve ark., 1994). Simetric titreşimler genellikle asimetric titreşimlerin dipol momentinden daha zayıftır. Bu frekanslar bileşikten bileşiğe sadece birkaç dalga boyu ile değişmektedir.

Kütle oranı temelinde hazırlanan PVDF nanoliflere eklenen  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen miktarları az olduğundan PVDF nanolif yapısında grafen kaynaklı değişikliklerin gözlenmesi zordur. PVDF/  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen nanokompozit liflerin FT-IR spektrumlarındaki karakteristik titreşimler, PVDF nanolifinin absorpsiyon bandları ile benzerdir (Huang ve ark., 2014). FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi  $\alpha$ -faz ve  $\beta$ -faz kristallerin toplam kristalliğinde artmaya sebep olmuştur. Grafenin kristal içinde çekirdeklenme etkisi nedeniyle PVDF'nin yarı kristal yapısında küçük kristaller oluşmaktadır (Wan ve Bowen, 2017).  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ilavesi, PVDF nanokompozitlerin FT-IR spektrumlarında  $\alpha$ -faz için karakteristik titreşim pikini azaltırken ve  $\beta$ -faz için karakteristik titreşim pikini artırdığı açıktır (Sabira ve ark., 2017). Spektrumlarda belirgin farklılıklar olmamasına rağmen,  $1700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin şekil ve şiddetinde çok küçük farklılıklar olduğu gözlenmiştir.

PVDF matrisine  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen ilave edilmesiyle  $3025\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilme titreşimlerini temsil eden band hafifçe genişlemiştir.

$\text{HNO}_3$  modifiye grafen katkılı PVDF numunesinin spektrumunda  $1400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen absorpsiyon pikinin, C-OH eğilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, heteroatom katkısı ve asit modifiye grafenin yapısında yeni fonksiyonel grupların oluşturulduğunu ve dolayısıyla  $\text{HNO}_3$  modifiye grafenin başarılı bir şekilde PVDF'ye katıldığını göstermektedir.

## PVDF<sub>534000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin FT-IR Spektrumları



**Şekil 4.11.** PVDF ve farklı miktarda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkı PVDF<sub>534000</sub> nanoliflerin FT-IR spektrumları. (Yukarıdan-aşağıya doğru PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,1</sub>, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,3</sub>, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>0,5</sub>, katkısız PVDF).

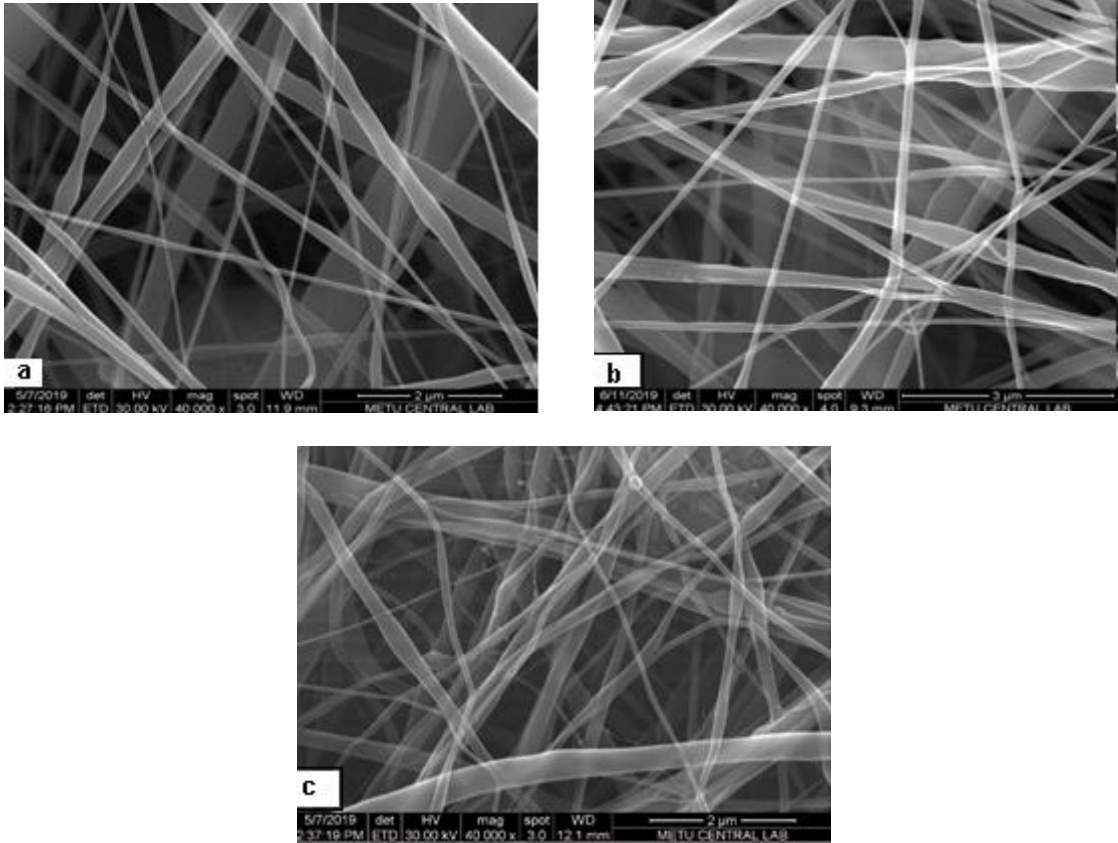
Şekil 4.11'de 534000 molekül ağırlığında PVDF'ye farklı miktarlarda eklenen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile elde edilen nanoliflerin FT-IR spektrumları verilmiştir. 3431 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş band, O-H grubu gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu pik, HNO<sub>3</sub> modifikasyonundan ve havadan adsorbe edilen nemden kaynaklanmaktadır (Issa ve ark., 2016). Bu bağ yapısı analiz edilen nanoliflerin içerisinde HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin varlığını kanıtlamıştır. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkı PVDF spektrumlarında 1400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında görülen absorpsiyon pikinin, C-OH eğilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, heteroatom katkısı ve asit modifiye grafenin yapısında yeni fonksiyonel grupların oluşturulduğunu ve dolayısıyla HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin başarılı bir şekilde PVDF'ye katılandığını göstermektedir.

Çözücü buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin alınan FT-IR spektrumlarında, nanoliflerin spektrumlarına göre bir farklılık gözlenmediğinden burada herhangi bir sonuç sunulmamıştır.

## 4.2.2. SEM Sonuçları

### PVDF<sub>275000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin SEM Görüntüleri

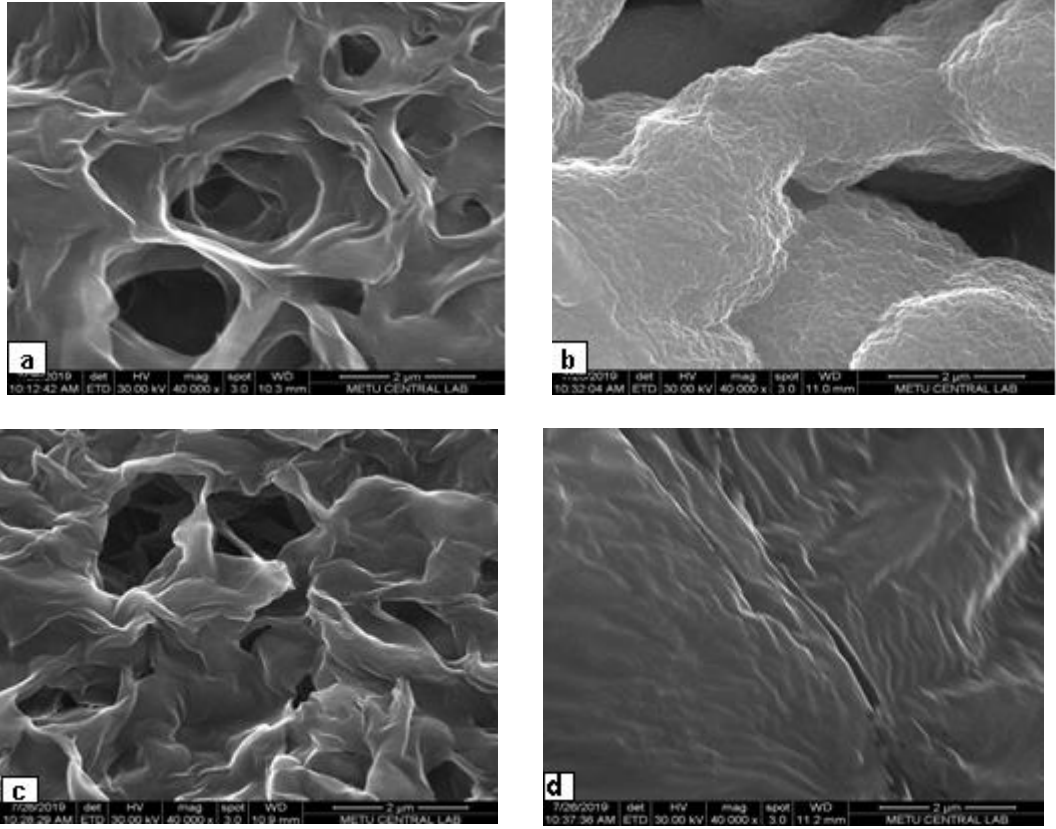
Elektroçirime yöntemiyle elde edilen nanoliflerin SEM görüntülerinde, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin, PVDF nanolif içerisinde iyice dağıldığı gözlenmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, PVDF çözeltisine eklendikten sonra nanoliflerin çapı, artan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarına bağlı olarak 152 nm, 126 nm ve 105 nm şekilde azalmıştır (Şekil 4.12). Lif çapındaki düşüş, elektroçirime çözeltisinin yüzey gerilimi ve çözelti viskozitesinin değişmesi gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 2018). İlâve edilen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, PVDF elektroçirime çözeltisinin elektronik ve iyonik iletkenliğini geliştirmiştir, böylece nanolifler iyi işlenmiş ve daha ince nanoliflere ayrılmıştır. Ayrıca HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF nanolif yapılarına bakıldığında, saf PVDF'ye göre daha homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisi gözlenmiştir.



**Şekil 4.12.** a) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 nanoliflerin SEM görüntüleri.



### PVDF<sub>275000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Filmlerin SEM Görüntüleri



**Şekil 4.13.** a) Saf PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri.

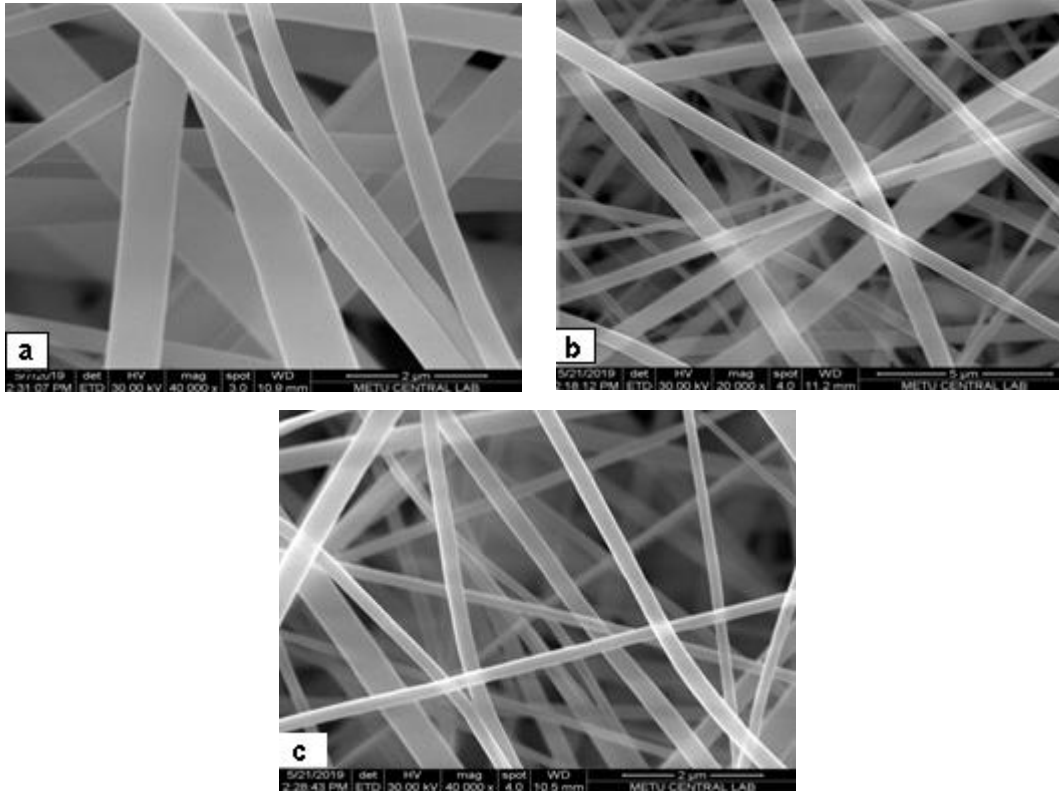
PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin morfolojisi, SEM ile incelenmiştir (Şekil 4.13). SEM görüntüleri, modifiye edilmiş membranların gözenek boyutunun grafen miktarı arttıkça azaldığını göstermektedir. Saf PVDF'de gözlenen gözenekler, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin eklenmesiyle kısmen daralmış ve grafen ilavesi arttıkça da bu daralma daha belirgin hale gelmiştir. Gözenek boyutunun azalması, küçük parçacıklı sistemlerde filtre olarak PVDF membranların uygulanmasını daha elverişli hale getirir. Bu konuda yapılmış bir çalışmada, gözenek boyutunun grafen ilavesine bağlı olarak azalmasıyla birlikte, membranların saf su akışında filtre edilebilirlik özelliklerinin iyileştirildiği ortaya konulmuştur (Jaleh ve ark., 2015).

Bu görüntülere göre yüzey pürüzlülüğünün artan grafen ilavesine bağlı olarak azalması, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve PVDF matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin iyileştirildiğini de göstermektedir (Huang ve ark., 2014).

#### **PVDF<sub>534000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin SEM Görüntüleri**

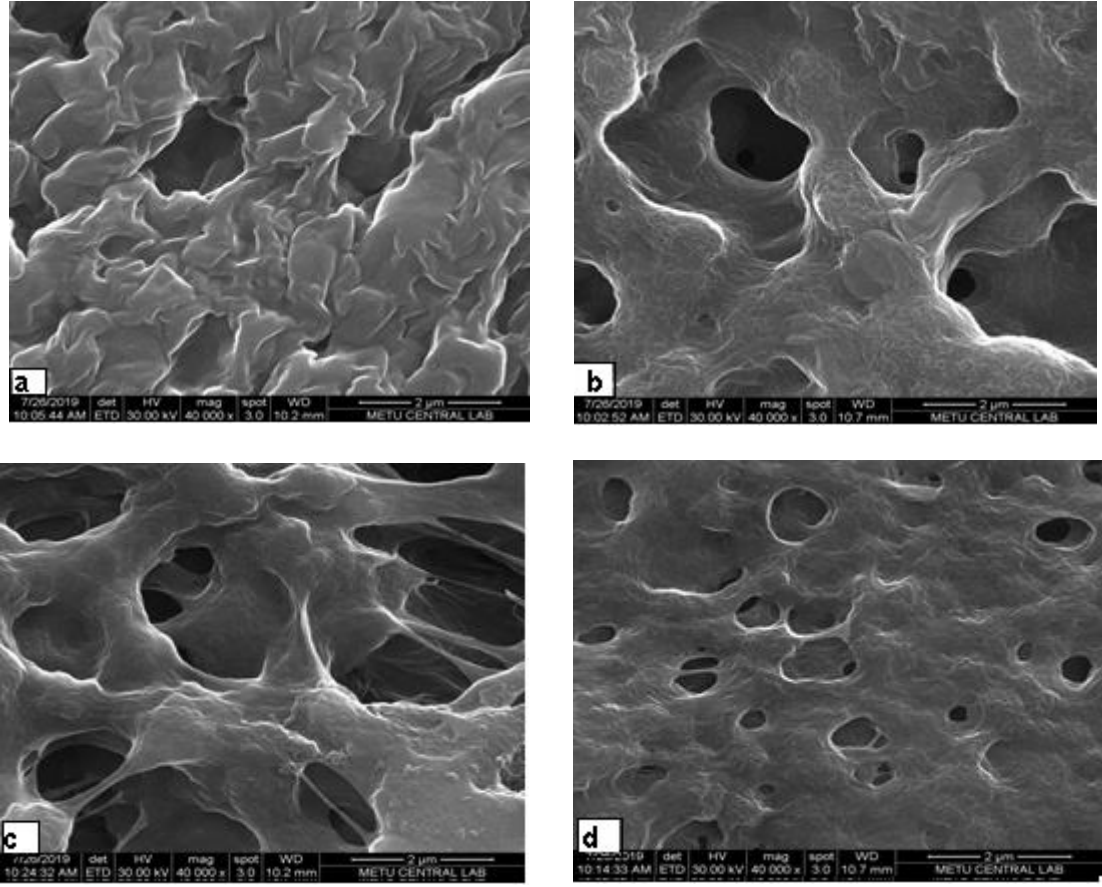
PVDF<sub>534000</sub> içeren çözeltiliye HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklendikten sonra nanoliflerin çapı, artan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarına bağlı olarak 505 nm, 405 nm ve 299 nm olacak olacak şekilde azalmıştır (Şekil 4.14).

HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılmasıyla PVDF elektroçirme çözeltisinin yüzey gerilimi ve viskozite artması nedeniyle nanolif çapı azalmaktadır. Bu da literatür değerleriyle uyumludur (Liu ve ark., 2018).



**Şekil 4.14.** a) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 nanoliflerin SEM görüntüleri.

## PVDF<sub>534000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Filmlerin SEM Görüntüleri



**Şekil 4.15.** a) SAF PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.15'de PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi ile hazırlanan polimer nanokompozitler, SEM kullanılarak pürüzlü yüzeye sahip çatlak ve deliklerin varlığı ile doğrulanmaktadır (Zubair ve ark., 2014).

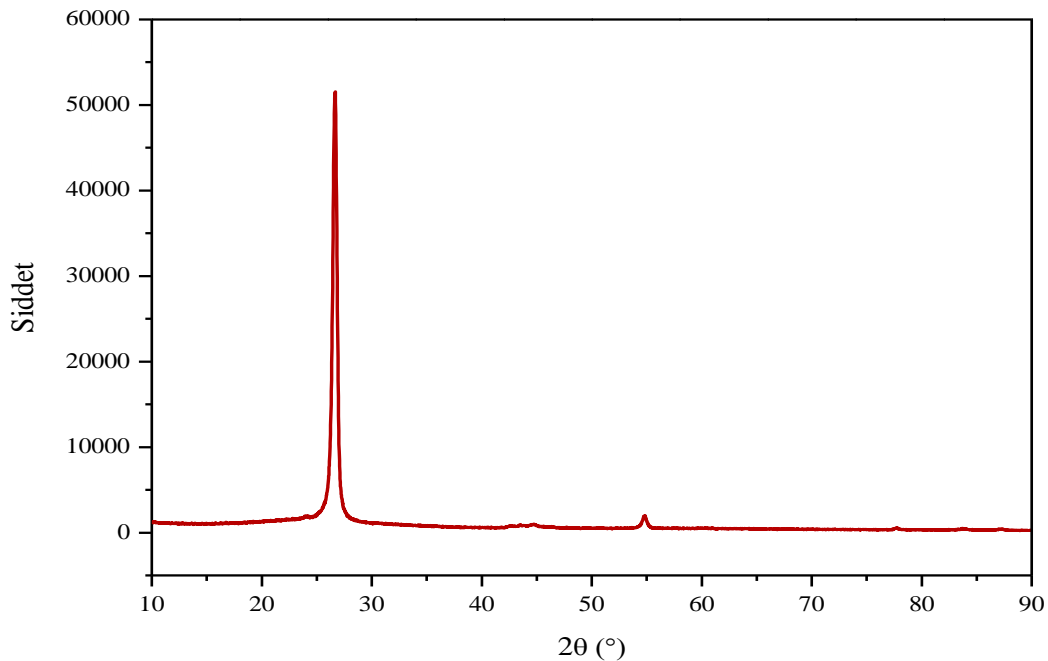
SEM görüntüleri, PVDF'nin HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ile katkılanması sonucunda yüzeyde ve gözeneklerin içinde süngerimsi yapıları net bir şekilde ortaya koymaktadır. Her ne kadar HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin polimer matrisinde homojen bir dağılımı hedeflense de, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin, PVDF matrisinde (artan molekül ağırlığı sebebiyle) topaklanması nedeniyle düzgün, pürüzsüz bir yüzey gözlenmemektedir. PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filminin

yüzeyinde gözenekli yapılar oluştuğu görülmektedir (Bhatt, Bhat ve Santosh, 2010). PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmler, parmak benzeri bir gözenekli alt tabaka içeren asimetrik bir yapı sergilemiştir. PVDF matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklenmesiyle membranların parmak benzeri yapısı hafifçe değişmiştir. PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin parmak benzeri gözenekleri, saf PVDF membranından daha geniştir. Bu gözlem, grafenin HNO<sub>3</sub> ile modifikasyonu sonucu nanokompozitin hidrofilik doğası ile açıklanabilir.

### 4.2.3. XRD Sonuçları

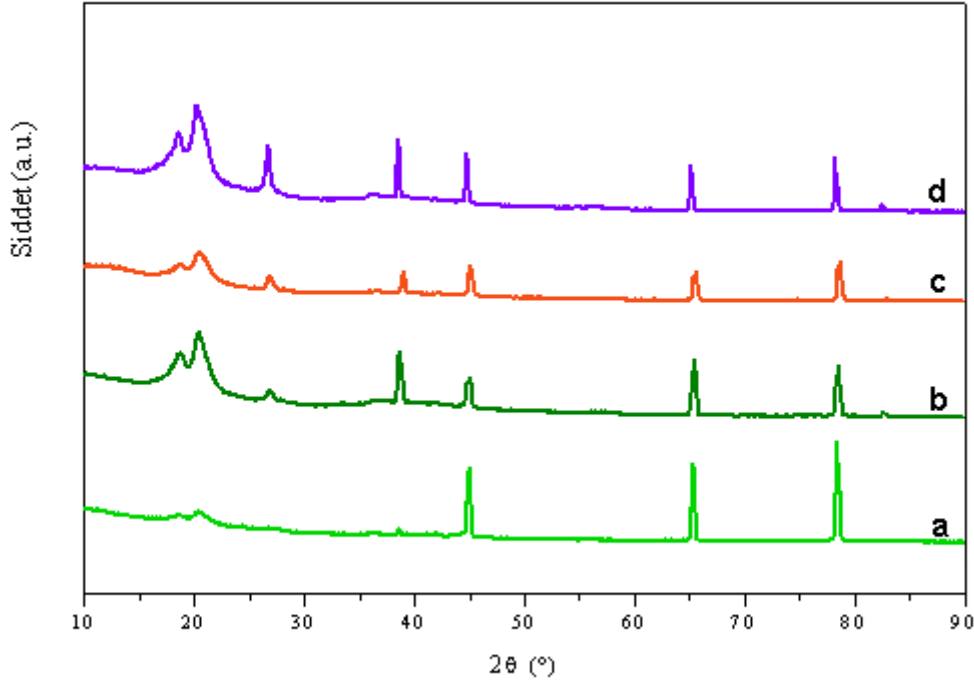
#### HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafene ait XRD Spektrumu

HNO<sub>3</sub> ile modifikasyonu sonucunda grafenin (002) kırınım pik şiddetinin azalması ve 2 $\theta$  değerinin 26,5711°'den 26,6459°'ye, yüksek açığa doğru kayması gibi bir değişim söz konusudur (Şekil 4.16). HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile grafen örgü yapısına oksijen içeren grupların (hidroksil) dahil edildiği ve –OH grupları ve grafen tabakaları arasındaki etkileşimler sebebiyle 2 $\theta$  açısının ve şiddetinin değiştiği düşünülmektedir (Bao-Shou ve ark., 2012).



**Şekil 4.16.** HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait XRD spektrumu.

## PVDF<sub>275000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin XRD Spektrumları



**Şekil 4.17.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.

X-ışını kırınımı (XRD), grafitle ilişkili tozların ve nanokompozitlerin kristalimsi özelliklerinin tabakalar arası değişimlerini değerlendirmek için etkili bir yöntemdir (Yu ve ark., 2011). Saf PVDF'nin,  $\alpha$  fazında, (020), (100), (110) ve (021)'e karşılık gelen,  $17.9^\circ$ ,  $18.6^\circ$ ,  $20.1^\circ$  ve  $26.7^\circ$  de karakteristik kristal pikleri görülmektedir.  $2\theta=20,2^\circ$   $\beta$  pikine karşılık gelmektedir.  $\beta$  pikinin modifiye grafen miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir (Yu ve ark., 2011).

Şekil 4.17'da katkısız PVDF ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflere ait XRD spektrumları verilmiştir. Her üç spektrumda da  $2\theta=26,85^\circ$  civarında, grafenin kristal yapısını gösteren şiddetli kırınım piki görülmektedir.

Genel olarak, yapıya HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin eklenmesiyle PVDF'nin pik yoğunluğundaki artış, yarı kristalin yapının, grafenin varlığına bağlı olarak değiştiğini, dolayısıyla grafenin PVDF yapısına katıldığını göstermektedir.

## **PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlerin XRD Spektrumları**

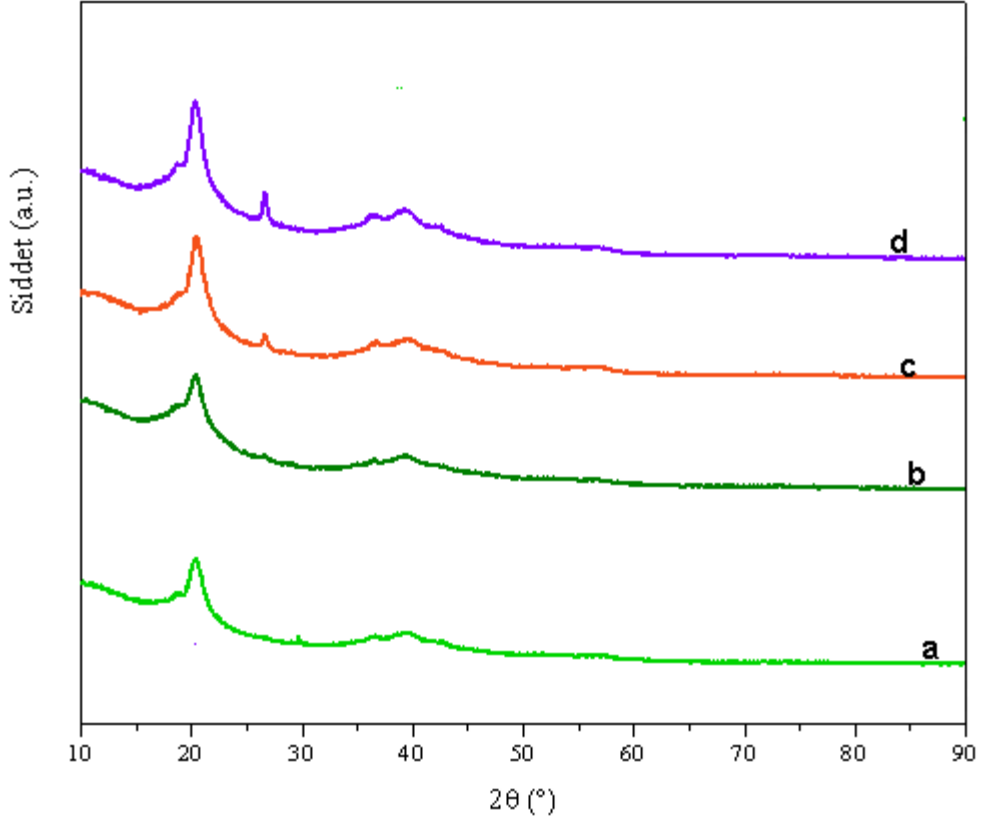
Şekil 4.18'de katkısız PVDF<sub>275000</sub> ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları verilmiştir.  $\beta$  faz piki  $20,4^\circ$  yüksek bir pik noktası olarak görülmektedir.  $2\theta=20,4^\circ$   $\beta$  piki hem katkısız hem de asit modifiye grafen numunelerde görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi modifiye grafen miktarı ilavesi arttıkça  $\beta$  piki şiddeti artmaktadır. Her üç spektrumda da  $2\theta=26,72^\circ$  civarında, grafenin kristal yapısını gösteren şiddetli kırınım piki görülmektedir.

XRD analizlerinde, yarı kristalin nanolifler yapısındaki kristal fazlar incelenmiş olup modifikasyon sonucunda grafen ilave edilmesinin  $\beta$ -fazı kristal yapısının artması ile sonuçlandığı görülmüştür.

Elektroegirme yöntemiyle elde edilen, nanolif formunda PVDF'nin  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarına ait XRD pik şiddetleri, elektroegirme gerilme sürecinde mekanik özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunulduğu için çözücü buharlaşma yöntemine göre elde edilen XRD pik şiddetlerinden daha keskin ve kristalin yapı sergilemiştir (Liu ve ark., 2018).

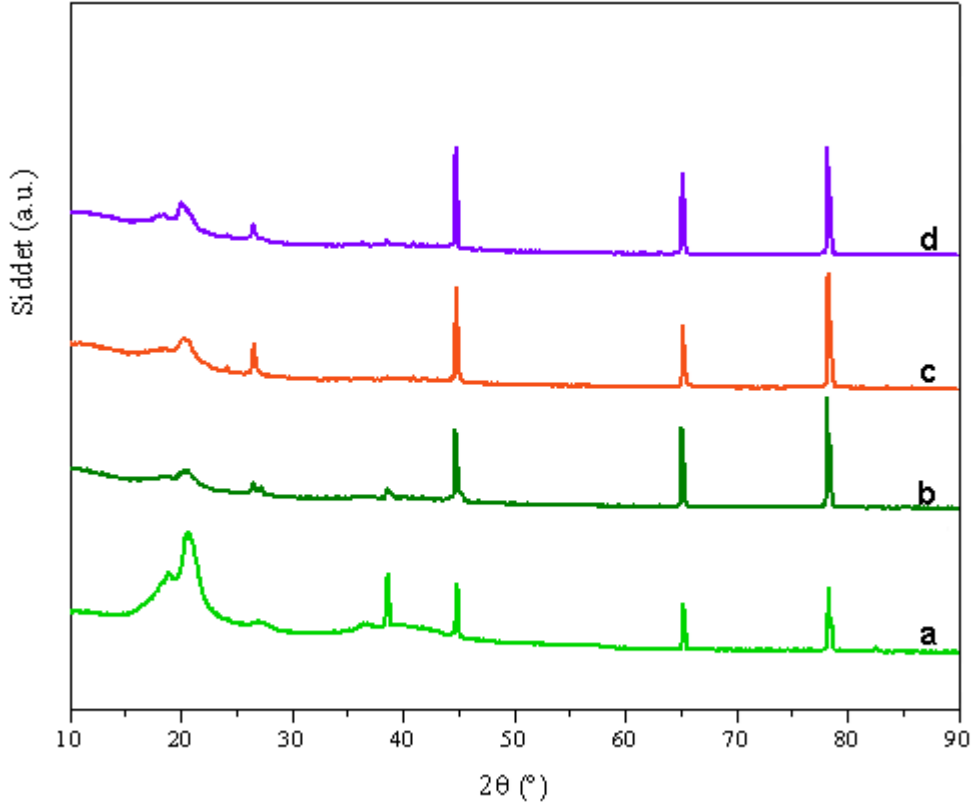
Nanokompozit içerisindeki HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarı arttığı zaman,  $\alpha$  piklerinin azaldığı  $\beta$  piklerinin yoğunluğunun arttığı görülmektedir.  $\beta$  piklerinin yoğunluğunun artışı HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin PVDF matisinde iyi dağıldığını göstermektedir (Sabira ve ark., 2017).

PVDF zincirlerinin grafen ile kompleksleşmesi, PVDF zincirleri ile moleküller arası etkileşimin azalmasına yol açacaktır. Bu durum, kristalin PVDF'nin kırınım yoğunluğundaki azalmayla kanıtlanmıştır (Devi ve Ramachandran, 2011).



**Şekil 4.18.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.

## PVDF<sub>534000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin XRD Spektrumları

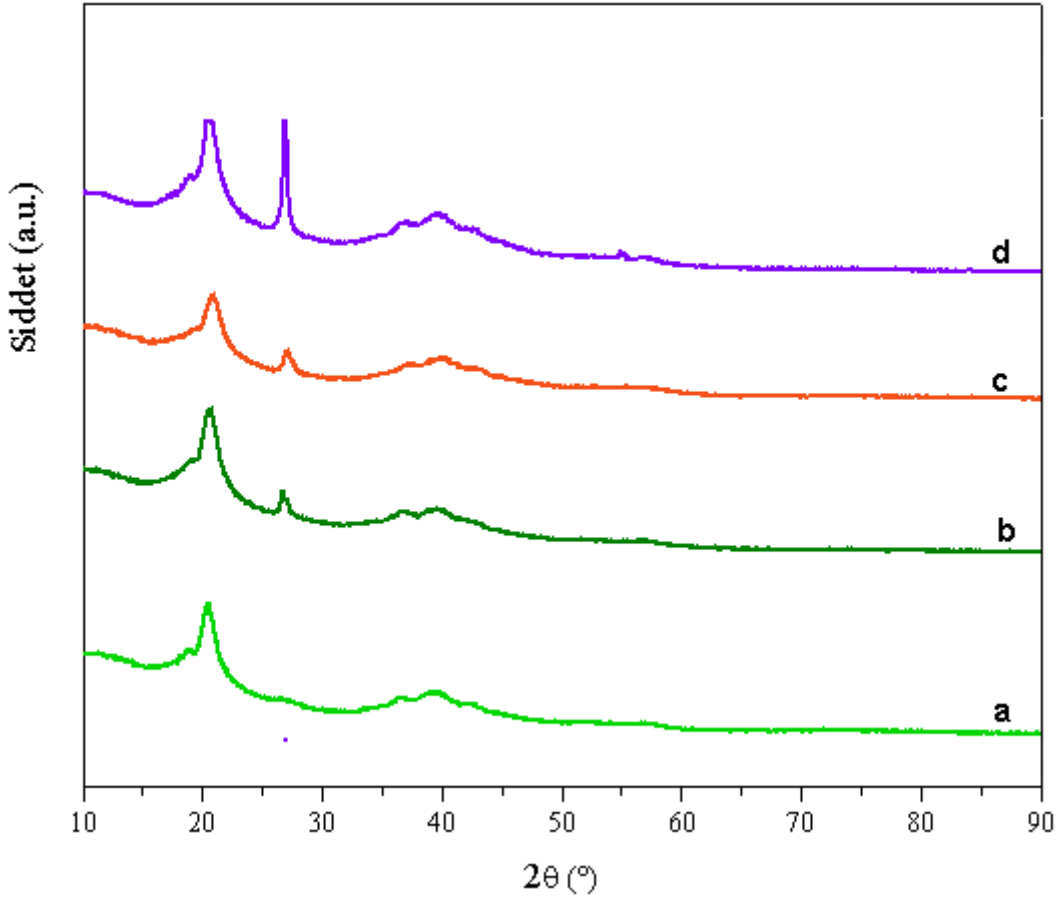


**Şekil 4.19.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.

HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin elektroğrılmış PVDF<sub>534000</sub> nanoliflerin kristal fazı üzerindeki etkisini araştırmak için, X ışını kırınım ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.19). PVDF, hazırlama koşullarına bağlı olarak  $\alpha$ ,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -faz olmak üzere üç kristal yapıya sahiptir. Genellikle  $\beta$ -faz kristal yapı, elektroğrılmış PVDF kompozitlerinde mekanik özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunan gerilme sırasında elde edilir. XRD sonuçları  $2\theta = 20,2^\circ$ , elektroğirme sırasında mekanik gerdirme ile oluşturulan elektroğrılmış liflerdeki  $\beta$ -fazının kristalliğini göstermektedir. Grafen miktarının artırılmasıyla  $\beta$  pik şiddetinin de arttığı açıkça görülmektedir.  $2\theta = 26^\circ$ 'de HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin pikleri gözlenmiş olup grafenin artırılmasıyla pik yoğunluğunun şiddetlendiği gözlenmiştir (Zhu ve ark., 2017).



## PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanokompozit Filmlerin XRD Spektrumları



**Şekil 4.20.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 PVDF nanoliflerin XRD spektrumları.

Şekil 4.20'de katkısız PVDF<sub>534000</sub> ve PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlere ait XRD spektrumları verilmiştir.

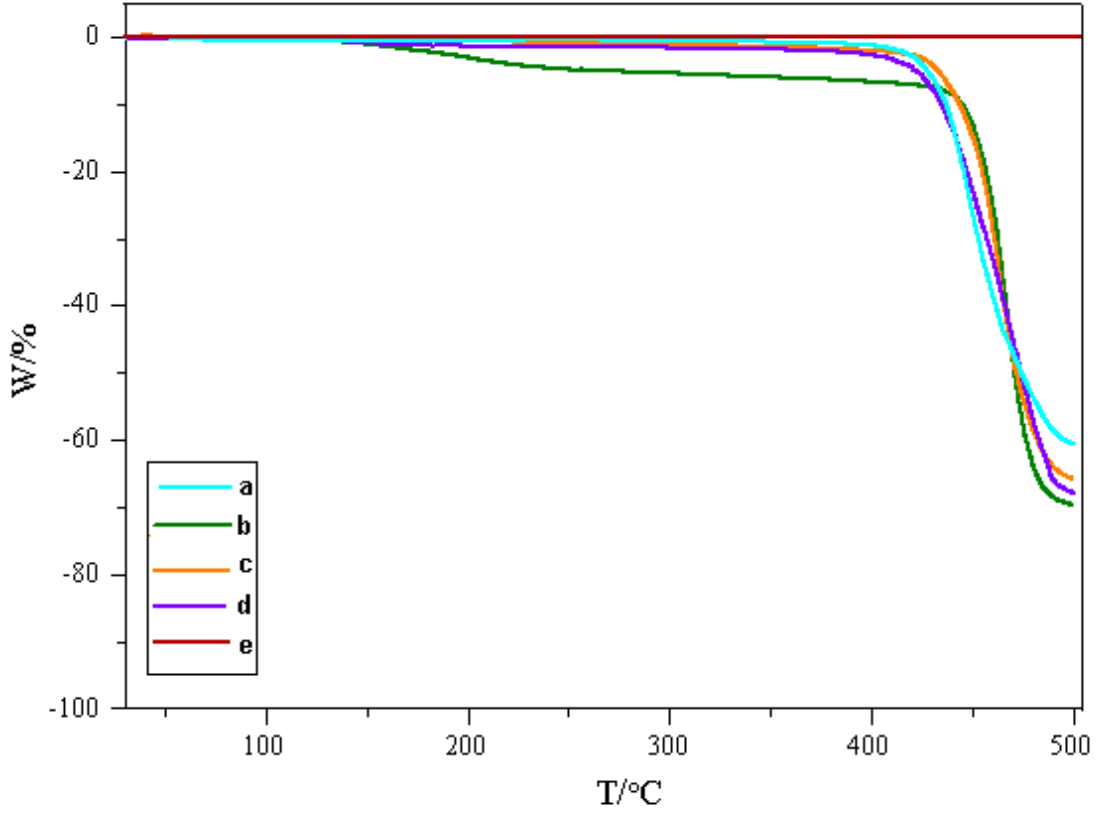
PVDF membran,  $2\theta = 20.46^\circ$ ,  $36.71^\circ$  ve  $42.61^\circ$  'de üç karakteristik PVDF kristal piki göstermiştir (Cao ve ark., 2006). PVDF'nin (110) kristal düzlemine karşılık gelen,  $\beta$ -faz piki  $20,6^\circ$  de gözlenmektedir (Zhu ve ark., 2017). Grafen miktarının artırılmasıyla  $\beta$  pik şiddetinin de arttığı açıkça görülmektedir.  $2\theta = 26^\circ$  de HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin pikleri gözlenmiş olup grafenin arttırılmasıyla pik yoğunluğunun şiddetlendiği gözlenmiştir (Zhu ve ark., 2017).

#### 4.2.4. TGA/DTG Sonuçları

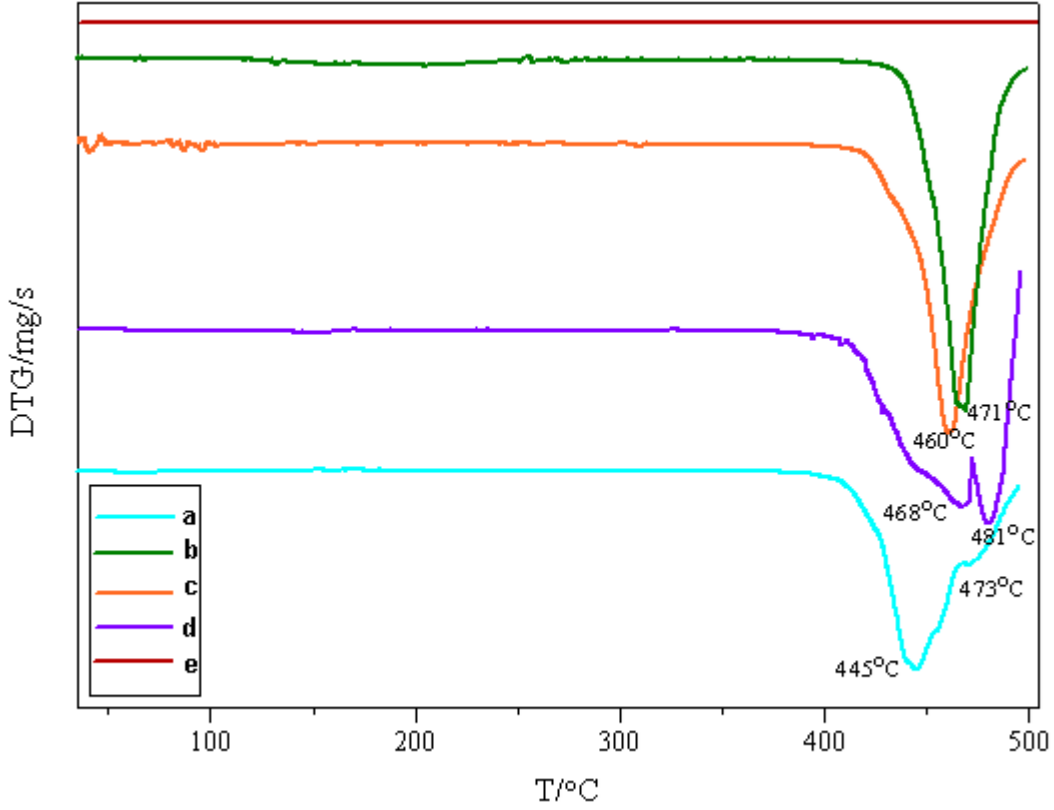
##### PVDF<sub>275000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin TGA/DTG Eğrileri

TGA, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. TGA'nın türevi olan Diferansiyel Termogravimetre (DTG) ile kütle kayıpları daha açık bir şekilde gözlenebilmektedir. Nanokompozit liflerin ısıl kararlılığı TGA/DTG ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.21 ve 4.22'de sırasıyla, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, katkısız PVDF nanolifler ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait TGA ve DTG eğrileri görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, çalışılan sıcaklık aralığında oldukça kararlı bir davranış göstermiş ve 500°C'a kadar ısıtma sonucunda önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. TGA ölçümleri incelendiğinde %10 kütle kaybının katkısız PVDF'de 445°C' de gerçekleştiği görülmektedir. Diğer nanoliflerdeki %10 kütle kayıpları sırasıyla 471, 460, 481 °C'ye karşılık gelmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi polimer zincirlerin ısıl hareketini engellerken, polimer matrisinin ısıl kararlılığını etkili bir şekilde artırmaktadır. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ve matris arasındaki arayüzey etkinliğinin farklılıkları, nanokompozitlerinin farklı termal kararlılığına neden olmaktadır (Yang ve ark., 2014).

PVDF'nin saf halde bozunma sıcaklığının, ağırlıkça % 1 HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesine bağlı olarak yaklaşık 25°C yüksek sıcaklığa doğru kaydığı görülmektedir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin varlığı polimer matrisinin ısıl kararlılığını iyileştirmiştir. Nanokompozitlerin ısıl bozulmaya karşı direnci PVDF ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen arasındaki etkileşimler ile ilgili olabilir. TGA eğrilerinde, bozunma sıcaklığına karşı kütle kaybının ilk türevi analiz edilmiştir (Jaleh ve Jabbari, 2014). Sonuçlar PVDF ve grafen arasındaki etkileşimler sebebiyle PVDF'ye HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklenmesinin nanolifin ısıl kararlılığını artırdığını göstermiştir. Bu durum HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin, katkısız PVDF polimerinin bozulmasını önleyen etkili bir termal bariyer olarak da hareket ettiğini göstermektedir (Karan ve ark., 2016). (Çizelge 4.2)



**Şekil 4.21.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 e) HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.



**4.22.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1  
c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye  
grafen%0,5 e) HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.

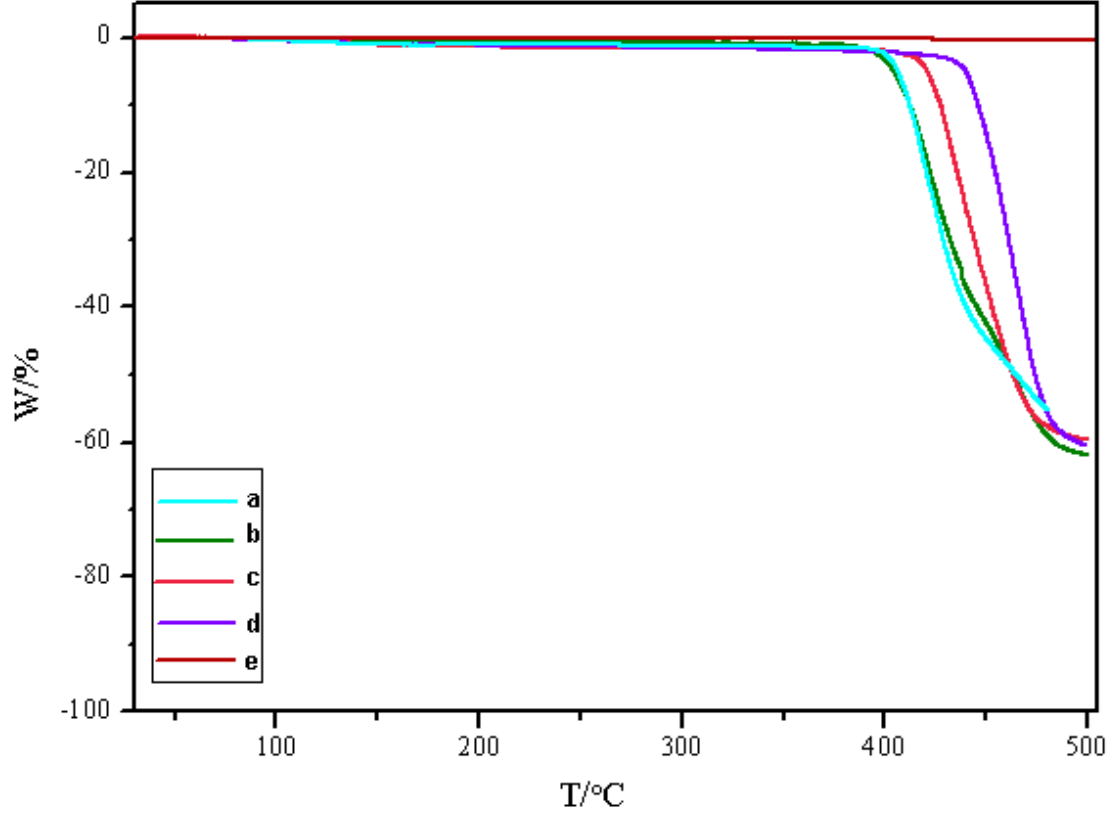
**Çizelge 4.2.** PVDF<sub>275000</sub> ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin TGA sonuçları.

| Numune                                    | T <sub>max1</sub> |
|---|-------------------|
| PVDF                                      | 445               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 | 471               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 | 460               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 | 481               |

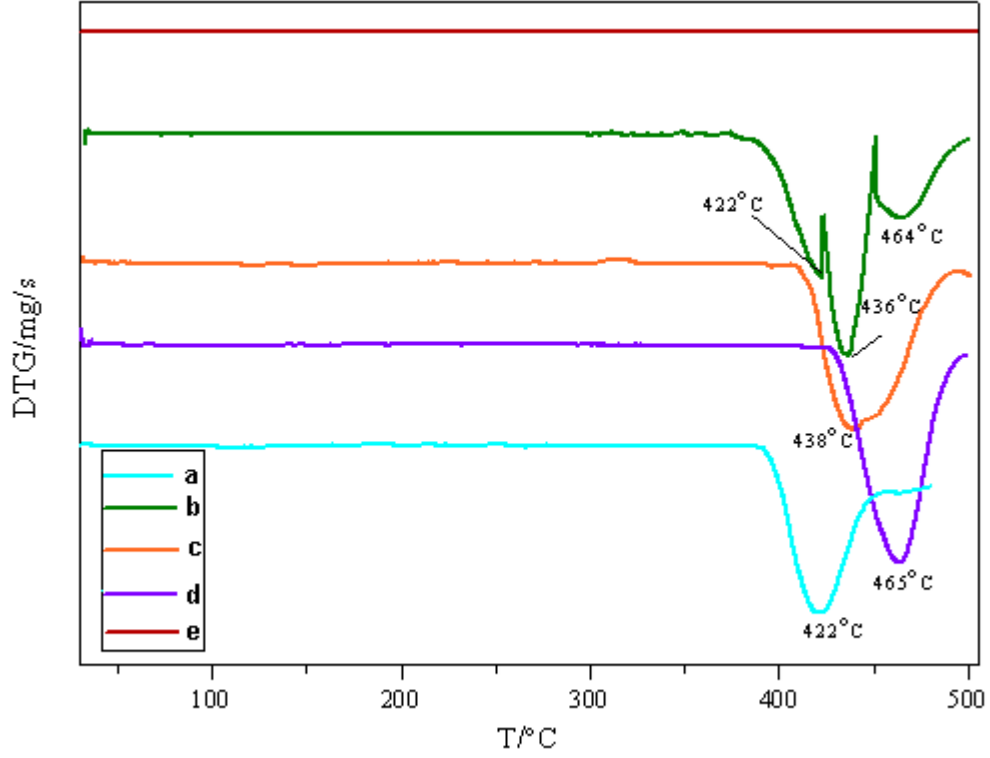
### **PVDF<sub>534000</sub> /HNO<sub>3</sub> Modifiye Grafen Nanoliflerin TGA/DTG Eğrileri**

PVDF<sub>534000</sub> nanolif, PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflere ait TGA ve türev TGA eğrileri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen, 25-500°C sıcaklık aralığında mükemmel bir ısıl kararlılık sergilemektedir. Katkısız PVDF nanolifte %10 kütle kaybının 422°C' da meydana geldiği görülmüştür. Nanoliflerdeki %10 kütle kaybı sırasıyla PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>%0,1</sub> 436, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>%0,3</sub> 438, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>%0,5</sub> 465°C'da olduğu görülmektedir. TGA sonuçları, çok küçük bir miktar HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesinin bile PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin ısıl kararlılığını önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, grafenin mükemmel ısıl kararlılığı nedeniyle, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit nanoliflerin ısıl kararlılığının, PVDF nanolifinin ısıl kararlılığından daha iyi olduğunu göstermektedir (Yu ve ark., 2011).

PVDF matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi sonucunda başlangıç bozunma sıcaklığının arttığı görülmektedir. PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen<sub>%0,5</sub> nanolifinin bozunma sıcaklığı 465°C'dur. Bu değer PVDF nanolifine kıyasla yaklaşık 43°C artmıştır (Çizelge 4.3). PVDF ve grafen tabakaları arasındaki gelişmiş van der Waals kuvvetleri, PVDF ve grafen yüzeyi arasındaki arayüzlerde polimer segmentlerinin hareketliliğini kısıtlamaktadır. Bu durum PVDF nanolifinin ısıl kararlılığının gelişmesinde grafenin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu nedenle PVDF nanolifine kıyasla PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolifi daha yüksek ısıl kararlılık göstermektedir. Muhtemelen PVDF zincirleri ile HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yüzey grupları arasında bir etkileşim söz konusudur.



**Şekil 4.23.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 e) HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.



**Şekil 4.24.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 e) HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin TGA eğrileri.

**Çizelge 4.3.** PVDF<sub>534000</sub> ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin TGA sonuçları.

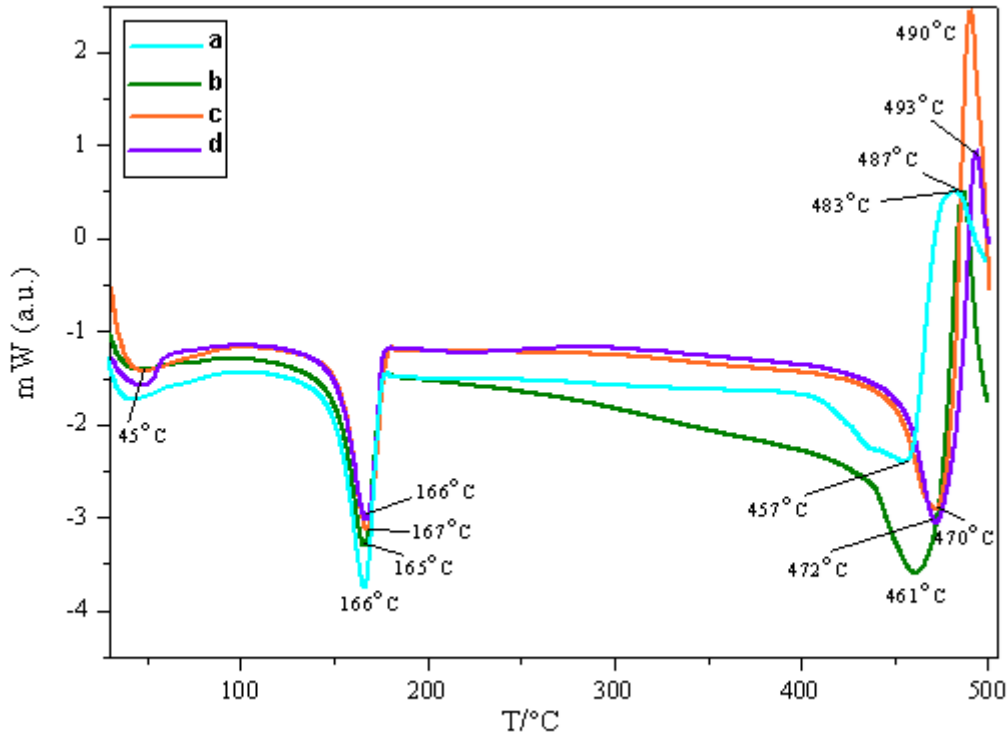
| Numune                                    | T <sub>max1</sub> |
|---|-------------------|
| PVDF                                      | 422               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 | 436               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 | 438               |
| PVDF/HNO <sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 | 465               |

#### 4.2.5. DSC Sonuçları

Elektroegirme yöntemi ile elde edilen PVDF<sub>275000</sub>, PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin erime davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak açıklanmaya çalışılmış, sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** PVDF ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin DSC sonuçları

| Numune | HNO <sub>3</sub> modifiye grafen miktarı | T <sub>m</sub> /°C |
|--------|--|--------------------|
| a      | 0,0                                      | 166                |
| b      | 0,1                                      | 165                |
| c      | 0,3                                      | 167                |
| d      | 0,0                                      | 166                |



**Şekil 4.25.** a) Katkısız PVDF b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 nanoliflerin DSC eğrileri .

Katkısız PVDF ve PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolifler için sıcaklık geçişleri ve buna karşılık gelen özellikler, Şekil 4.25'de DSC eğrileri ile incelenmiştir. Artan

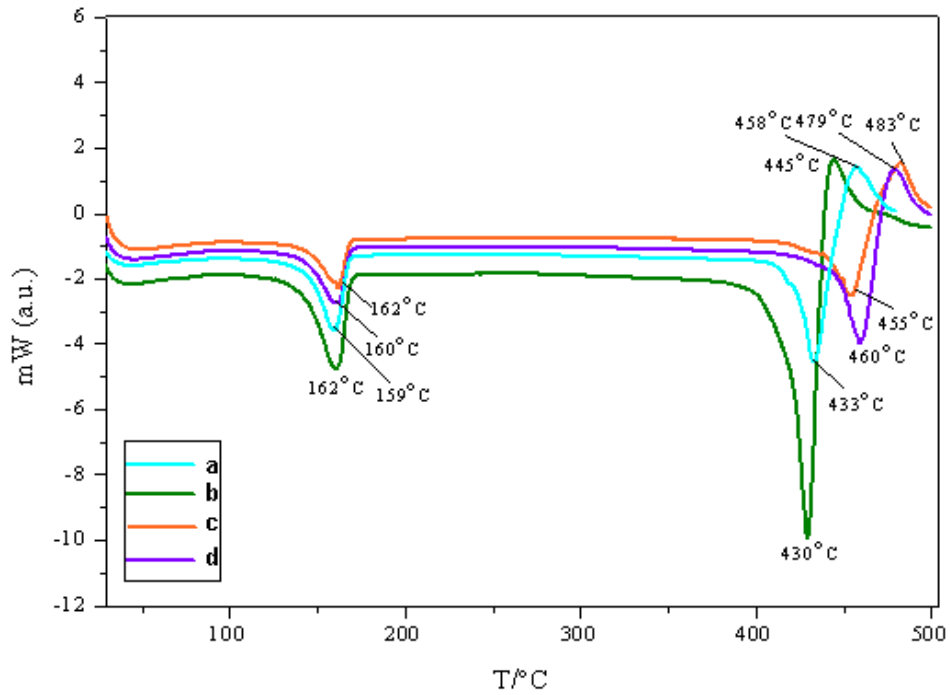


HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeriğine sahip PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozitlerin kristalliğindeki azalma görülmektedir. Bu düşüş, polimer zincirlerinin istiflenmesini engelleyen katkı maddesinin uzunluğu, dağılımı ve eğriliği gibi farklı faktörlere bağlanabilir (Ismail, Mohammed ve Fouad, 2018). Nanokompozitler arasındaki kristallik değerlerindeki değişiklikler, boyutlarındaki, dolgu yüklerindeki ve arayüzey etkileşimlerindeki farklılığa bağlanabilir.

Elektroçirime yöntemi ile elde edilen PVDF<sub>534000</sub>, PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin erime davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak açıklanmaya çalışılmış, sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** PVDF ve PVDF/ HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin DSC sonuçları

| Numune | HNO <sub>3</sub> modifiye grafen miktarı | T <sub>m</sub> /°C |
|--------|--|--------------------|
| a      | 0,0                                      | 159                |
| b      | 0,1                                      | 162                |
| c      | 0,3                                      | 162                |
| d      | 0,5                                      | 160                |



**Şekil 4.26.** a) Katkisız PVDF b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,1 c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,3 d) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%0,5 nanoliflerin DSC eğrileri .

Katkısız PVDF ve PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolifler için sıcaklık geçişleri ve buna karşılık gelen özellikler, Şekil 4.26'da DSC eğrileri ile incelenmiştir. Katkısız PVDF nanolife ait DSC termogramında, 159°C'da gözlenen pik, polimerin erime sıcaklığını doğrulamaktadır (Huang ve ark., 2014). Katkısız PVDF'ye HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklenmeye başlandığı anda erime noktası biraz yükselmeye başladığı ve %0,1 HNO<sub>3</sub> modifiye grafen için 162°C olduğu gözlenmiştir. Erime noktasında katkısız PVDF ve %0,3 HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF arasında 3°C'luk değişme gözlenmiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kristalizasyon işlemini etkiler, böylece HNO<sub>3</sub> modifiye grafen varlığında daha mükemmel bir kristal oluşabilir, bu da daha yüksek miktarda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeren membran için erime noktasını artırır (Prince ve ark., 2012). %0,5 HNO<sub>3</sub> modifiye grafen içeren numunede erime sıcaklığının 160°C' a düştüğü gözlenmektedir. PVDF'nin kristal yapısından dolayı, polimerin ısıl kararlılığında az da olsa bir düşüşe neden olmuştur.

Sonuç olarak, PVDF'ye HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmesi, endotermik pik şiddetinin artması, hem  $\alpha$  hem  $\beta$  faz kristalinitesinin yüksek olması (kristal yapıyı artırıcı) yani ısıl kararlılığı artırıcı yönde etkili olmuştur. Nanokompozit liflerin  $T_m$ 'si artan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarı ile artar, bu da HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin nanokompozit lifin kristalleşme işlemini etkilediğini açıkça gösterir.

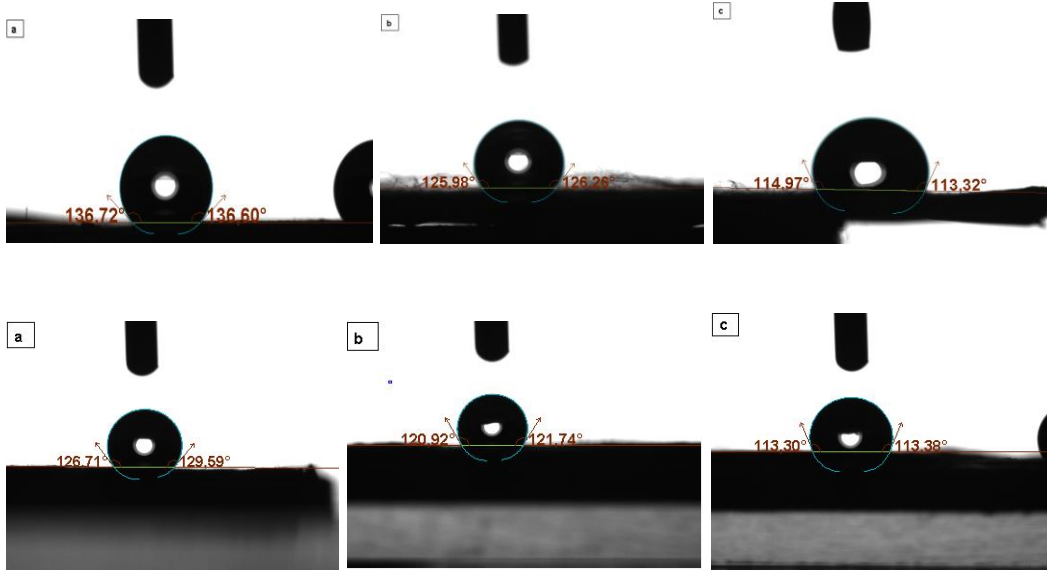
Katkısız PVDF nanolifine kıyasla daha yüksek  $T_m$ 'ye sahip PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen değeri, modifiye grafen yüzeyindeki oksijenli grupları sayesinde PVDF matrisi ile daha iyi etkileşime sahip olduğunu gösterir (Zubair ve ark., 2014).

Çözücü buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozit filmlerin alınan DSC eğrilerinde, nanoliflerin DSC eğrilerine göre bir farklılık gözlenmediğinden burada herhangi bir sonuç sunulmamıştır.

#### **4.2.6. Çözelti Parametrelerinin Belirlenmesi**

%10 (m/v) olacak şekilde aseton/DMF çözücü karışımında, PVDF'nin farklı iki molekül ağırlığında hazırlanan saf halde ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilave edilmiş

çözeltilerinden, elektroegirme ile nanolif oluşturmada etkili olan çözelti parametreleri; viskozite, elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış ayrıca bu çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su temas açısı ölçülmüştür (Şekil 4.27). Çizelge 4.6'da incelenen çözelti parametreleri, nanolif yüzeyinden alınan su değme açıları ve nanolif çapları toplu olarak verilmiştir.



**Şekil 4.27.** (üst) a) PVDF<sub>275000</sub>, b) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%<sub>0,1</sub> c) PVDF<sub>275000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%<sub>0,5</sub> ; (alt) a) PVDF<sub>534000</sub>, b) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%<sub>0,1</sub> c) PVDF<sub>534000</sub>/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen%<sub>0,5</sub> nanoliflerin su temas açısı görüntüleri.

**Çizelge 4.6.** Nanolif çapına etki eden çözelti parametreleri

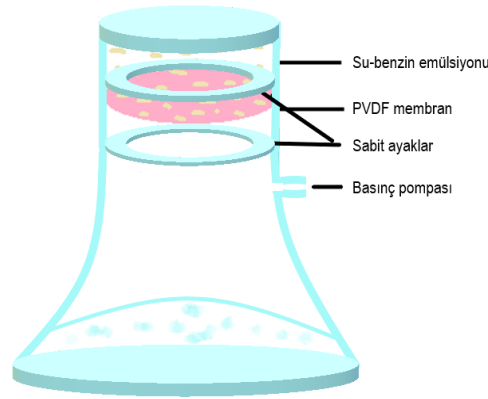
| Malzeme                                   | Nanolif çapı (nm) | Viskozite (Pa.s) | Elektriksel iletkenlik (µS/cm) | Yüzey gerilimi (mN/m) | Temas açısı, θ (°) |
|---|-------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------|
| PVDF <sub>275000</sub>                    | 83                | 0,38             | 2,19                           | 43                    | 136                |
| PVDF <sub>275000</sub> -G% <sub>0.1</sub> | 152               | 0,37             | 2,46                           | 42                    | 126                |
| PVDF <sub>275000</sub> -G% <sub>0.3</sub> | 126               | 0,35             | 3,13                           | 40                    |                    |
| PVDF <sub>275000</sub> -G% <sub>0.5</sub> | 105               | 0,30             | 3,50                           | 37                    | 114                |
| PVDF <sub>534000</sub>                    | 236               | 0,50             | 0,94                           | 52                    | 127                |
| PVDF <sub>534000</sub> -G% <sub>0.1</sub> | 505               | 0,48             | 1,15                           | 52                    | 121                |
| PVDF <sub>534000</sub> -G% <sub>0.3</sub> | 405               | 0,44             | 1,26                           | 48                    |                    |
| PVDF <sub>534000</sub> -G% <sub>0.5</sub> | 299               | 0,41             | 1,40                           | 46                    | 113                |

Çizelgeden görüldüğü gibi, viskozite azaldıkça, nanolif çapı küçülmektedir. Literatürde yer alan çalışmaların çoğunda, boncuksuz nanolif elde etmek için minimum çözelti viskozitesinin gerektiği belirtilmiştir. Çok düşük viskozitelere çalışıldığında, toplayıcı plaka üzerinde nanolif yerine boncuklarla karşılaşmak olasıdır. Çözelti viskozitesinin makul bir değerinde olması, bu sebeple çok önemlidir. Bu çalışmada viskozitenin aslında çok büyük oranlarda değişmediği ancak HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya eklenmesiyle PVDF etkileşimlerinin azalması sonucu viskozitede düşme, dolayısıyla nanolif çapında da azalma gözlenmiştir. Yüzey gerilimi, çözücünün bir fonksiyonu olarak nanolif çapına etki etmektedir. Yüzey gerilimi düşük ise, çözültide uygulanan elektriksel gerilimin etkisiyle yüzey gerilimini yenecek yeterli yükler sağlanmış olur ve kararlı jet oluşumuyla sürekli lifler elde edilir. Saf PVDF'nin yüzey gerilimi HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya eklenmesiyle birlikte azalmış böylece uygulanan gerilimle birlikte liflerin gerdirilmesi için yeterli elektrostatik yük sağlanmıştır. Yüzey geriliminin azalması nanolif çapında da azalmaya yol açmıştır. Bu arada çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri ölçüldüğünde, artan HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin kompozit yapıda artmasına bağlı olarak iletkenliğin arttığı görülmüştür. Bu artış, yüksek iletkenliğe sahip grafenin varlığından kaynaklanmaktadır. Çizelgeden, elektriksel iletkenlik değerinin artmasıyla nanolif çapında küçülme olduğu görülmektedir. Aynı gerilim değerinde, çözelti içindeki iletkenliğin artması, kararlı jet ve nanolif oluşumunda etkili olmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2006).

Temas açısı, yüzey hidrofilitasını ölçmek için önemli bir parametredir. Genel olarak, daha küçük bir temas açısı daha hidrofilik bir malzemeye karşılık gelir. Dolayısıyla hidrofilik malzeme üzerinde su damlası küresel görünümünden uzaklaşarak daha yayvan yarım daire şeklini alır. Şekil 4.27'de görüldüğü gibi, her iki molekül ağırlığında da PVDF içine eklenen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarının artırılması, temas açısının küçülmesine neden olmuştur. Bu sonuç, temas açısının incelendiği bir çalışma ile de uyum göstermektedir (Yan ve ark., 2006).

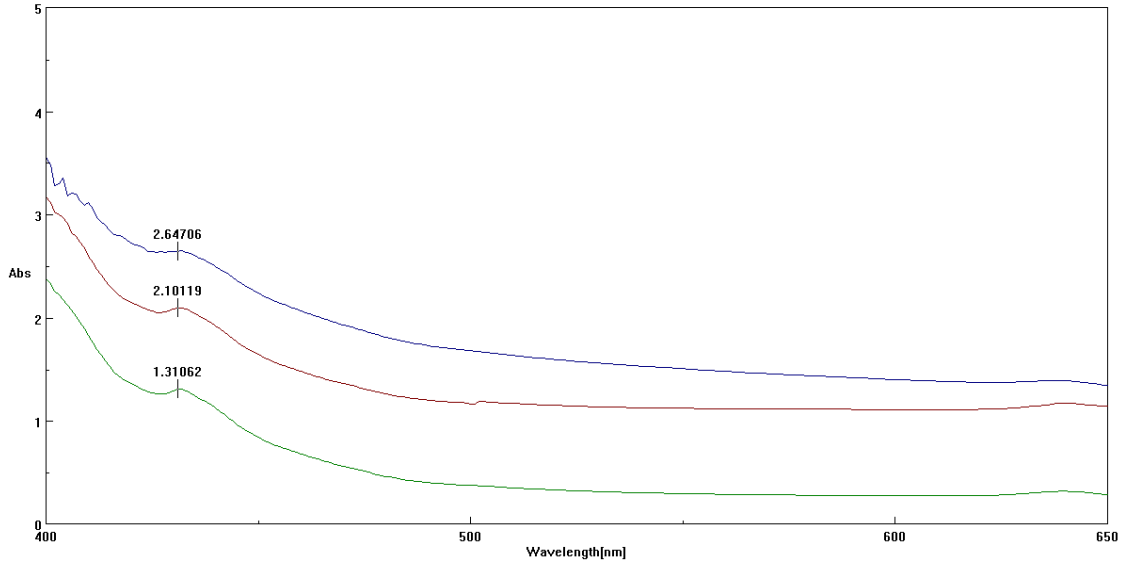
#### 4.3. PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif ve nanokompozit filmler ile su-benzin karışımlarının ayrılması ve ayırma performanslarının karşılaştırılması

PVDF, PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen kompozit nanolif ve filmlerin ultrafiltrasyon performansını değerlendirmek üzere suyun %10 (v/v) derişimde hazırlanan benzindeki karışımı, 2 saat süre ile ultrasonik homojenizatörde bekletilmek suretiyle süt görünümlü su-benzin emülsiyonları hazırlanmıştır. Ayırma işleminde kullanılan nanolif ve film membranların etkin alanı yaklaşık 5 cm<sup>2</sup>'dir. Suyun, benzin içinde hazırlanmış yaklaşık 15 µm çapında damlacıklı emülsiyonu (10 mL), nanolif ve film membranların üzerine dökülmüş ve 0,8 atm basınç uygulanarak ayırma etkinliği incelenmiştir. Ayırma için kullanılan düzeneğin şematik görüntüsü Şekil 4.28'de verilmiştir.



**Şekil 4.28.** Ultrafiltrasyon düzeneği.

Düzeneğin üst hacmine ilave edilen su-benzin emülsiyonu, basınç altında nanolif ve film membrandan geçmeye zorlanmıştır. Başlangıç ve süzüntüdeki benzin miktarları, UV-vis spektrofotometresinde, 431 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak benzin için elde edilen kalibrasyondan hesaplanmıştır. Şekil 4.29'da başlangıç ve süzüntü benzin için alınan UV spektrumları görülmektedir.



**Şekil 4.29.** Su-benzin emülsiyonunda benzinin için alınan UV-vis spektrumları

UV-vis spektrumlarından ölçümle bulunan benzinin miktarları dikkate alınarak saf PVDF ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF nanolif ve film membranların benzini ayırma % değerleri,  $C_2/100/C_1$  ( $C_1$  ve  $C_2$ , sırasıyla başlangıç ve süzüntü benzini miktarları) formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.7.** Ultrafiltrasyon düzeneği ile elde edilen % ayırma değerleri.

| Malzeme                        | Ayrılan benzini (%) |                    |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|
|                                | Saf PVDF            | 0.05 g grafen/PVDF |
| PVDF <sub>275000</sub> nanolif | 49                  | 85                 |
| PVDF <sub>275000</sub> film    | 42                  | 67                 |
| PVDF <sub>534000</sub> nanolif | 98                  | 99                 |
| PVDF <sub>534000</sub> film    | 97                  | 99                 |

Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi, her iki molekül ağırlığında da nanolif formunda membranlar ile yapılan ayırma daha başarılıdır. PVDF<sub>534000</sub> için elde edilen ayırma % değerleri daha yüksek bulunmuştur. Bu sonucu, nanolif ve film formunda gözenek boyutunun daha büyük olması ve film formunda düzensiz gözenek boyutlarından dolayı benzinin membrandan geçişinin kolay olması ve ayırma etkinliğini yükseltmesi şeklinde yorumlayabiliriz. Ancak tekrar deneylerle

ve daha yüksek uygulama basınçlarında daha tutarlı sonuçlar elde edilebilecektir. Yine çizelgeye göre çıkarılan bir başka sonuç ise hem nanolif hem de film formunda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF membranların ayırma etkinliklerinin saf PVDF membranlara göre daha iyi olduğudur. Bu sonucu, HNO<sub>3</sub> modifikasyonu ile hidrofilik karakter kazanan grafenin daha iyi etkileşime girdiği suyu benzinden daha kolay ayırarak tuttuğu şeklinde yorumlayabiliriz.

Elektroeğirmede, HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF nanoliflerin, lif çapı ve gözenek boyutu kontrolü sağlanarak hazırlanması ile, ayrılmak istenilen hedef moleküle özgü tasarım yapmanın mümkün olabileceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

## 5. YORUM

- ❖ Bu tez çalışmasındaki amaç, hidrofilik özellik gösteren hedef moleküllerin de ayrılabilmesi için ultrafiltrasyon membranı olarak tasarımılanan hidrofob PVDF malzemesine hidrofilik karakter kazandırmaktır. Bu sebeple hidrofobik özellikte olan orijinal grafen, HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilerek hidrofilik hale getirilmiş ve PVDF'ye katkılanmıştır. Poliviniliden florür (PVDF) ve PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozitlerin her iki molekül ağırlığında elektroçirme yöntemi kullanılarak nanolifleri elde edilmiştir. Elektroçirme yönteminde kullanılmak üzere farklı çözücüler denenmiş ancak en düzgün nanoliflerin aseton-DMF karışımından elde edildiği gözlenmiştir.
- ❖ Farklı iki molekül ağırlığında PVDF çözeltisi, derişim %10 (m/v) olacak şekilde hazırlanmış ve molekül ağırlığının nanolif çapına etkisi incelenmiştir. Molekül ağırlığının artması ile elektroçirme yönteminde istenilmeyen boncuk oluşumunun azaldığı, daha homojen liflerin ancak daha kalın liflerin elde edildiği gözlenmiştir.
- ❖ Farklı iki molekül ağırlığında PVDF çözeltisi, derişimleri %6 ve %10 (m/v) olacak şekilde hazırlanmış ve derişimin nanolif çapına etkisi incelenmiştir. Derişim arttıkça liflerin çapının genişlediği ve boncuk oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanokompozitlerde ise nanolif çapı, artan HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarına bağlı olarak azalmıştır.
- ❖ HNO<sub>3</sub> modifiye grafene ait FT-IR spektrumunda gözlenen absorpsiyon bandları, grafenin HNO<sub>3</sub> ile hafifçe oksitlenerek örgü yapısı kenarlarında -OH (hidroksil) grubu oluşturulduğunu göstermiştir. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF spektrumlarında 1400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında görülen absorpsiyon pikinin, C-OH eğilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, heteroatom katkısı ve asit modifiye grafenin yapısında yeni fonksiyonel grupların oluşturulduğunu ve dolayısıyla HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin başarılı bir şekilde PVDF'ye katkılanıldığını göstermektedir.
- ❖ Asit modifiye grafen için (002) kırınım piki şiddeti ve pozisyonunda belirgin bir değişiklik gözlenmezken, pik şiddetlerinin değişimi asit modifikasyonunu doğrulamaktadır. PVDF matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye



grafenin eklenmesiyle PVDF'nin pik yoğunluğundaki artış, yarı kristalin yapının, grafenin varlığına bağlı olarak değiştiğini, dolayısıyla grafenin PVDF yapısına katıldığını göstermektedir.

- ❖ PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanoliflerin ısı kararlılığı değerlendirildiğinde PVDF ve grafen arasındaki etkileşimler sebebiyle PVDF'ye HNO<sub>3</sub> modifiye grafen eklenmesinin nanolifin ısı kararlılığını artırdığını göstermiştir .
- ❖ DSC sonuçlarında, PVDF matrisine HNO<sub>3</sub> modifiye grafen ilavesi sonucunda sıcaklık geçişlerinin hafifçe daha yüksek sıcaklıklara kaydığı, erime sıcaklıklarının arttığı görülmüştür.
- ❖ Elektroçirme yöntemiyle elde edilen nanoliflerin çözelti parametreleri sonuçları değerlendirildiğinde HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya eklenmesiyle PVDF etkileşimlerinin azalması sonucu viskozitede düşme, dolayısıyla nanolif çapında da azalma olduğu, HNO<sub>3</sub> modifiye grafenin yapıya eklenmesiyle çözelti iletkenliğinin arttığı lif çapında azalma ve daha homojen lifler meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca eklenen HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarının artmasına bağlı olarak yüzey geriliminin azalması nanolif çapında da azalmaya yol açmıştır. HNO<sub>3</sub> modifiye grafen miktarının PVDF yapısında artırılması, temas açısının da azalmasına yol açmıştır.
- ❖ PVDF/HNO<sub>3</sub> modifiye grafen nanolif ve nanokompozit filmler ile su-benzin karışımlarının ayırma performanslarının karşılaştırıldığında, her iki molekül ağırlığında da nanolif formunda membranlar ile yapılan ayırma daha başarılıdır. PVDF<sub>534000</sub> için elde edilen ayırma % değerleri daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, hem nanolif hem de film formunda HNO<sub>3</sub> modifiye grafen katkılı PVDF membranların ayırma etkinliklerinin saf PVDF membranlara göre daha iyi olduğudur.

## 6. KAYNAKLAR

Abutaleb, A., Lolla, D., Aljuhani, A., Shin, H., Rajala, J., Chase, G., Effects of surfactants on the morphology and properties of electrospun polyetherimide fibers, *Fibers*, 5 (2017) 33.

Adomavičiūtė, E., Milašius, R., The influence of applied voltage on poly (vinyl alcohol)(PVA) nanofibre diameter, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 15 (2007) 63.

Agarwal, S., Wendorff, J.H., Greiner, A., Use of electrospinning technique for biomedical applications, *Polymer*, 49 (2008) 5603-5621.

Akduman, C., Kumabasar, E.P.A., Çay, A., Effect of Molecular weight on the Morphology of Electrospun Poly (vinyl alcohol) Nanofibers. *Proc. XIIIth International Izmir Textile and Apparel Symposium*, pp. 127-134.2014.

Anonim, Nanotechnology, <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology> (Erişim tarihi: **15 Ocak 2019**).

Bae, H.S., Haider, A., Selim, K.K., Kang, D.Y., Kim, E.J., Kang, I.K., Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine, *Journal of Polymer Research*, 20 (2013) 158.

Bajakova, J., Chaloupek, J., Lukáš, D., Lacarin, M., Drawing—The production of individual nanofibers by experimental method. *Proceedings of the 3rd International Conference on Nanotechnology-Smart Materials (NANOCON'11)* 2011.

Bao-Shou, S., Wang-Jun-Wei, L., Ru-Tao, W., Zhi-Xin, T., Xin, T., Xing-Bin, Y., Nitric Acid Modification of Graphane Naosheets Prepared by Arc-Discharge Method and Their Enhanced Electrochemical Properties, *Acta Physica Sinica*, 28 (2012) 1726-1732.

Basile, A., Gallucci, F. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection. John Wiley & Sons. **2010**

Bechhold, H., The permeability of ultrafilters, *Z. Phys. Chem*, 64 (**1908**) 328-342.

Betz, N., Le Moël, A., Balanzat, E., Ramillon, J., Lamotte, J., Gallas, J., Jaskierowicz, G., A FTIR study of PVDF irradiated by means of swift heavy ions, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (**1994**) 1493-1502.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C., Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology advances*, 28 (**2010**) 325-347.

Bhatt, A.S., Bhat, D.K., Santosh, M., Crystallinity, conductivity, and magnetic properties of PVDF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite films, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (**2011**) 968-972.

Buch, P., Mohan, D.J., Reddy, A., Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic–cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 309 (**2008**) 36-44.

Cao, X., Ma, J., Shi, X., Ren, Z., Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Applied Surface Science*, 253 (**2006**) 2003-2010.

Chew, S., Wen, Y., Dzenis, Y., Leong, K.W., The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine, *Current pharmaceutical design*, 12 (**2006**) 4751-4770.

Chen, G.C., Su, J., Fina, L.J., FTIR-ATR studies of drawing and poling in polymer bilaminate films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (**1994**) 2065-2075.

Definition nanowire, <https://whatis.techtarget.com/definition/nanowire> (**Erişim tarihi: 19 Mayıs 2019**).

Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Tan, N.B., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42 (**2001**) 261-272.

Devi, P.I., Ramachandran, K., Dielectric studies on hybridised PVDF–ZnO nanocomposites, *Journal of Experimental Nanoscience*, 6 (**2011**) 281-293.

Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J., Sun, G., Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors, *Materials Today*, 13 (**2010**) 16-27.

Dong, Z., Kennedy, S.J., Wu, Y., Electrospinning materials for energy-related applications and devices, *Journal of Power Sources*, 196 (**2011**) 4886-4904.

Esfahani, H., Jose, R., Ramakrishna, S., Electrospun ceramic nanofiber mats today: Synthesis, properties, and applications, *Materials*, 10 (**2017**) 1238.

Elmustafa, S.A.A., Sohal, H.S., Nanotechnology in Communication Engineering: Issues, Applications, and Future Possibilities, *World Scientific News*, (**2017**) 134-148.

Fang, J., Wang, X., Lin, T. Functional applications of electrospun nanofibers. InTech–Open Access Publisher **2011**.

Fane, A.T., Wang, R., Jia, Y., Membrane technology: Past, present and future. *Membrane and Desalination Technologies*, pp. 1-45. Springer **2011**.

Feng, L., Li, S., Li, H., Zhai, J., Song, Y., Jiang, L., Zhu, D., Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (**2002**) 1221-1223.

Gibson, P., Schreuder-Gibson, H., Pentheny, C., Electrospinning technology: direct application of tailorable ultrathin membranes, *Journal of Coated Fabrics*, 28 (1998) 63-72.

Greiner, A., Wendorff, J.H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 5670-5703.

Haider, A., Haider, S., Kang, I.K., A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*, 11 (2018) 1165-1188.

Hartgerink, J.D., Beniash, E., Stupp, S.I., Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers, *Science*, 294 (2001) 1684-1688.

Hilczer, B., Kulek, J., The effect of dielectric heterogeneity on the pyroelectric response of PVDF, *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 5 (1998) 45-50.

Huang, L., Lu, C., Wang, F., Wang, L., Preparation of PVDF/graphene ferroelectric composite films by in situ reduction with hydrobromic acids and their properties, *RSC Advances*, 4 (2014) 45220-45229.

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

Ibrahim, K.S., Carbon nanotubes-properties and applications: a review, *Carbon letters*, 14 (2013) 131-144.

Ion, I., A.C., Culetu, A., Application of an exfoliated graphite nanoplatelet-modified electrode for the determination of quitozen, *Materials Science and Engineering C*, 31 (2011) 1553-1557.

Issa, A.A., Mariam Al Ali, S., Mrlík, M., Luyt, A.S., Electrospun PVDF graphene oxide composite fibre mats with tunable physical properties, *Journal of Polymer Research*, 23 (2016) 232.

Ismail, A., Mohammed, M., Fouad, S., Optical and structural properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites, *Journal of Molecular Structure*, 1170 (2018) 51-59.

Jaleh, B., Gavary, N., Fakhri, P., Muensit, N., Taheri, S., Characteristics of PVDF membranes irradiated by electron beam, *Membranes*, 5 (2015) 1-10.

Jaleh, B., Jabbari, A., Evaluation of reduced graphene oxide/ZnO effect on properties of PVDF nanocomposite films, *Applied Surface Science*, 320 (2014) 339-347.

Ji, J., Liu, F., Hashim, N.A., Abed, M.M., Li, K., Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes for fluid separation, *Reactive and Functional Polymers*, 86 (2015) 134-153.

Joshi, J.R., Patel, R.P., Role of biodegradable polymers in drug delivery, *Int J Curr Pharm Res*, 4 (2012) 74-81.

Karan, S.K., Das, A.K., Bera, R., Paria, S., Maitra, A., Shrivastava, N.K., Khatua, B.B., Effect of  $\gamma$ -PVDF on enhanced thermal conductivity and dielectric property of Fe-rGO incorporated PVDF based flexible nanocomposite film for efficient thermal management and energy storage applications, *RSC Advances*, 6 (2016) 37773-37783.

Kidoaki, S., Kwon, I.K., Matsuda, T., Mesoscopic spatial designs of nano-and microfiber meshes for tissue-engineering matrix and scaffold based on newly devised multilayering and mixing electrospinning techniques, *Biomaterials*, 26 (2005) 37-46.

Kılıç, E., Grafen Esaslı Yeşil Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2019**.

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

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., Lee, J.H., Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in polymer science*, 35 (**2010**) 1350-1375.

Kulkarni Vishakha, S., Butte Kishor, D., Rathod Sudha, S., Natural polymers—A comprehensive review, *International journal of research in pharmaceutical and biomedical sciences*, 3 (**2012**) 1597-1613.

Ladewig, B., Al-Shaeli, M.N.Z., Fundamentals of membrane processes. *Fundamentals of Membrane Bioreactors*, pp. 13-37. Springer.2017.

Lanceros-Mendez, S., Mano, J., Costa, A., Schmidt, V.H., FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -PVDF films, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40 (**2001**) 517-527.

Lau, K., Leng, J. Multifunctional polymer nanocomposites. CRC Press 2011.

Li, J., He, A., Zheng, J., Han, C.C., Gelatin and Gelatin– Hyaluronic Acid Nanofibrous Membranes Produced by Electrospinning of Their Aqueous Solutions, *Biomacromolecules*, 7 (**2006**) 2243-2247.

Lee, A., Elam, J.W., Darling, S.B., Membrane materials for water purification: design, development, and application, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2 (**2016**) 17-42.

Lin, J., Ding, B., Yu, J., Direct fabrication of highly nanoporous polystyrene fibers via electrospinning, *ACS applied materials & interfaces*, 2 (**2010**) 521-528.

Lin, J., Tian, F., Shang, Y., Wang, F., Ding, B., Yu, J., Facile control of intra-fiber porosity and inter-fiber voids in electrospun fibers for selective adsorption, *Nanoscale*, 4 (2012) 5316-5320.

Liu, C., Shen, J., Liao, C., Yeung, K., Tjong, S., Novel electrospun polyvinylidene fluoride-graphene oxide-silver nanocomposite membranes with protein and bacterial antifouling characteristics, *Express Polymer Letters*, 12 (2018).

Lonsdale, H., The growth of membrane technology, *Journal of membrane science*, 10 (1982) 81-181.

Ma, P.X., Zhang, R., Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials*, 46 (1999) 60-72.

Mattsson, B., Ericson, H., Torell, L., Sundholm, F., Micro-Raman investigations of PVDF-based proton-conducting membranes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37 (1999) 3317-3327.

Mohammad, A.W., Teow, Y., Ang, W., Chung, Y., Oatley-Radcliffe, D., Hilal, N., Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*, 356 (2015) 226-254.

Motamedi, A.S., Mirzadeh, H., Hajiesmaeilbaigi, F., Bagheri-Khoulenjani, S., Shokrgozar, M., Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds, *Progress in biomaterials*, 6 (2017) 113-123.

Mulder, M., Polarisation phenomena and membrane fouling. *Basic Principles of Membrane Technology*, pp. 416-464. Springer.1996.

Mulyanti, R., Susanto, H., Wastewater treatment by nanofiltration membranes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, p. 012017. IOP Publishing.2018



Munir, A., Dead end membrane filtration, Laboratory Feasibility Studies in Environmental Engineering, (2006) 1-33.

Nanometaterials, <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=9539469>, (Erişim tarihi: **4 Şubat 2019**).

Nanowire, <https://whatis.techtarget.com/definition/nanowire>, (Erişim tarihi: **19 Mayıs 2019**).

Nikalje, A.P., Nanotechnology and its applications in medicine, Med chem, 5 (2015) 081-089.

Nohmi, T., Yamada, T., Polyvinylidene fluoride type resin hollow filament microfilter and process for producing the same. Google Patents **1983**.

Nollet, J.-A., Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides, Hist Acad Roy Sci, 1 (1752) 57-104.

Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K., MacDiarmid, A.G., Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, Synthetic metals, 114 (2000) 109-114.

Paul, D.R., Robeson, L.M., Polymer nanotechnology: nanocomposites, Polymer, 49 (2008) 3187-3204.

Peinemann, K.V., Nunes, S.P. Membranes for water treatment. John Wiley & Sons **2010**.

Pidgeon, N., Porritt, J., Ryan, J., Seaton, A., Tandler, S., Welland, M., Whatmore, R., Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal Society, The Royal Academy of Engineering, 29 (2004) 2004.

Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y.E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., du Toit, L.C., Ndesendo, V.M., A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (**2013**).

Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Complete Guide, <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic> (Erişim tarihi: **17 Temmuz 2019**).

Prince, J., Singh, G., Rana, D., Matsuura, T., Anbharasi, V., Shanmugasundaram, T., Preparation and characterization of highly hydrophobic poly (vinylidene fluoride)–Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 397 (**2012**) 80-86.

Qian, L., Hinestroza, J.P., Application of nanotechnology for high performance textiles, *Journal of textile and apparel, technology and management*, 4 (**2004**) 1-7.

Qin, X.H., Wang, S.Y., Filtration properties of electrospinning nanofibers, *Journal of applied polymer science*, 102 (**2006**) 1285-1290.

Radadiva, T., Properties of graphene, *European Journal of Material Sciences*, 2 (**2015**) 6-18.

Ramakrishna, S. An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific.**2005**.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.-E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R., Electrospun nanofibers: solving global issues, *Materials today*, 9 (**2006**) 40-50.

Sabira, K., Saheeda, P., Divyasree, M., Jayalekshmi, S., Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly (vinylidene fluoride)(PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite films, *Optics & Laser Technology*, 97 (**2017**) 77-83.

Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, Nanofiltration: principles and applications, Elsevier, **2005**.

Sajibul, M., Bhuyan, A., Uddin, M.N., Islam, M.M., Bipasha, F.A., Hossain, S.S., Synthesis of graphene, International Nano Letters, 6 (**2016**) 65.

Saleh, T.A., Gupta, V.K. Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications. Elsevier.**2016**

Salih, H.S.H., Modified Graphane-Polymer Nanocomposites and Their Utilization in Various Applications, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2018**.

Senecal, K.J., Ziegler, D.P., He, J., Mosurkal, R., Schreuder-Gibson, H., Samuelson, L.A., Photoelectric response from nanofibrous membranes, MRS Online Proceedings Library Archive, 708 (**2001**).

Sill, T.J., von Recum, H.A., Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering, Biomaterials, 29 (**2008**) 1989-2006.

Strathman, H., Giorno, L., Drioli, E., An Introduction to Membrane Science and Technology, Institute on Membrane Technology, (**2006**).

Strathmann, H., Membranes and membrane separation processes, 1. Principles, Encyclopaedia of Industrial Chemistry, (**2012**) 413-454.

Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E. Introduction to membrane science and technology. Wiley-VCH Weinheim.**2011**

Strathmann, H., Kock, K., Amar, P., Baker, R., The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, 16 (**1975**) 179-203.

Subramani, K., Ahmed, W., Self-Assembly of Proteins and Peptides and Their Applications in Bionanotechnology and Dentistry. Emerging Nanotechnologies in Dentistry, pp. 209-224. Elsevier **2012**.

Teo, W.E., Ramakrishna, S., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, Nanotechnology, 17 (**2006**) 89.

Traube, M., Physiologie und wissenschaftliche Medizin, Arch. An. Physiol, 87 (**1867**).

Verma, D., Goh, K.L., Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications. Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives, pp. 219-243. Elsevier **2019**.

Wan, C., Bowen, C.R., Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular, micro-and macro-structure, Journal of Materials Chemistry A, 5 (**2017**) 3091-3128.

Wang, Y., Zhou, W., A review on inorganic nanostructure self-assembly, J. Nanosci. Nanotechnol., 10 (**2010**) 1563-1583.

Wendorff, J.H., Agarwal, S., Greiner, A. Electrospinning: materials, processing, and applications. John Wiley & Sons **2012**.

Wu, H., Improving the anti-fouling and fouling release of PVDF UF membrane by chemically modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles, New South Wales, Sydney, Australia, (**2012**).

Xing, X., Yu, H., Zhu, D., Zheng, J., Chen, H., Chen, W., Cai, J., Subwavelength and nanometer diameter optical polymer fibers as building blocks for miniaturized photonics integration, Optical Communication, (**2012**) 289-319.

Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., Xianda, S., Effect of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 276 (2006) 162-167.

Yang, K., Huang, X., Fang, L., He, J., Jiang, P., Fluoro-polymer functionalized graphene for flexible ferroelectric polymer-based high-k nanocomposites with suppressed dielectric loss and low percolation threshold, *Nanoscale*, 6 (2014) 14740-14753.

Yu, D.G., Zhu, L.-M., White, K., Branford-White, C., Electrospun nanofiber-based drug delivery systems, *Health*, 1 (2009) 67.

Yu, J., Jiang, P., Wu, C., Wang, L., Wu, X., Graphene nanocomposites based on poly (vinylidene fluoride): structure and properties, *Polymer Composites*, 32 (2011) 1483-1491.

Zeng, J., Xu, X., Chen, X., Liang, Q., Bian, X., Yang, L., Jing, X., Biodegradable electrospun fibers for drug delivery, *Journal of controlled release*, 92 (2003) 227-231.

Zhao, Z., Li, J., Yuan, X., Li, X., Zhang, Y., Sheng, J., Preparation and properties of electrospun poly (vinylidene fluoride) membranes, *Journal of applied polymer science*, 97 (2005) 466-474.

Zhou, C., Chen, S., Lou, J., Wang, J., Yang, Q., Liu, C., Huang, D., Zhu, T., Graphene's cousin: the present and future of graphane, *Nanoscale research letters*, 9 (2014) 26.

Zhou, F.L., Gong, R.H., Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns, *Polymer International*, 57 (2008) 837-845.

Zhu, P., Zhu, J., Zang, J., Chen, C., Lu, Y., Jiang, M., Yan, C., Dirican, M., Selvan, R.K., Zhang, X., A novel bi-functional double-layer rgo–pvdf/pvdf composite nanofiber membrane separator with enhanced thermal stability and effective polysulfide inhibition for high-performance lithium–sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 15096-15104.

Zsigmondy, R., Bachmann, W., Ueber neue filter, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 103 (1918) 119-128.

Zubair, M., Jose, J., Emwas, A.H., Al-Harhi, M.A., Effect of modified graphene and microwave irradiation on the mechanical and thermal properties of poly (styrene-co-methyl methacrylate)/graphene nanocomposites, *Surface and Interface Analysis*, 46 (2014) 630-639.

## **EK 1 - Tezden Türetilmiş Bildiriler**

1. Sündüz Alemdar, Nursel Pekel Bayramgil Su saflaştırılması için Ultrafiltrasyon PVDF Nanoliflerin hazırlanması ve karakterizasyonu. 31. Ulusal Kimya Kongresi, Sözlü sunum, İstanbul, 10 - 13 Eylül 2019.