MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Amino Modifiye Polietilen Tereftalat (PET) Nanofiberlerin Hazırlanması ve Atık Su Arıtma Performanslarının Araştırılması

YAŞAR CAN AYRA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Amino Modifiye Polietilen Tereftalat (PET) Nanofiberlerin Hazırlanması ve Atık Su Arıtma Performanslarının Araştırılması

YAŞAR CAN AYRA
(520816001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

İSTANBUL, 2018

ÖNSÖZ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında yürütülen bu yüksek lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi BAPKO birimi tarafından FEN-C-YLP-081117-062 kodlu proje kapsamında destek almış ve Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana her zaman ve her konuda yol gösteren, üzerimde çok emeği olan, aktardığı bilgi ve birikim ile beraber gösterdiği yakın ilgi, güven ve destekleri için, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a,

2011 yılından bugüne kadar her konuda desteklerini benden asla esirgemeyen ve hep arkamda olan, her zaman bana güvenen ve iyiliğimi gözeten eş danışman hocam Prof. Dr. Bahattin YALÇIN'a,

Her zaman gösterdiği destek ve ilgi için değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a

Değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. İskender YILGÖR'e, FESEM analizleri konusunda yardımları sebebiyle Dr. Barış YAĞCI'ya,

Laboratuvarla sınırlı kalmayan arkadaşlıkları ve destekleri için Sayın Dr. Burcu OKTAY, Sayın Dr. Emre BAŞTÜRK ve Sayın Burçin TÜZÜNER'e,

Her zaman yanımda olan değerli dostlarım Sayın Ayhan DEVECİ'ye, Sayın Mert BENLİ'ye, Sayın Ömer Berkay DAĞLI'ya, değerli meslektaşım ve çocukluk arkadaşım Umut BENZER'e, bilime, özellikle kimyaya olan sevgimin tutku haline gelmesinin sorumlusu olan Sayın Hazal Özlem ERUŞ'a, değerli büyüğüm Sayın Tahsin KIZILAY'a ve Türkiye Kimya Derneği'ne, yanıbaşımda olmasından mutluluk duyduğum pek değerli Merve ERCAN'a, annem Fatma AYRA ve babam Mehmet AYRA'ya

Teşekkür ederim.

Temmuz 2018 **Y. Can AYRA**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
SEMBOLLER ..... **vi**
KISALTMALAR ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Giriş 1
1.2. Amaç 3
1.3. Genel Bilgiler 4
1.3.1. Atık su ve ağır metal kirliliği 4
1.3.2. Polietilen tereftalat 5
1.3.3. Nanofiberler 9
1.3.3.1. Nanofiberler hakkında genel bilgi 9
1.3.3.2. Nanofiber üretim yöntemleri 12
1.3.4. Polimerik fiber modifikasyon yöntemleri 28
1.3.4.1. Fiber eldesinden sonra modifikasyon yöntemi 30
1.3.4.2. Fiber eldesinden önce modifikasyon yöntemi 33
1.3.5. Filtrasyon teknolojisi ve önemi 34
2. MATERYAL VE YÖNTEM **39**
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 39
2.1.1. Polietilen tereftalat 39
2.1.2. Polietilen imin 39
2.1.3. Trifloro asetik asit 39
2.1.4. Hekzafloro izopropanol 40
2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar 40
2.2.1. Elektrospin düzeneği 40
2.2.2. Liyofilizatör (Freeze-Dryer) 40
2.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı 40
2.2.4. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi 41
2.2.5. Temas açısı ölçüm cihazı 41
2.2.6. Süzme düzeneği 41

2.2.7. Taramalı elektron mikroskobu 41
2.2.8. Indüktif olarak eşleştirilmiş plazma - kütle spektrometresi 41
2.3. Deneysel Çalışmalar 42
2.3.1. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospin yöntemi ile nanofiber eldesi 42
2.3.1.1. Atık içme suyu şişesi kaynaklı PET polimeri için uygun çözücü seçimi 42
2.3.1.2. Polietilen imin çözeltisi çözücü değişimi 44
2.3.1.3. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinin hazırlanması ve polietilen imin ile modifikasyon 44
2.3.1.4. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinden elektrospin ile nanofiber eldesi 45
2.3.2. PET ve amino-modifiye PET nanofiberlerin atık su arıtma performansının araştırılması 45
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
3.1. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin FTIR Analizi 47
3.2. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin SEM ile Morfolojik Analizi 48
3.2.1. PET-C0 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi 48
3.2.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi 49
3.2.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi 50
3.2.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi 51
3.3. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin FESEM-EDS ile analizi 52
3.3.1. PET-C0 kodlu nanofiberin EDS analizi 52
3.3.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin EDS analizi 53
3.3.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin EDS analizi 54
3.3.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin EDS analizi 55
3.4. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Temas Açısı Tayini 56
3.4.1. PET-C0 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü 57
3.4.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü 57
3.4.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü 58
3.4.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü 59
3.5. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Termal Karakterizasyonu 60
3.6. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Atık Su Ağır Metal Tutma Performansı 60
4. SONUÇ 62

ÖZET

AMİNO MODİFİYE POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE ATIK SU ARITMA PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Temiz suya erişebilirlik dünyanın her yerinde karşımıza çıkan önemli bir problemdir. Bu problemin başlıca sebepleri endüstriyel ve evsel atıklar ile hızlı kentleşmedir. Atık su parametrelerinin toksikolojik olarak en önemli etmeni anorganik kirleticiler olan ağır metallerdir. Ağır metaller, organik kirleticilerden farklı olarak biyobozunur değildirler ve biyokütle ile transferi oldukça hızlı olmaktadır.

Çevresel etkisi büyük olan bir diğer problem ise polimerik malzemelerin oluşturduğu atık kirliliğidir. Polietilen tereftalat çok yaygın olarak kullanılan bir poliesterdir. Son tüketici kullanımına bağlı olarak polietilen tereftalat polimerinden üretilen içme suyu şişeleri ciddi bir atık sorunu oluşturmaktadır. PET'in alışılagelmiş geri dönüşüm yöntemleriyle moleküler ağırlığının düştüğü, ekonomik olarak sınıf kaybettiği, ek sarf bileşene ve/veya ek enerji sarfiyatına ihtiyacı bilinen bir gerçektir.

Bu çalışmada bu iki problemin beraber çözümü ile birlikte atık PET içme suyu şişelerinin yüksek katma değerli ürüne dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda hedef kirlilik olarak ağır metal kirleticileri belirlenmiş ve PET polimeri nanofiber eldesinden önce modifikasyon yöntemi kullanılarak polietilen imin ile modifiye edilmiştir. Süzme işlemi üretilen nanofiberlerin adi süzgeç kağıdının destek tabaka olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Filtre performansları süzme öncesi ve sonrası çözelti örneklerinin İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometresi ile analiz edilmesiyle belirlenmiş ve kıyaslanmıştır. Nanofiber morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ile incelenmiştir. Amino modifiye ve modifiye olmayan nanofiberlerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi ve Enerji Dağılımı Spektrometresi ile analiz edilmiştir. Nanofiber malzemenin ıslanabilirliği temas açısı ölçümü ile ortaya konulmuştur. Malzemelerin termal karakteri Termal Gravimetrik Analiz ile aydınlatılmıştır. Amino modifiye PET nanofiberlerin alüminyum, kurşun ve bakır metali tutuculuğunda yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT

PREPARATION OF AMINO MODIFIED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) NANOFIBERS AND INVESTIGATION OF THEIR WASTE WATER FILTRATION PERFORMANCE

Clean water accessibility is a global problem that caused by rapid urbanization, industrial and domestic waste water. Inorganic contaminants such as heavy metals are the preeminent factor in toxicological perspective. Unlike organic contaminants, heavy metals are not biodegradable and they have an inevitable attribute like quite rapid biomass transfer.

Another problem with a huge environmental impact is the pollution caused by polymeric materials. Polyethylene terephthalate is a widely used polyester. PET water bottles, depending on the end use, constitute a serious waste problem. It is a well-known fact that conventional recycling methods for PET cause the reducing of molecular weight and loss of economical product grade. Also, these recycling methods depend on high energy consumption and/or additional chemical agents.

In this study, it was aimed to solve these environmental problems side by side, while waste PET water bottles are being converted into high value-added goods. Within this scope, heavy metal contaminants were chosen as the main problem to be solved and PET polymeric nanofiber was modified with polyethylene imine by pre-modification method. The filtration process was applied with the use of basic filter paper as a supporting layer.

The amount of heavy metal concentration in waste water were investigated by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and compared before and after the filtration process. Nanofiber morphology investigated by Scanning Electron Microscope images. Amino modified and unmodified nanofibers chemical properties analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. Nanofiber wettability performance detected by contact angle measurement. Thermal properties of nanofibers determined by Thermal Gravimetric Analysis. It was observed that amino modified nanofibers have a high capacity for aluminum, copper and lead metal uptake performance.

SEMBOLLER

°C **:** Celcius sıcaklık birimi

µm **:** Mikrometre

kV **:** Kilovolt

mm **:** Milimetre

nm **:** Nanometre

T_5 **:** %5 kütle kaybı gerçekleşen sıcaklık

T_{50} **:** %50 kütle kaybı gerçekleşen sıcaklık

T_g **:** Camsı geçiş sıcaklığı

KISALTMALAR

AC : Alternatif Akım

AKM : Askıda Katı Madde

DC : Doğru Akım

EDS : Enerji Dağılım Spektroskopisi

FTIR : Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi

HDPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen

HFIP : Hekzafloro Isopropanol

HTAB : Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür

LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen

PAN : Poliakrilo Nitril

PCL : Polikaprolakton

PEI : Polietilen Imin

PEO : Polietilen Oksit

PET : Polietilen Tereftalat

PLA : Polilaktik Asit

PPM : Milyonda Bir Kısım

RPM : Dakikada Gerçekleşen Dönüş Hızı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SI : Système Internationale d'Unités

TFA : Trifloro Asetik Asit

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Teknolojilerin gelişim eğrileri 1
Şekil 1.2. "Nanofiber" terimi arama sonuçları 2
Şekil 1.3. Dünyada PET üretim 2014 yılı miktarı ve 2020 projeksiyonu 5
Şekil 1.4. PET polimerinin kimyasal geri dönüşümü için başlıca reaksiyon tipleri .. 7
Şekil 1.5. İnsan saçı ile nanofiber mukayesesi 9
Şekil 1.6. (a) örülmüş doku, (b) örülmemiş doku, (c) elektrospin ile elde edilmiş örülmemiş malzemedeki polimer zincirlerinin içiçe geçmesi ya da dolanması sebebiyle oluşan kaynak noktaları benzeri bağlantı formları 9
Şekil 1.7. Nanofiber malzeme uygulama alanları 10
Şekil 1.8. Nanofiberden imal edilen tekstil ipliği örneği 10
Şekil 1.9. Doku iskelesi morfolojik avantaj mukayesesi 11
Şekil 1.10. Nanofiber hücre doku iskeleti 11
Şekil 1.11. Batarya ile güç alan portatif nanofiber aparatı 11
Şekil 1.12. Çekme yöntemi ile nanofiber eldesi 13
Şekil 1.13. Kalıp sentez yöntemi ile nanofiber eldesi 13
Şekil 1.14. Faz ayırma yöntemi ile nanofiber doku eldesi 14
Şekil 1.15. Kendiliğinden bir araya gelme yöntemi ile elde edilen nanofiber 14
Şekil 1.16. Elektrospin düzenek şeması 15
Şekil 1.17. Cooley'in 1902 yılında alındığı patentin 2. sayfası 5. figürü 16
Şekil 1.18. Toplayıcı plaka ile polimerik damla arası mesafe etkisi 16
Şekil 1.19. Elektrospin işleminin ve Taylor konisinin şematik gösterimi 18
Şekil 1.20. PAN polimeri fiber morfolojisi üzerine konsantrasyon etkisi; 19
Şekil 1.21. NaCl katılımı ile net yük yoğunluğun PEO morfolojik etkisi 20
Şekil 1.22. Çeşitli fiber yapıları 21
Şekil 1.23 Oktan ile mineral yağından oluşan iç kısım uzaklaştırılarak imal edilen PVP ve TiO_2 kompozit yapılı içi kısmı boş nanofiberler 21
Şekil 1.24. Elektrospin işleminde çoklu uç ile nanofiber eldesi örneği 22
Şekil 1.25. Elektrospin yöntemi ile elde edilen nanokablo 22
Şekil 1.26. Elektrosprey – Elektrospin düzeneği 23
Şekil 1.27. Taylor konisi oluşumu 24
Şekil 1.28. Voltaj azaltılması ile beraber çoklu jet oluşumunun tek jet oluşumuna dönüşümü 25

Şekil 1.29 Elektrospin işleminde jet ilerlemesi esnasında gerçekleşen kararsızlıklar 25
Şekil 1.30. Alternatif Akım ile çalışan elektrospin düzeneği şeması 27
Şekil 1.31. AC akım ile elde edilen nanofiber görüntüsü 27
Şekil 1.32. (a) 3 eksen hareketli hedef plaka yüzeyine 1 mm mesafede oluşturulan taylor konisi ile düşük voltaj nanofiber üretim düzeneği, (b) Düşük voltajlı yakın alan elektrospin düzeneği 28
Şekil 1.33. Düşük voltaj ile üretilen nanofiberler 28
Şekil 1.34. Nanofiber dokulu biyosit içeren malzeme için genel üretim teknikleri .. 29
Şekil 1.35. PVDF nanofiber morfolojisi üzerine termal modifikasyon etkisi 30
Şekil 1.36. PET fiberleri için fiber eldesi ardından yapılan modifikasyon sonucu yüzey morfolojileri 33
Şekil 1.37. Scopus veritabanı "wastewater treatment" terimi yıllara bağlı arama sonucu 34
Şekil 1.38. Konvansiyonel Filtre Çalışma Prensibi 35
Şekil 1.39. Konvansiyonel film filtre SEM görüntüsü 35
Şekil 1.40. Nanofiber atık su arıtım filtresi SEM görüntüsü 36
Şekil 1.41. (a) Esnek olmayan solvent ile döküm film, (b) Esnek elektrospin ile elde edilmiş materyal 36
Şekil 1.42. Atık su arıtımında kullanılan polipropilen destek tabakalı poliüretan nanofiber tabakası 37
Şekil 1.43. Scopus veritabanında "nanofiber filtration" terimi yıllara bağlı arama sonucu 37
Şekil 2.1. Laboratuvar tipi elektrospin cihazı 40
Şekil 2.2. %10 PET- HFIP nanofiber SEM görüntüsü 43
Şekil 2.3. %10 PET- TFA nanofiber SEM görüntüsü 43
Şekil 2.4. Amino modifiye PET nanofiber eldesi şematik gösterimi 44
Şekil 2.5. AKM filtre süzme düzeneği 46
Şekil 3.1. Nanofiberlerin FTIR grafikleri 47
Şekil 3.2. PET-C0 nanofiber morfolojisi 48
Şekil 3.3. PET-C0 nanofiber atık su uygulama öncesi sonrası SEM görüntüsü 48
Şekil 3.4. MPET-C20 nanofiber morfolojisi 49
Şekil 3.5. MPET-C20 nanofiber atık su uygulama öncesi sonrası SEM görüntüsü 49
Şekil 3.6. MPET-C30 nanofiber morfolojisi 50

Şekil 3.7. MPET-C30 nanofiber atık su uygulama öncesi sonrası SEM görüntüsü . 50
Şekil 3.8. MPET-C40 nanofiber morfolojisi 51
Şekil 3.9. MPET-C40 nanofiber atık su uygulama öncesi sonrası SEM görüntüsü 51
Şekil 3.10. PET-C0 nanofiberi EDS analizi grafiği 52
Şekil 3.11. MPET-C20 nanofiberi EDS analizi grafiği..... 53
Şekil 3.12 MPET-C30 nanofiberi EDS analizi grafiği..... 54
Şekil 3.13. MPET-C40 nanofiberi EDS analizi grafiği..... 55
Şekil 3.14. Temas açısı şematik gösterimi 56
Şekil 3.15. Modifiye Edilmemiş PET Nanofiber 57
Şekil 3.16. MPET-C20 nanofiberi temas açısı ölçümü..... 57
Şekil 3.17. MPET-C30 nanofiber temas açısı görüntüleri. 58
Şekil 3.18. MPET-C40 nanofiber temas açısı görüntüleri. 59
Şekil 3.19. TGA termogramı..... 60
Şekil 3.20. Nanofiber ağır metal tutuculuk performansı..... 61

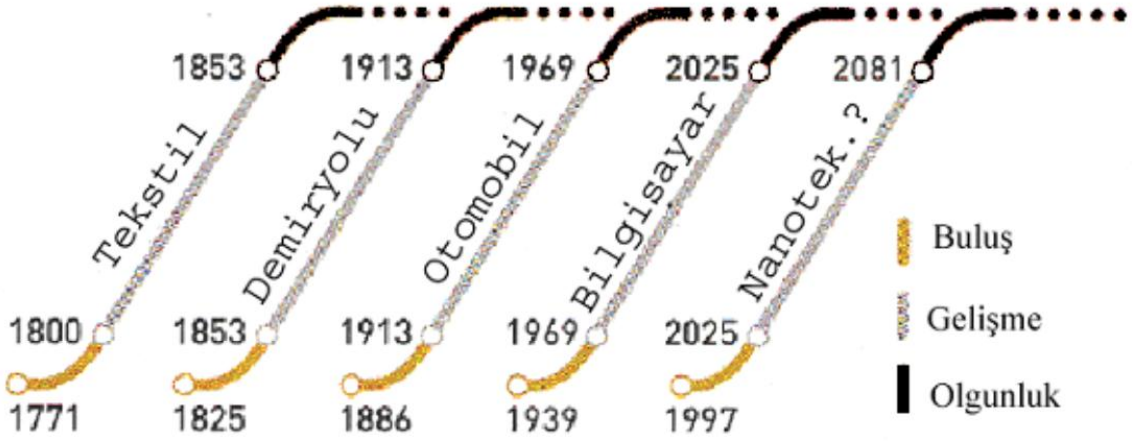
TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. PET yaygın ticari isimleri ve üreticileri 8
Tablo 1.2. 1902-2004 yılları arası elektrospine ilişkin alınan başlıca patentler 17
Tablo 1.3. PET polimeri için fiber eldesinin ardından modifikasyon yöntemleri mukayese tablosu 32
Tablo 2.1. Elektrospin Parametreleri 45
Tablo 3.1. PET-C0 nanofiberi EDS analizi tablosu 52
Tablo 3.2. MPET-C20 nanofiberi EDS analizi tablosu 53
Tablo 3.3. MPET-C30 nanofiberi EDS analizi tablosu 54
Tablo 3.4. MPET-C40 nanofiberi EDS analizi tablosu 55
Tablo 3.2. TGA termogram veri tablosu 60

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Nano kelime kökeni olarak yunanca kaynaklı olup, cüce manasına gelmektedir ancak günümüzde bu kullanımından ziyade çok küçük ölçekli üretim imkânı ve bu imkân kaynaklı üstün, alışılagelmemiş özellikleri olan malzemeleri nitelemekte kullanılmaktadır. SI birim sisteminde 1 metre uzunluğunun karşılığı 10^9 nanometredir. Richard Feynman'ın 1959 yılında yaptığı konuşmada "There's a plenty of room at the bottom – Alt tarafta daha çok yer var" olarak bahsettiği nanoteknoloji, bugün dünyada giderek önem kazanan ve gelişmelere daima açık bir alandır [1]. Terim olarak N. Tanugichi tarafından 1974 yılında ve E. Drexler tarafından 1986 yılında kullanılan nanoteknoloji; nanoboyutlu materyallerin üretilmesini ve geliştirilmesini amaçlayan bilim dalı olup, kimya merkezli malzeme biliminde üstün nitelikli malzemeler eldesinde yeni bir çağı temsil etmektedir [2-3].



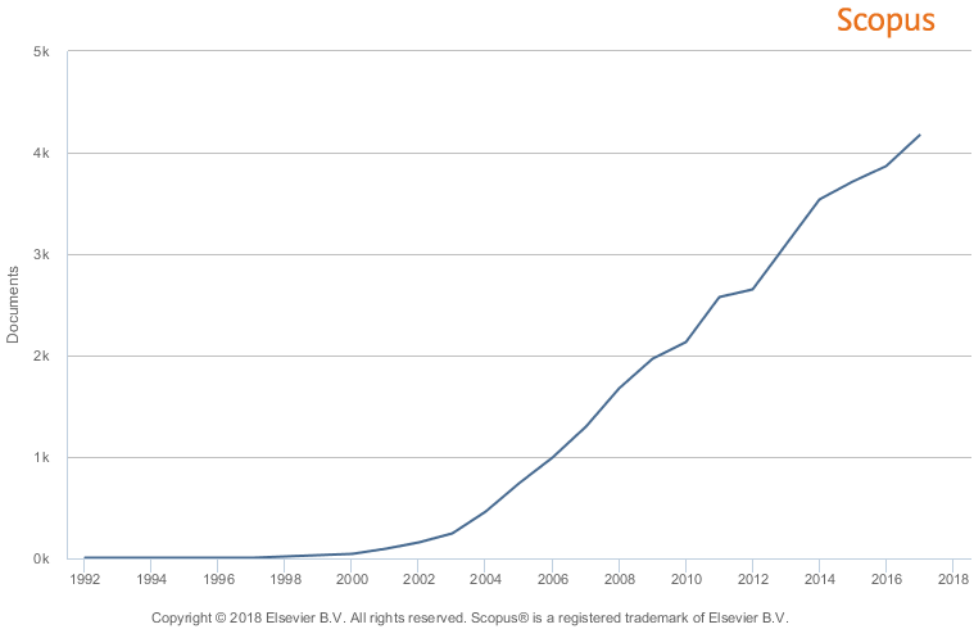
Şekil 1.1. Teknolojilerin gelişim eğrileri [4]

Son 250 yıldaki başlıca teknolojik gelişmeleri göz önüne aldığımızda bunları tekstil, demiryolu, otomobil, bilgisayar ve içerisinde bulunduğumuz dönem itibariyle nanoteknoloji olarak sıralayabiliriz [4]. İnsanlığın uzun yıllardır kullandığı, kimyasal ve fiziksel özelliklerini çok iyi bildikleri materyaller bile nano boyuta indirgendiklerinde farklı özellikler ve karakteristikler göstermektedir. Nanoteknoloji bugün gelişim eğrisinin henüz başlarında olmakla beraber ülkemiz açısından da büyük bir potansiyel vaad etmektedir. Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003 – 2023 Strateji Belgesi'nde de bahsedildiği gibi nanoteknoloji ve üstün nitelikli materyallere yönelim ülkemizin, geleceğin jenerik teknolojilerinde egemenlik sağlayarak uluslararası toplumun refah içinde bir üyesi olmasını ve yarınlarını garanti altına alacaktır [5].

Nanoteknoloji üzerine Feynman'ın da bahsettiği gibi iki yaklaşım söz konusudur. Bunlardan ilki mevcut makinelerin küçültülerek nano boyutta işlevsel hale getirilmesine, ikincisi ise nanoboyutlu yapı bloklarıyla bu makinelerin yapılmasına dayanmaktadır [1, 4]. Merkez bilim olarak adlandırılan kimya biliminin öncülüğü burada bir adım daha öne çıkmaktadır. Zira, bir kimyacının gerçekleştirdiği her reaksiyon atomlar arası etkileşimlerle ilerlediğinden hali hazırda nanoboyutta çalışmaktadır.

Geçtiğimiz yüzyılda endüstriyel anlamda malzeme teknolojisinde alınan mesafe ve yapılan araştırma sayısına oranla, bugün dünyanın her yanında gösterilen efor ile birlikte üstel bir biçimde artmakta ve 2016 Nobel Kimya Ödülü'ne konu olan moleküler makinalar gibi gelişmelere imkân tanımaktadır [6]. 2017 yılında ise ilk uluslararası nano ölçekli araba yarışı yapılmıştır [7].

Günümüzde hızla artan akademik yayın ve patent sayısı göz önüne alındığında amaca özgün materyal geliştirilmesinin belirli bir başlık altında malzeme geliştirip sınıflandırılmasının önüne geçtiği ortaya çıkmaktadır. Yapılan bu çalışmada da görülmektedir ki hidrofilik karakteri bilinen ve bu doğrultuda endüstriyel olarak yaygın bir biçimde kullanılan PET polimeri, modifikasyona tabi tutularak yüksek hidrofilik karaktere sahip olabilmekte ve atık sulardan ağır metallerin ayrıştırılması için kullanılabilmektedir. Bu doğrultuda, nanomalzemelerin, özellikle nanofiber yapılı filtrelerin, terzi-dikim yaklaşımı ile amaca ve isteğe uygun karaktere kavuşmaları, bu doğrultuda yüksek performans gösteren materyaller haline getirilmeleri yeni bir çağın başladığının işaretçisi olacaktır.



Şekil 1.2. Scopus veritabanı "Nanofiber" terimi yıllara bağlı arama sonuçları (1992-2017)

Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi özellikle 2002 yılından itibaren hızla artan çalışma sayısı, nanofiberlere duyulan ilgiye ve potansiyele işaret etmektedir. 2018 yılının ilk yarısında ise 2250 adet Scopus veritabanı dahilinde yayın yapılmıştır.

Nanomalzemelerin karakteristik özelliklerine yönelik literatür çalışmaları halen yapılmakta olup bununla beraber bu küçük boyutlu ama üstün nitelikli malzemelerin toksisiteleri hakkında soru işaretleri oluşmaktadır. Toksisite problemi genel olarak nanomalzemelerin büyüklükleri ile orantılı olarak [8, 9] ortamdan göçleri sebebiyle meydana gelmektedir. Nanofiberler zincir uzunluğu ve örgü yapıları sebebiyle ortamdan göçlerinin yavaş olması gibi diğer nano malzemelerden üstün bir özelliğe sahiplerdir ve bu özellik onları en güvenli nanomalzeme olmaya aday kılmaktadır [10].

1.2. Amaç

Bu çalışmada, halihazırda atık sorunu oluşturan polimerik bir materyalden bir başka atık sorununu çözen bir malzeme eldesi ile performansının iyileştirilerek araştırılması amaçlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda yüksek kullanımına bağlı olarak atık sorunu oluşturan PET içme suyu şişeleri toplanmış, pul haline getirilmiş ve çözeltiye alınmıştır. Çözelti içerisinde PET polimerik zincirleri polietilen imin ile modifiye edilerek kovalent bağlı modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmeyen ve farklı oranlarda modifiye edilen çözeltilerden elektrospin işlemi ile nanofiber malzeme üretilmiştir. Bu sayede alışılagelmiş geri dönüşüm yöntemlerinin aksine, malzemenin ekonomik olarak sınıf kaybetmeden, hatta katma değer kazanarak ticari döngüsüne devam etmesi amaçlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri ile morfolojisi, FTIR ve EDS ile kimyasal yapısı, TGA ile termal karakteri ve dayanımı, temas açısı ölçümü ile de ıslanabilirlik özelliği araştırılacaktır. Morfoloji ve ıslanabilirlik filtrasyon esnasında akış hızını direkt etkileyen, azot içeriği de atık su çözeltisi kaynaklı ağır metallerin filtrede tutulmasını sağlayan başlıca parametrelerdir.

Atık suların başlangıçtaki ve filtrasyon uygulaması sonrasındaki metal iyonu içerikleri ICP-MS ile araştırılacaktır ve kıyaslanarak hazırlanan nanofiberlerin ağır metal tutuculuk performansları araştırılacaktır.

1.3. Genel Bilgiler

1.3.1. Atık su ve ağır metal kirliliği

Su kirliliğinin artışı ve temiz suya erişebilirliğin giderek azalması dünyanın her yerinde karşımıza çıkan, dünya nüfusunun artışıyla beraber her geçen gün insan sağlığını daha fazla tehdit eden ve insanlığın daha önce hiç karşılaşmadığı kadar hızla yayılan problemdir [11, 12]. Bu problemler, tarım kaynaklı kirlilikler, evsel ve endüstriyel atıklar sebebiyle hızla artmaktadır [13]. Dünya nüfusunun %40'ı (yaklaşık 2,5 milyar insan) su sıkıntısı olan bölgelerde yaşamakta ve yaklaşık 1,2 milyar insan temiz içme suyuna erişememektedir. Taze su kaynaklarına erişemeyen insan sayısının 2025 yılında 3,5 milyar olması beklenmektedir [14]. Yapılan araştımalar, 2050 yılına kadar 9 milyara ulaşacak olan dünya nüfusunun temiz suya erişiminin önem kazanmaya devam eden bir problem olacağını ortaya koymaktadır [15]. 21. Yüzyılda hızla artan şehirleşme ve sanayileşme yüksek oranda su tüketimini ve buna bağlı olarak su kirliliğini beraberinde getirerek insan sağlığını tehdit etmektedir [16]. Cıva, kurşun, bakır ve kadmiyum gibi ağır metal yapılı inorganik kirleticilerin insan sağlığı üzerine fizyolojik olarak olumsuz etkileri bilinmekle beraber, kaplama, seramik ve cam imalatı, madencilik, böcek ilacı üretimi, gübre imalatı, metal işleme tesisleri, deri imalatı, pil üretim tesisleri gibi endüstriyel alanlardaki hızlı artış, özellikle gelişmekte olan ülkelerde ağır metallerin doğrudan ya da dolaylı olarak çevreye yayılmasına sebep olmaktadır. Ağır metaller organik kirleticilerden farklı olarak biyobozunur değildirler ve canlı organizmalarda birikmeye, biyokütleye katılmaya oldukça yatkınlardır. Çoğu ağır metalin karsiyonejik ve/veya toksik olduğu bilinen bir gerçektir. Krom, kurşun, kadminyum, cıva, nikel, bakır ve çinko gibi toksik ağır metaler genellikle endüstriyel atık sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu metaller canlı yaşamı için belirli sınırlar dahilinde gerekli olsalar da konsantrasyonları bu sınırların üzerine çıktıklarında büyük tehdit oluşturmaktadırlar [14, 17].

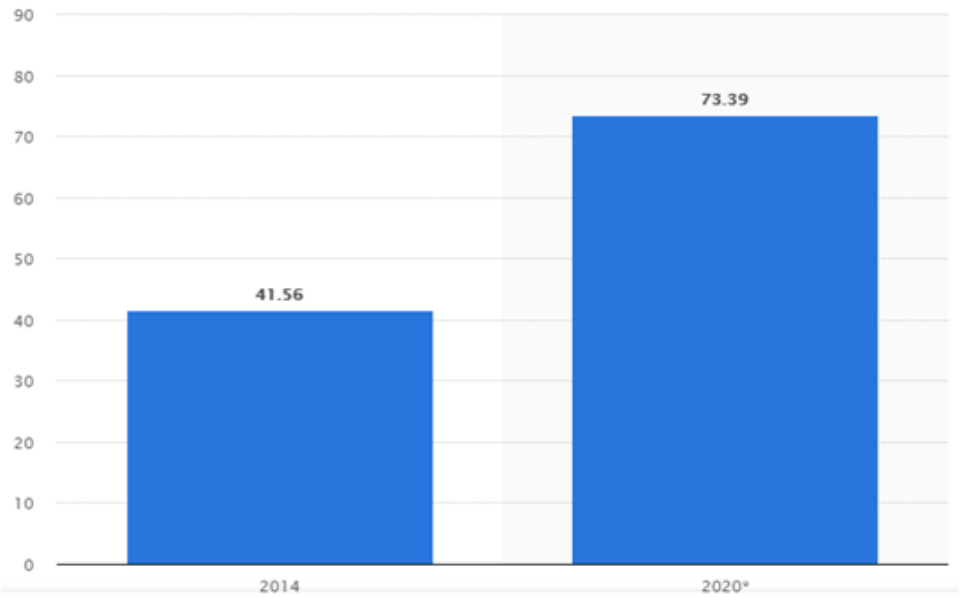
İnsan sağlığı için aslında çok gerekli olan elementlere dahi yüksek dozlarda maruz kalındığında ciddi toksik etkilere, kronik rahatsızlıklara ve hatta can kayıplarına sebep olmaktadır. Örneğin, çinko insan sağlığı için oldukça önemli bir yere sahiptir. Nitekim, canlı dokularının fizyolojik fonksiyonlarında ve biyokimyasal proseslerinde önemli bir rol üstlenmektedir. Ancak, çinko konsantrasyonu yüksek olduğunda çok ciddi sağlık problemleri ile birlikte mide krampları, ciltte kaşınma hissi, kusma, bulantı ve kansızlık gibi belirtiler karşımıza çıkmaktadır [18]. Bakırın aşırı alımı sonucunda ise çok ciddi toksikolojik etkiler, kusma, titreme, kramp ve hatta ölüm söz konusu

olmaktadır [19]. Bir diğer toksik ağır metal olan arsenik ise içme suyuna karışması halinde karaciğer, akciğer, cilt, böbrek ve safrakesesinde kanserli doku oluşumuna sebep olabilmektedir [20].

1.3.2. Polietilen tereftalat

Polietilen tereftalat ısıyla şekil alabilen bir termoplastik polimer olup, ekstrüksiyon, enjeksiyon kalıplama, hava basınçlı kalıplama gibi yöntemlerle son formunu alarak içecek şişelerinde, ipliklerde ve örtülerde sıkça kullanılmaktadır [21]. Yüksek darbe ve kopma direnci, kimyasal dayanım, işlenebilirlik, değişken termal şartlara karşı dayanım gibi üstün özellikleri vardır [22]. Artan üretim ve yaygın kullanımıyla beraber gelen atık problemini ortadan kaldırmanın ve çevreyi temiz tutmanın tek yolu bu polimeri geri dönüştürmektir [23].

2014 yılında 42,56 milyon ton olarak gerçekleşen PET üretimi üzerinden yapılan projeksiyonlar sonucu 2020 yılında 73,39 milyon ton olması beklenmektedir [24].



Şekil 1.3. Dünyada PET üretim 2014 yılı miktarı ve 2020 projeksiyonu (milyon ton)

Lineer molekül yapılı poliesterlerin fiber yapma özellikleri 1940 yılında Carothers ve ekibi tarafından ortaya konmuştur. Bu polimerik bileşikler tekstil fiberleri olarak kullanılmak üzere üretilmişlerdir ancak düşük erime noktaları ve zayıf hidrolitik dayanımları sebebiyle kullanılamamışlardır. 1941 yılında Whinfield ve Dickson, tekstilde kullanılmak üzere simetrik aromatik asitleri ve alifatik glikolleri önermiştir. Bunun ardından Imperial Chemical Industries (ICI) bu çalışmalara devam etmiş ve 1955 yılında ticari kullanıma uygun PET'i üretmeye başlamıştır [25].

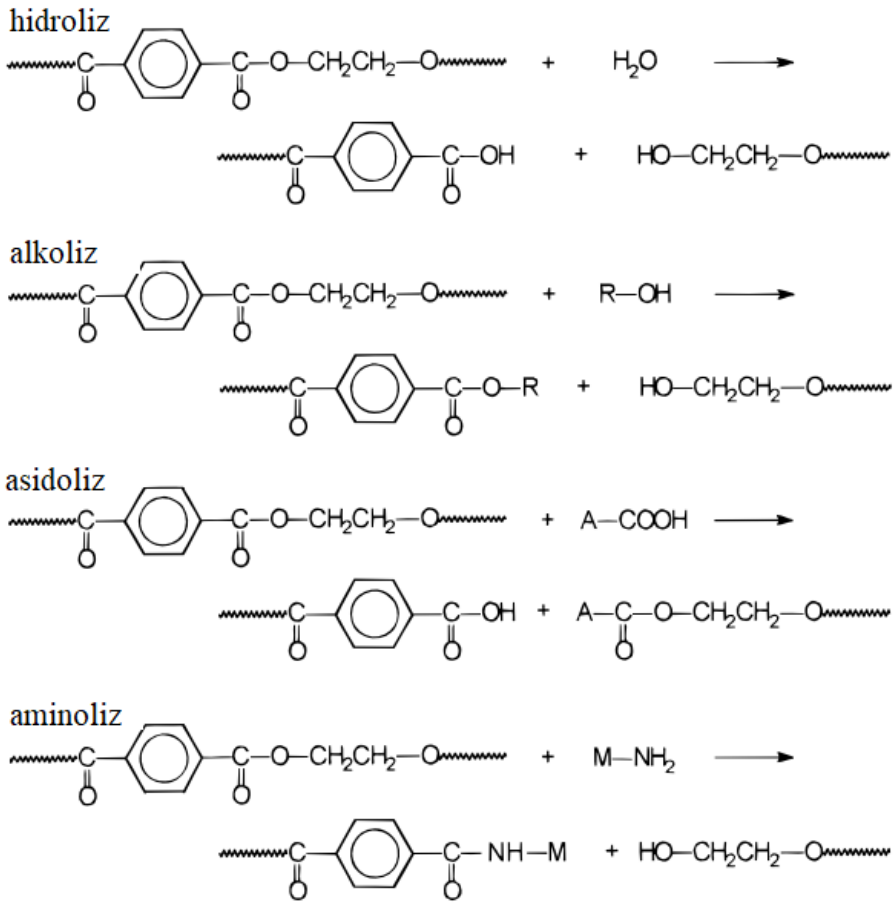
Atık yönetimi, plastik endüstrisinin karşılaştığı başlıca problemlerdendir. Geri dönüştürülen malzemenin çevre kirliliğini önleyici bir çözüm ortaya koyması gerekmektedir. Son zamanlarda artan ilgiyle beraber plastiklerin, özellikle polietilen tereftalatın, geri dönüşümü odak noktası olmuştur. Hali hazırda geri dönüştürülebilen PET için endüstriyel halat, otomobil parçası, kumaş gibi çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur ancak bu proses geri dönüştürülecek malzemeye katılmış olan katkılarla direkt olarak alakalıdır ve geri dönüşüm performansını etkiler. Ayrıca hidroliz, ortalama molekül ağırlığını düşürmesi sebebiyle PET geri dönüşümünde yaygın olarak karşılaşılan bir problemdir [26].

PET'in tüketim döngüsünü tamamlamasının ardından kimyasal ve mekanik (fiziksel) geri dönüşüm olmak üzere iki adet geri dönüşüm yöntemi vardır.

Mekanik geri dönüşüm esnasında oluşan degradasyonlar sebebiyle PET bu yolla geri dönüştürüldüğünde genellikle ekonomik olarak sınıf kaybeder ve HDPE-LDPE veya polikarbonat gibi polimerlerle katkı olarak katılarak blend oluştururlar. Uyumlaştırıcılar ve diğer katkılar genellikle geri dönüştürülmüş PET ve saf malzemelerin ya da diğer plastiklerin değerlendirilebilir blendler, karışımlar haline getirilmesinde kullanılır. Ancak, uyumlu karışımlar için bu polimerlerin moleküler ağırlıklarının yakın olması, aksi halde ortalama molekül ağırlıklarının düşürülmesi gerekmektedir [27].

Kimyasal olarak geri dönüştürülen PET ise başka polimerlerin sentezinde bileşen olarak kullanılabilmektedir [27–31].

PET'in kimyasal geri dönüşüm işlemi temel olarak, polimerin monomerlerine ya da oligomerlerine depolimerize edilmesiyle gerçekleştirilir. PET'in depolimerizasyonu için hidroliz reaksiyonuyla su, metanoliz reaksiyonuyla metanol ve glikoliz reaksiyonuyla etilen glikol kullanılır [21, 30, 32–35]. Kimyasal geri dönüşümün (chemolysis) en büyük dezavantajı yüksek maliyetidir [36].



Şekil 1.4. PET polimerinin kimyasal geri dönüşümü için başlıca reaksiyon tipleri [34]

PET'in mekanik geri dönüşümü ayıklama, yıkama, kurutma ve eritme basamaklarından oluşmaktadır.

Geri dönüşüm esnasında PET polimerinin kirliliklerden arındırılması elde edilen malzemenin kalitesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Ilk safhada PET şişeler PE, PVC polimerlerinden imal edilmiş kısımlardan ayıklama yöntemiyle ayrıştırılır. Bu ayıklama safhasının iyi yapılmaması, geri dönüştürülen PET materyalinin ileri prosesler esnasında bozulmasına sebep olmaktadır [21].

Ikinci safha olan yıkama işleminde yaygın olarak 2 yol tercih edilir. Ilk yol olarak %2'lik kostik çözeltisi ve deterjan katkısıyla 80°C ve ardından soğuk suyla yıkama tercih edilirken ikinci yol olarak tetrakloroetilen ile solventli yıkamadır [36].

Üçüncü safha kurutma işlemi olup PET geri dönüşümünde nemin giderilmesi açısından önemli bir rol üstlenmektedir. Nem içeriği malzemede hidrolitik bozulma efekti ile malzemenin erime dayanımını arttırmaktadır. Geri dönüştürülmüş PET üreticileri genellikle 140-170°C sıcaklıkta 3 ile 7 saat arası gerçekleştirilen bir kurutma prosesi tercih etmektedirler [21]. Yaygın olarak kabul gören su içeriği sınırı maksimum 50 ppm olarak belirtilmiştir [36].

Dördüncü ve son basamak eritme basamağıdır. PET pulları normal ekstrüksiyon sistemleri ile granüler hale getirilebilmektedir ancak malzemenin içerdiği safsızlıklardan ötürü bu granüller düşük moleküler ağırlığa sahip olmaktadır. PET pulların ekstrüksiyonu degradasyon reaksiyonları göze alınarak 280°C sıcaklıkta gerçekleştirilir.

PET'in mekanik geri dönüşümünün başlıca avantajları, basit oluşu, çevre dostu olması ve düşük yatırım maliyetidir. Başlıca dezavantajı ise geri dönüşüm esnasında moleküler ağırlığın düşmesidir.

Güncel PET geri dönüşüm proseslerinin hepsinde su buharı ve uçucu bileşenleri sürekli uzaklaştırmak için vakum kullanılmaktadır [21]. Bu proses ek enerji sarfiyatını ve dolayısıyla maliyet artışını beraberinde getirmektedir.

PET, dünyada birçok üretici tarafından üretildiği için farklı ticari isimleri vardır ve başlıcaları Tablo 1.1'de verilmiştir [21].

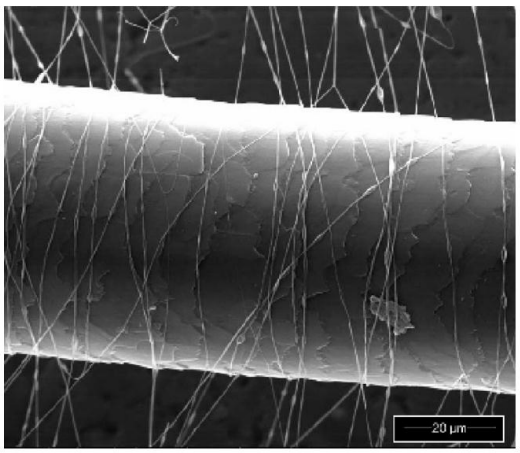
Tablo 1.1. PET yaygın ticari isimleri ve üreticileri

Ticari İsim	Üretici
Arnite	DSM Engineering Plastics
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	Eastman chemical company
Hostadur	Farbwerke Hoechst AG
Mylar	E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rynite	Du Pont de Nemours & Co., Inc

1.3.3. Nanofiberler

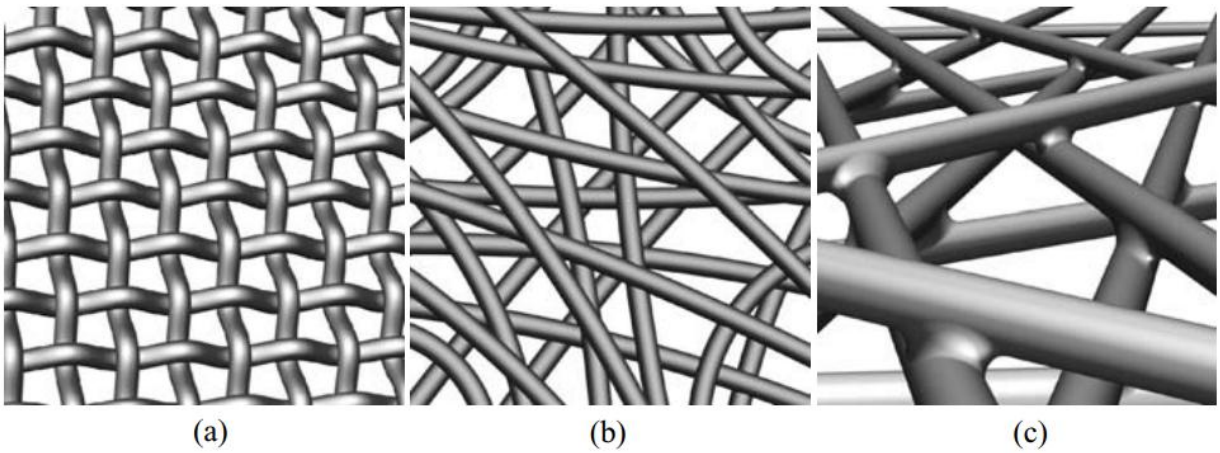
1.3.3.1.Nanofiberler hakkında genel bilgi

Nanofiberler, çapları nanometre mertebesinde, uzunlukları ise metrelerce olabilen örülmemiş ipliksi dokulu materyallerdir.



Şekil 1.5. İnsan saçı ile nanofiber mukayesesi [37]

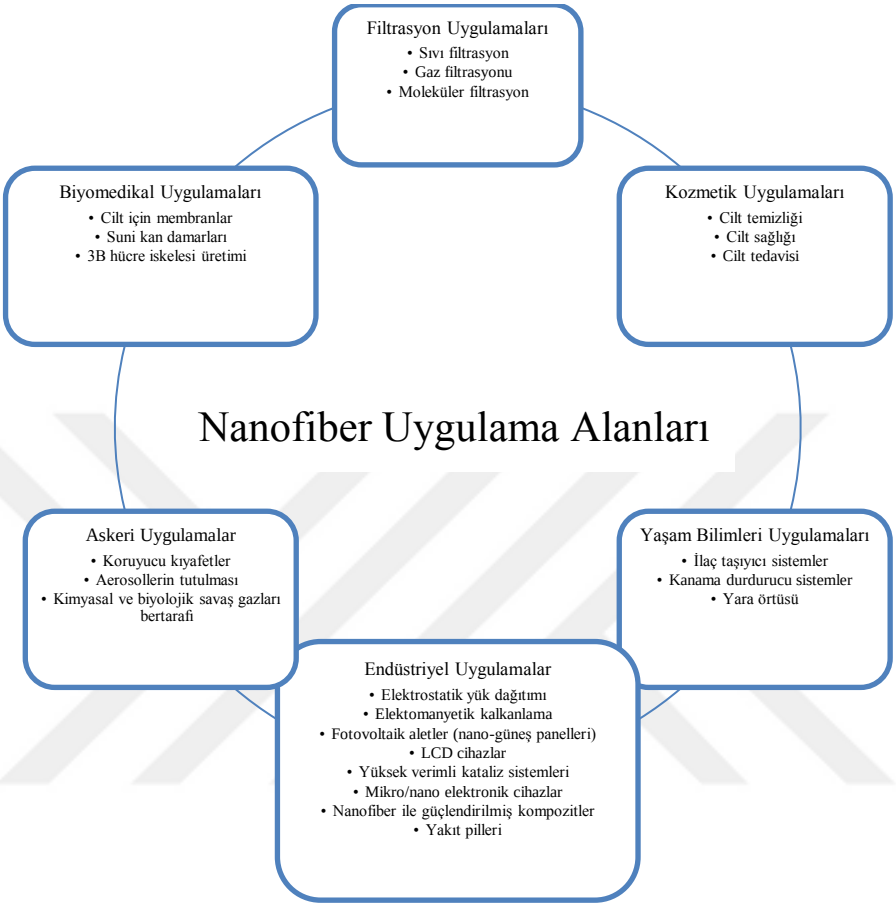
Örülmüş malzeme sınıfında olan teknik ve tekstil kumaşları ile beraber non-woven olarak adlandırılan örülmemiş, dokusuz kumaş yapılı materyaller uzun yıllardır hasta örtüleri, temizlik bezleri, medikal uygulamalar, ağız maskeleri gibi ürün ve alanlarda genellikle mikrofiber yapısıyla kullanılmaktadır. Nanofiberler, üstün özelikli örülmemiş malzeme sınıfına girmektedir.



Şekil 1.6. (a) örülmüş doku, (b) örülmemiş doku, (c) elektrospin ile elde edilmiş örülmemiş malzemedeki polimer zincirlerinin içiçe geçmesi ya da dolanması sebebiyle oluşan kaynak noktaları benzeri bağlantı formları [38]

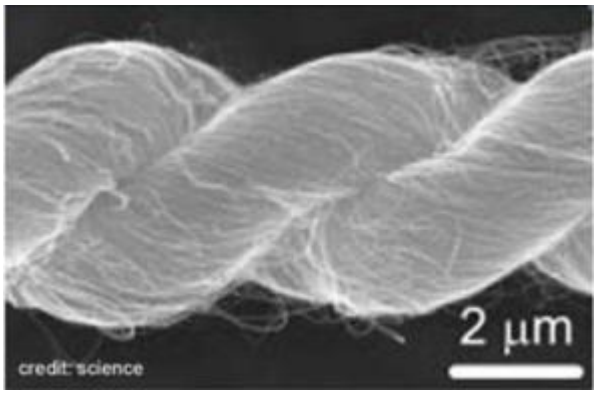
Nanofiberler, hava ve su filtrasyonu, tekstil uygulamaları, yara örtüsü, yapay doku iskeleti, uzun süreli ilaç salınım sistemleri, enerji depolama teknolojisi, savunma sanayi, sensör ve biyosensör gibi çok geniş bir yelpazede kullanılarak dev bir potansiyel

vaad etmektedir [14, 39–55]. Fiziksel yapılarının sağladığı avantajların yanı sıra kimyasal olarak modifikasyonları ile de performans iyileştirmeleri ve yüzey teknolojisinin geliştirilmesi gibi modifikasyon uygulamalarının da getirdiği avantajlar sonucu günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 1.7. Nanofiber malzeme uygulama alanları [14, 56]

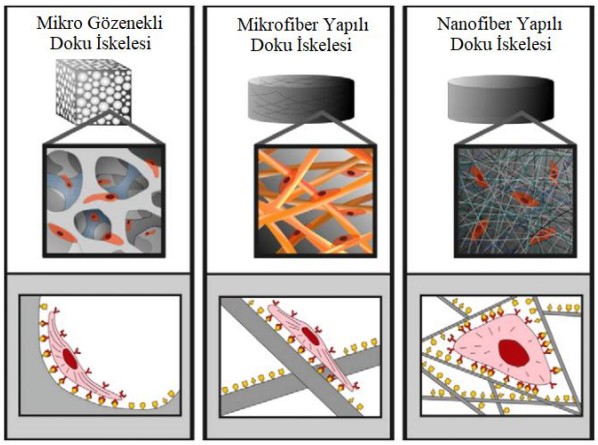
Nanofiberler, katkı olarak ya da direkt şekilde örülmüş tekstil malzemelerinde ilave katman ya da iplik olarak üretilerek kullanılabilmektedir [57, 58].



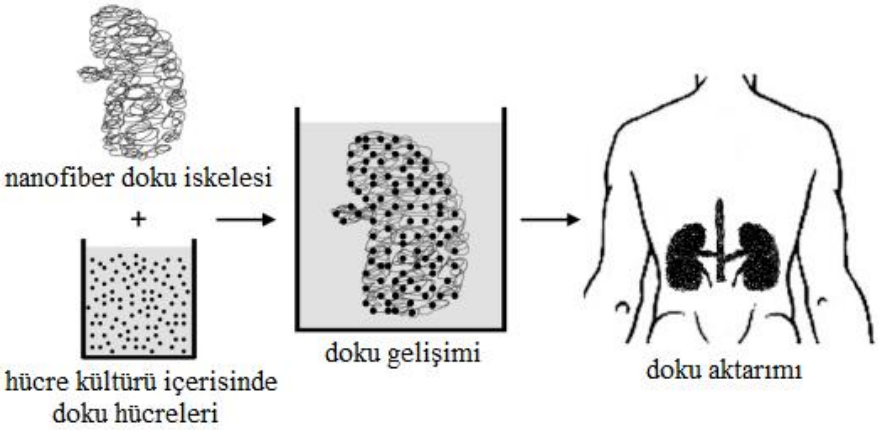
Şekil 1.8. Nanofiberden imal edilen tekstil ipliği örneği [59]

Özellikle elektrospin yöntemi sayesinde elde edilen homojen dokulu nanofiberler, kontrol edilebilen fiber çapları ve morfolojileri sayesinde doku mühendisliği uygulamalarında hücrelerin gelişmeleri ve çoğalmaları için yapı iskelesi olarak

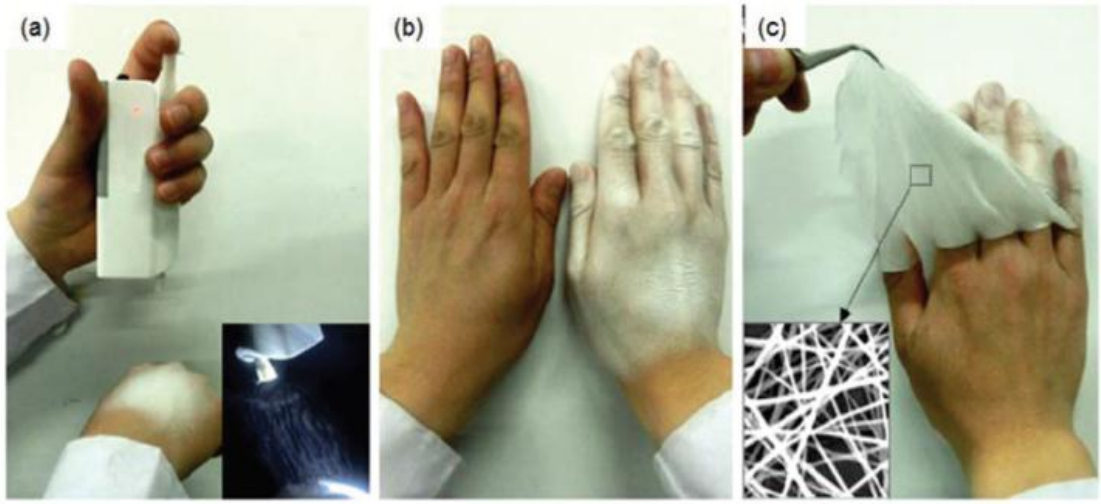
kullanılmaktadır. Biyobozunur ve biyouyumlu polimerlerden üretilen nanofiber malzemeler ise hem in vivo ve hem de in vitro uygulamamalarda kullanılabilmektedirler [60, 61].



Şekil 1.9. Doku iskelesi morfolojik avantaj mukayesesi [62]



Şekil 1.10. Nanofiber hücre doku iskeleti [63]



Şekil 1.11. Batarya ile güç alan portatif nanofiber aparatı ile PLA polimeri ile; (a) direkt uygulama örneği, (b) 2 dakika içerisinde kaplanma görseli, (c) yüksek esnekliğe sahip materyal görseli [64]

Nanofiberlerin yüksek yüzey alanları ve fonksiyonellendirilebilmeleri, arıtma uygulamalarında kirliliklerin temizlenmesi için onları iyi bir adsorpsiyon ortamı haline getirmektedir [44, 65, 66].

Filtrasyonda yeni geliştirilen teknolojilerin kum, organik askıda katı partikül, parazit, bakteri, alg, virüs, mantar gibi istenmeyen bileşenleri su ortamından uzaklaştırması beklenmektedir. Örneğin, genel olarak çoğu sucul bakterinin boyutu 0.2 μm değerinin üzerindedir ve bundan daha küçük gözeneklere sahip filtre özellikli nanofiberler, su arıtımında antibakteriyel özellikleri sebebiyle de tercih edilebilmektedirler [67]. Bununla beraber antibakteriyel özellik gentamicin gibi uzun yıllardır bilinen antibiyotiklerin, nanogümüş ve grafen oksit gibi materyallerin, inorganik katkıların nanofiber dokuya katılmasıyla da sağlanabilmektedir [68–73].

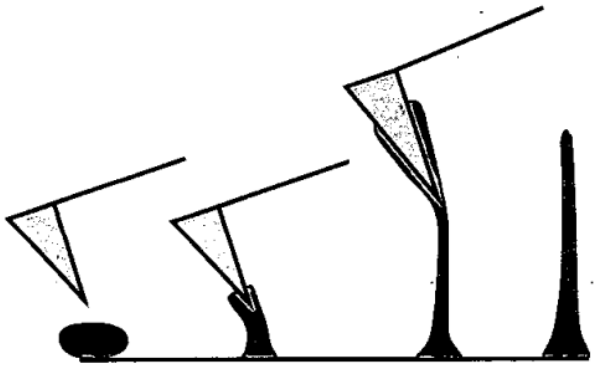
Kullanılan fiber malzemesinin tek başına yeterli verim göstermemesi halinde ya da verimin iyileştirilmesine gerek duyulan durumlarda, katkı olarak katılım ya da kimyasal modifikasyon ile uygun fonksiyonel grup içeren yapılar katılabilmektedir [74].

1.3.3.2. Nanofiber üretim yöntemleri

Nanofiber üretim teknikleri başlıca çekme, kalıp sentez, faz ayırma, kendiliğinden bir araya gelme ve elektrospin olarak sıralanabilir. Her tekniğin kendine özgün nitelikleri olmakla beraber seri üretime uygunluk ve süreklilik açısından avantajları sebebiyle elektrospin yöntemi bir adım öne çıkmaktadır. Günümüzde, endüstriyel ölçekte üretime geçilmekle beraber özellikle endüstriyel uygulamalara yönelik ticari ürünlerle karşılaşılmaktadır.

Çekme yöntemi

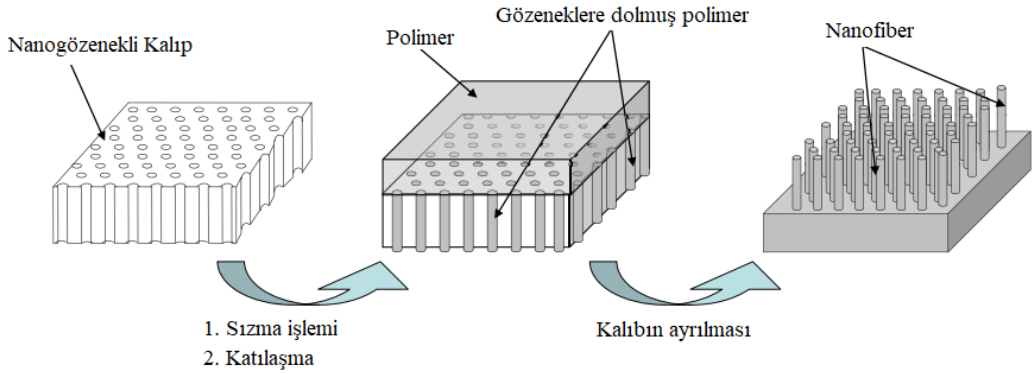
Tek seferde bir ve uzun nanofiber elde edilebilmektedir, yöntem esas olarak nano-mikro büyüklüğe sahip pipetlerin polimer damlacığı üzerine batırılıp hızlı bir şekilde çekilmesine dayanmaktadır. Sürekli üretime uygun olmamakla beraber laboratuvar ölçeğinde bir tek polimerik fiberin özelliklerinin incelenmesi için kullanılmaktadır [52, 75, 76].



Şekil 1.12. Çekme yöntemi ile nanofiber eldesi [76]

Kalıp sentez yöntemi

Nanofiber eldesi hedeflenen polimer çözeltisinin basınç altında uygun kalıplardaki deliklerden geçirilerek fiber oluşturması ile gerçekleştirilir. Seri üretime prensip olarak uygun gözükse de uygulama esnasında verimli sonuçlar sağlamamaktadır [52, 77–79].

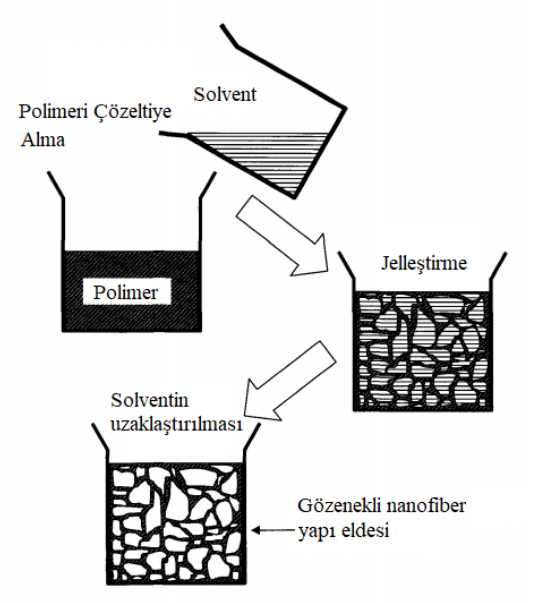


Şekil 1.13. Kalıp sentez yöntemi ile nanofiber eldesi [78]

Faz ayırma yöntemi

Faz ayırma yöntemi, polimer çözeltisinin hazırlanıp homojen hale getirilmesinin ardından çözücü fazın ortamdan uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Çok geniş bir yelpazede çap dağılımına sahip fiber eldesi sağladığı için endüstriyel olarak tercih edilmemektedir. Faz ayırma yöntemi 5 basamaktan oluşmaktadır: [52, 80, 81]

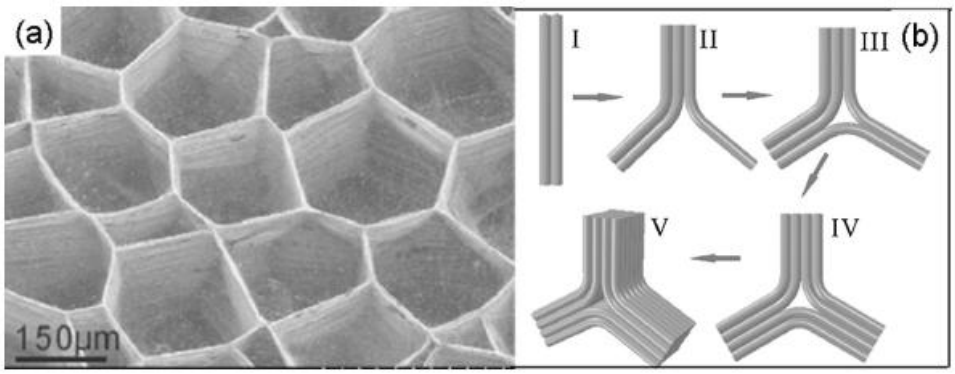
1. Polimerin solvent ile çözeltiye alınması
2. Çözeltinin jelleştirilmesi
3. Solventin uzaklatırılması
4. Dondurma işlemi
5. Soğuk kurutma işlemi.



Şekil 1.14. Faz ayırma yöntemi ile nanofiber doku eldesi [82, 83]

Kendiliğinden bir araya gelme yöntemi

Kendiliğinden bir araya gelme yöntemi moleküller ile atomların etkileşimler ve reaksiyonlar sonucu bir araya gelerek dizilmeleri prensibine dayanır ve peptit nanofiber eldesinde sıkça kullanılır [52, 84–86].



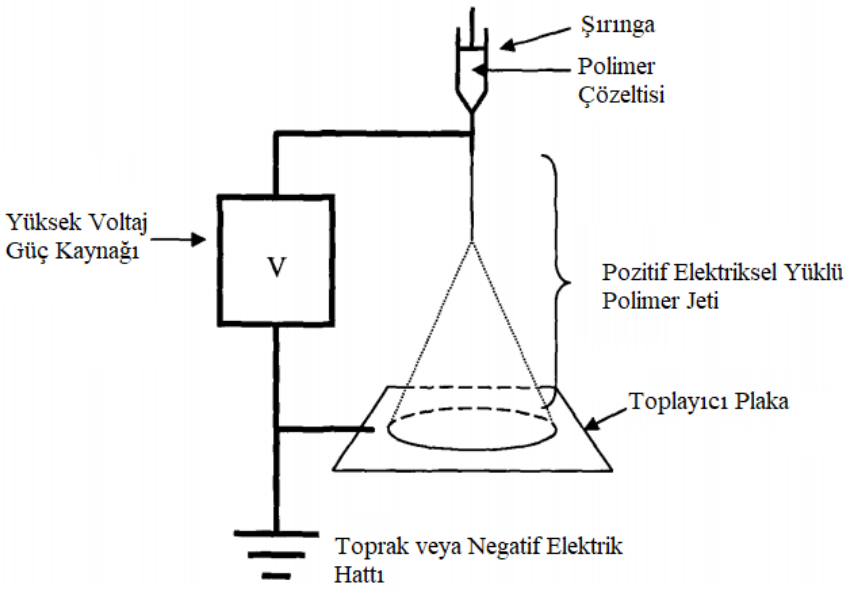
Şekil 1.15. Kendiliğinden bir araya gelme yöntemi ile elde edilen PAN Nanofiber doku [87]

Elektrospin yöntemi

Elektrospin, diğer adıyla elektroeğirme, oldukça eski bir teknik olmasına rağmen nanoteknolojiye olan ilginin artmasıyla 1980 yılından bu yana, nanomalzeme üretim teknikleri arasında en popüler yöntem olmuştur [88]. Erime ya da çözeltiye alma yardımıyla çok çeşitli polimerlerden nanofiber eldesine imkân tanıyan sıradışı, ucuz ve basit teknikli bir yöntemdir [89].

Elektrospin Yönteminin Tarihsel Gelişimi

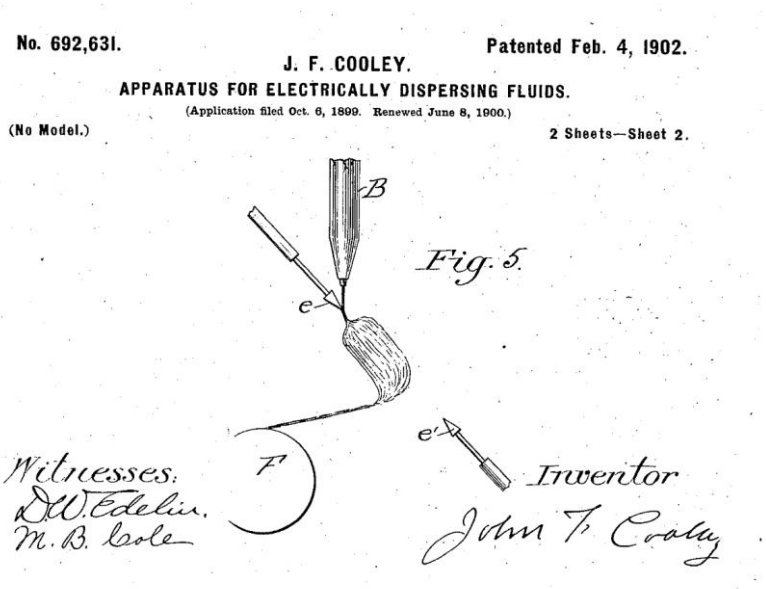
Tarihsel gelişim olarak, 1600'lü yıllarda William Gilbert tarafından su damlasının elektostatik yüklenmesiyle küreselliğini kaybederek konik bir form kazandığının gözlenmesine kadar dayanmaktadır [90].



Şekil 1.16. Elektrospin düzenek şeması [82]

Zeleny 1900'lü yılların başında yapılan çalışmada sıvının bulunduğu kaptaki değişen yüksekliği tayin ederek elektrik alanın sıvının kaptan çekilmesine sebep olduğunu ortaya koydu [91].

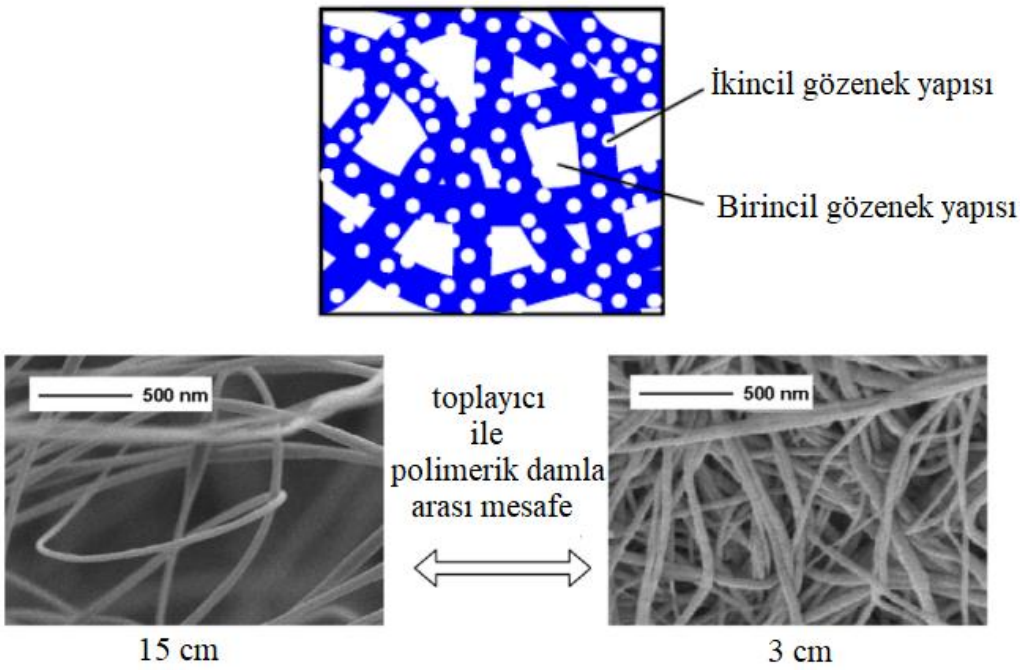
Polimer çözeltisinden elektrostatik spin yöntemi ile fiber eldesi ilk olarak 1902 yılında J. F. Cooley ile W. J. Morton tarafından kayda geçirilerek tanımlanmıştır. Cooley, elektrospin ekipmanı ile 1902 yılında 692,631 kodlu ABD patentini almıştır.



Şekil 1.17. Cooley'in 1902 yılında alındığı patentin 2. Sayfası 5. figürü

Cooley çalışmalarında polimer çözeltisini yüklü elektroda yerleştirerek yüksüz hedefte ipliksi yapılı nanofiber eldesini gerçekleştirmiştir. Cooley'in çalışmalarından bugüne elektrospin prensibi çok fazla değişmemiştir. Elde edilen fiberler negatif yüklü plakada toplanmıştır ve proses sıvının elektriksel dağılması olarak nitelenmiştir. Cooley 1903 yılında elektrospin ile yakından alakalı başka bir patent daha almıştır.

A. Formhals 1934 yılında toplayıcı plakası hareket edebilen fiber toplayıcı sistemine sahip bir elektrospin düzeneği ile patent almıştır. Formhals'ın sisteminde polimerik damla ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin değiştirilebilir olması, fiberlerin oryantasyonuna müdahale imkânı tanımıştır.



Şekil 1.18. Toplayıcı plaka ile polimerik damla arası mesafe etkisi [92]

Toplayıcı plaka ve elektriksel yüklü polimerik damla arasındaki mesafenin değiştirilmesi, fiber çapıyla beraber fiber doku yoğunluğuna da etki ederek, birincil gözenek yapı dokusunu değiştirmektedir.

Formhals, 1944 yılında içerisinde çok bileşenleri örgü yapı üretiminin de olduğu 4 tane daha elekrospin patenti almıştır.
Elektrospin patentlerinin kronolojik sıralaması Tablo 1.2 de gösterilmiştir.

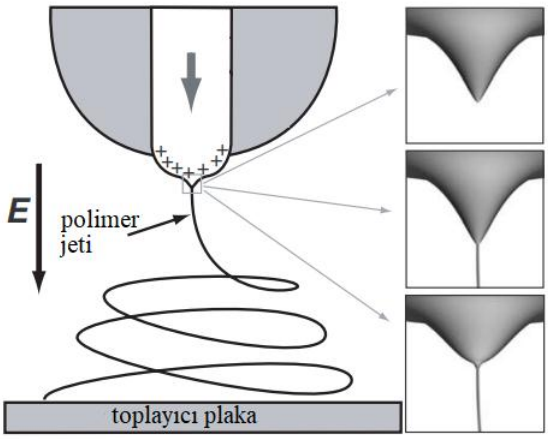
Tablo 1.2. 1902-2004 yılları arası elektrospine ilişkin alınan başlıca patentler [93]

Yıl	Kişiler	Patent Kodları
1902	Cooley, J. F.	U.S. pat. # 692,631
1902	Morton, W. J.	U.S. pat. # 705,691
1903	Cooley, J. F.	U.S. pat. # 745,276
1934–1944	Formhals, A.	U.S. pat. #s 1,975,504; 2,077,373; 2,109,333; 2,116,942; 2,123,992; 2,158,415; 2,158,416; 2,160,962; 2,187,306; 2,323,025; 2,349,950
1929	Hagiwara, K.	U.S. pat. # 1,699,615
1936	Norton, C. L.	U.S. pat. # 2,048,651
1939	Gladding, E. K.	U.S. pat. # 2,168,027
1943	Manning, F. W.	U.S. pat. # 2,336,745
1966	Simons, H. L.	U.S. pat. # 3,280,229
1976	Simm, W., et al.	U.S. pat. # 3,944,258
1977/1978	Martin, G. E., et al.	U.S. pat. # 4,043,331; 4,044,404; 4,127,706
1978	Simm, W., et al.	U.S. pat. # 4,069,026
1980	Fine, J., et al.	U.S. pat. # 4,223,101
1980/1981	Guignard, C.	U.S. pat. # 4,230,650; 4,287,139
1982	Bornat, A.	U.S. pat. # 4,323,525
1985	How, T. V.	U.S. pat. # 4,552,707
1987	Bornat, A.	U.S. pat. # 4,689,186
1989	Martin, G. E., et al.	U.S. pat. # 4,878,908
1991	Berry, J. P.	U.S. pat. # 5,024,789
2000	Scardino, F. L. and Balonis, R. J.	U.S. pat. # 6,106,913
2004	Chu, B., et al.	U.S. pat. # 6,713,011

1966 yılında H. L. Simons polikarbonat ve poliüretanları da içeren termoplastiklerden nanofiber örgüsüz dokular elde etmiştir ve Simons'un aldığı patent elektrospin işlemine direkt olarak etki gösteren viskozite, dielektrik sabiti, solvent uçuculuğu ve iletkenlik gibi parametrelerin varlığını ortaya koymuştur. Simons'un çalışması, polimer çözelti viskozitesinin kesiksiz fiber eldesi için kilit bir rol oynadığını göstermektedir [93].

Ingram Taylor tarafından 1960 yıllarda yapılan çalışmalar, damlacığın elektrik alan içerisindeki etkileşiminin anlaşılmasına önemli katkıda bulunmuştur [94, 95].

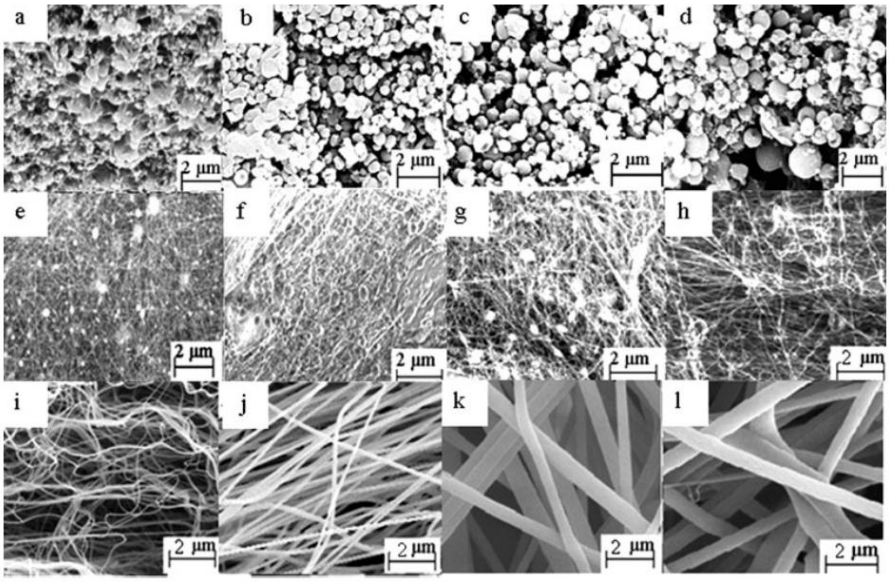
Taylor 1969 yılında sıvı damlasının konik bir hal alması için gerekli voltajı belirlemiş ve elektrik alan ile yüzey gerilimi ile bağlantılı olduğunu göstermiş ve çözelti jetinin yaptığı saçılımı tanımlayarak Taylor Konisini ifade etmiştir.



Şekil 1.19. Elektrospin işleminin ve Taylor konisinin şematik gösterimi [38]

Yüzey gerilimine etki etmesi amacıyla polimerik çözeltiye sürfaktan katılımı elektrospin işleminde sıkça karşılaşılan bir yöntemdir. Ray ve ekibi tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada sürfaktan olarak HTAB kullanılmıştır ve sürfaktan sadece yüzey gerilimine etki etmemiş, ayrıca katyonik karakteri kaynaklı yük taşıyıcı ilave yapılar vasıtasıyla daha kolay fiber oluşmasına imkân tanımıştır [74].

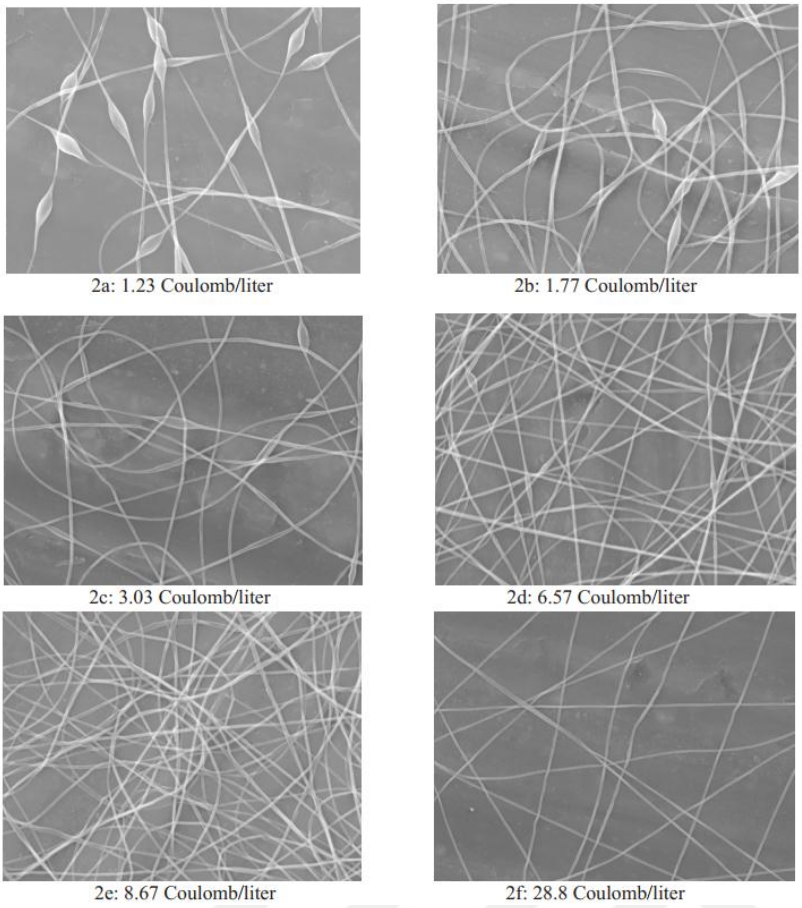
Şekil 1.20'de gösterilen 12 karede de elektrospin parametreleri 22kV voltaj, 1mL/h akış hızı ve polimerik damla ile toplayıcı arası mesafe 10 cm olarak sabit tutulmuş ve şekil altı yazıda belirtilen konsantrasyonlar değiştirilerek PAN polimeri çözeltisinin morfolojisi üzerine konsantrasyonun etkisi açıkça ortaya konmuştur. Düşük konsantrasyonlarda fiber oluşumu olmaksızın elektrosprey etkisi ile doku elde edilmiş, konsantrasyon artışıyla beraber boncuklu fiber eldesinin ardından boncuksuz fiberler üretilmiştir. Optimum değerin aşılmasının ardından yüksek çaplı fiber eldesi gözlenmiştir.



Şekil 1.20. PAN polimeri fiber morfolojisi üzerine konsantrasyon etkisi; (a) %0.5 , (b) %1.1. , (c) %2.1 , (d) %3.1 , (e) %5.1 , (f) %9.6 , (g) %13.8 , (h) %16.1 , (i) %17.5 , (j) %19.0 , (k) %19.7 , (l) %20.3 [96]

Baumgarten, yüksek voltaj güç kaynağı ve pozitif kutuplu dozajlama pompası kullanarak 1971 yılında yaptığı çalışmada ise viskozite kadar elektrik alanın da etkiliği olduğunu açıkça belirtmiştir [97].

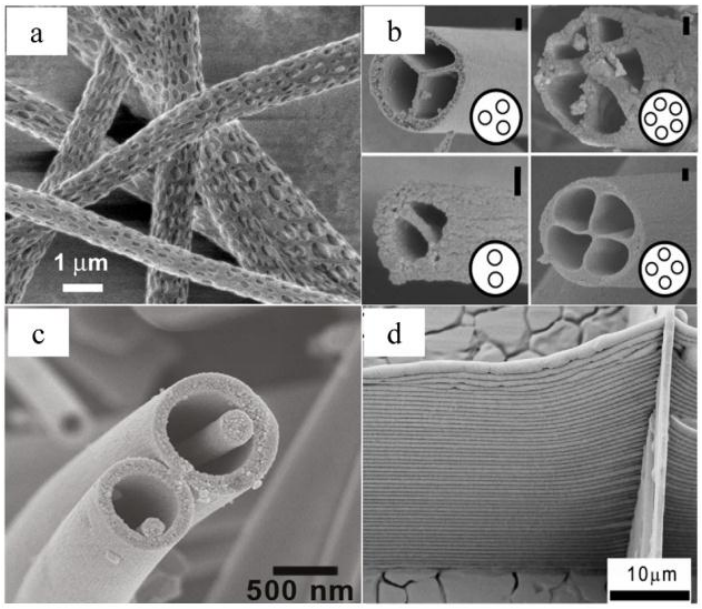
Polimeri çözmek için solventi seçerken, iletkenlik oldukça önemli bir konudur. Elektrospin işleminin gerçekleştirilmesi için iletkenlik ortama organik ya da inorganik tuzların katılmasıyla da sağlanabilir ancak bu elde edilen materyalin içereceği yeni bir safsızlık meydana getirir. Bu yüzden işe yarayan bir başka teknik de iyi bir iletkenlik gösteren bir solvent ile solvent sistemi kurmaktan geçmektedir.



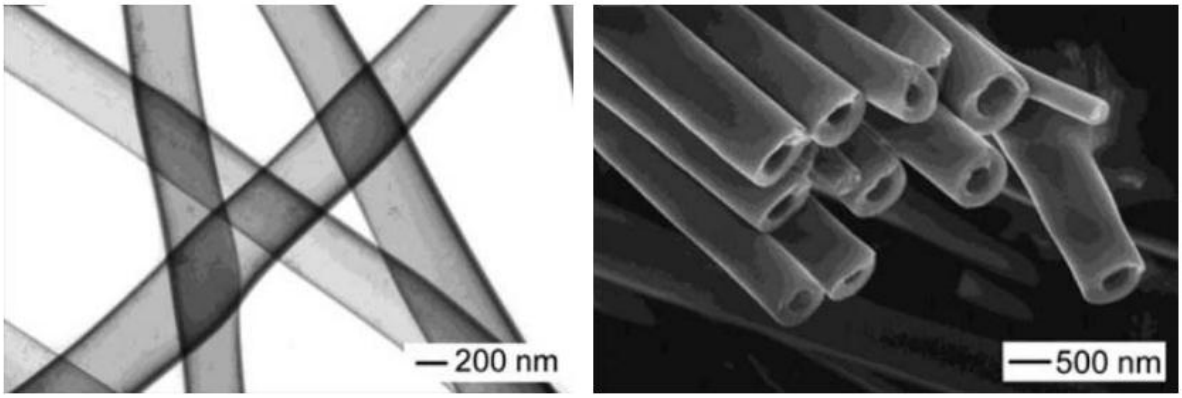
Şekil 1.21. NaCl katılımı ile net yük yoğunluğun PEO nanofiber morfolojisine etkisi [98]

Şekil 1.21'de 6 kare SEM görüntüleri gösterilen çalışmada iletkenlik harici elektrospin parametreleri sabit tutularak, PEO polimer çözeltisine NaCl ilavesi yapılmıştır. Bunun sonucunda, iletkenliğin artışıyla beraber net yük yoğunluğuna olumlu bir etki meydana gelmesi ve nanofiber doku üzerinde boncuk oluşumunun azalması ile beraber fiber çapının küçülmesi gözlenmiştir.

Farklı yüzey kesit morfolojilerine sahip nanofiber şekil 1.22 de gösterilmiştir. Bu nanofiberler genellikle polimerik damla oluşumuna şekil veren çeşitli uçlar sayesinde eş eksenli elektrospin yöntemi ile elde edilir. Yine eş eksenli elektrospin ile tamamen boş nanofiberler de üretilebilmekte ve faz ayırımı ya da ilaç taşıyıcı sistemlerde kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar [99].



Şekil 1.22. Çeşitli fiber yapıları (a) gözenekli, (b) içi boş-hollow fiberler, (c) iç içe morfoloji, (d) 3B iskelet [100]



Şekil 1.23. Oktan ile mineral yağından oluşan iç kısım uzaklaştırılarak imal edilen PVP ve TiO2 kompozit yapılı içi kısmı boş nanofiberler [101]

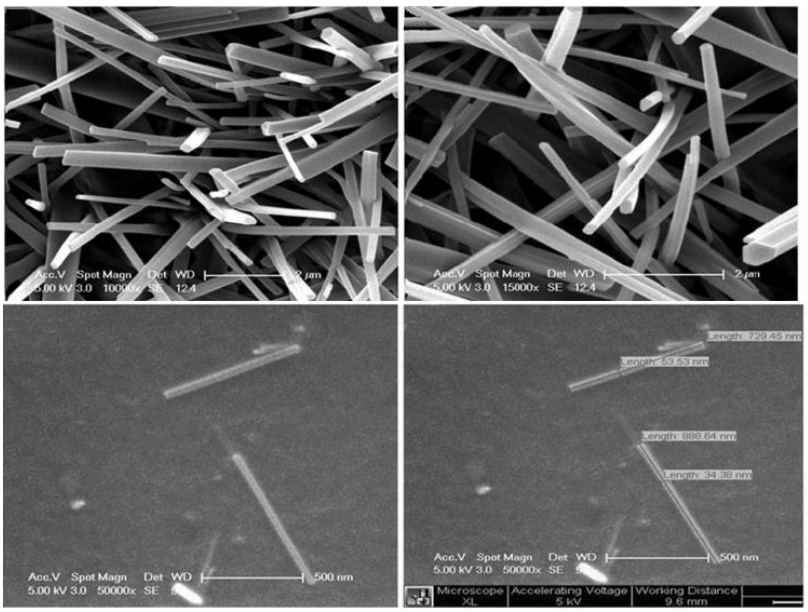
Elektriksel olarak yüklü birden fazla polimerik damla oluşumuna imkân tanıyan çoklu uç sistemleri, birim zamanda daha fazla nanofiber malzeme eldesi için tercih edilmektedirler. Şekil 1.24. de laboratuvar ölçekli çoklu uç düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 1.24. Elektrospin işleminde çoklu uç ile nanofiber eldesi örneği

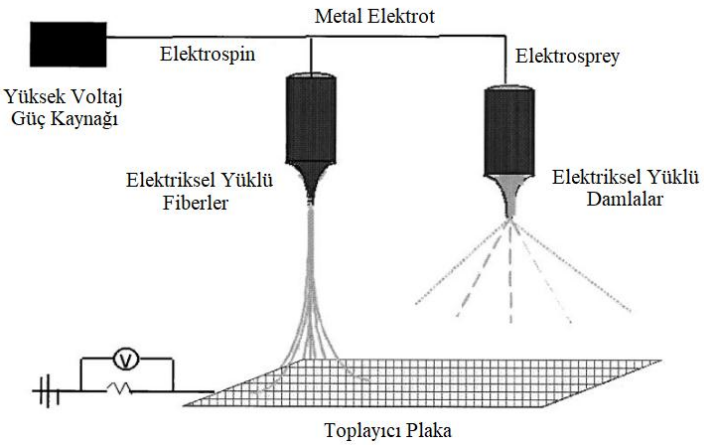
Eriyik polimer çözeltisinin kullanıldığı Melt Elektrospin, diğer adıyla eritmeli elektrospin, polietilen, polipropilen, nylon, pet gibi alışılagelmiş organik çözücülerle çözünmeyen termoplastiklerin eldesinde önemli bir rol oynamaktadır [61, 102–106]. Erime sıcaklığına erişilmesiyle beraber viskozite düştüğü için daha ince fiber çaplı nanofiberler elde etmek mümkündür ancak eritmeli elektrospin yönteminin uygulanması için 200 °C ve üzeri sıcaklıklara, yüksek elektriksel alana ve genellikle vakuma ihtiyaç duyulmaktadır [93].

Uygun parametrelerde gerçekleştirilen elektrospin işlemlerinde 2 boyutlu nanomalzeme sınıfında olan nanokablolar, nanoçubuklar da üretilebilmektedir.



Şekil 1.25. Elektrospin yöntemi ile elde edilen nanokablo [107]

Elektrospin işlemi, elektrosprey işleminin bir çeşidi olarak değerlendirilebilir [108]. Elektrosprey işleminde olduğu gibi elektrospin ile de çok çeşitli 3B yüzeyler kaplanabilmektedir.



Şekil 1.26. Elektrosprey – Elektrospin düzeneği [109]

Yapılan ilk çalışmalar elektrospinin temel prensiplerini ortaya koysa da günümüzdeki genel yaklaşımlar son 20-25 sene içerisinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Akışkan dinamiği hakkında Hohman ve ekibi, elektrostatik hakkında Shin ve ekibi ile Spivak ve Dzenis önemli katkılarda bulunmuştur [110–114]. Elektrospin çalışmaları özellikle Reneker ve ekibinin 1990'lı yıllardaki çalışmalarından itibaren hız kazanmıştır.

Elektrospin işlemi parametrelerin değiştirilerek fiber kalınlığının, gözenek boyutunun ve sıklığının ayarlanabilmesine olanak tanır ve bu sebeple filtrasyon uygulamaları için filtre özellikli nanofiberler yapılmasında önemli rol sahibidir [14].

Elektrospin İşlemi Prensipleri

Elektrospin, diğer adıyla elektro-eğirme, düzeneği temel olarak kilovolt mertebesinde voltaj ile yüklenen uygun konsantrasyon, iletkenlik ve viskoziteye sahip ve sürekli akışı sağlanan polimer çözeltisinin negatif yüklü toplayıcı plakaya jet oluşturup yolda solvent fazını kaybetmesi sonucu katı formda nanoboyutta kalınlığa sahip iplikçikler olarak birikmesi prensibine dayanmaktadır. Bu işlem polimer çözeltisi özellikleri ve ortam şartlarına göre etkilenmektedir.

Elektriksel yüklenen damlacık ile plaka arasındaki mesafe, çözelti konsantrasyonu, iletkenliği, viskozitesi, çözeltinin sürekli beslenme hızı ve ortam şartları nanofiber morfolojisine direkt etki eden parametrelerdir. Elektrospin tekniğini diğer nanofiber elde yöntemlerinden ayıran en büyük unsur sürekli ve seri-toplu üretime uygun olmasıdır.

Elektrospin işlemi temel olarak 6 basamakta gerçekleşir;

a- Elektriksel yüklü polimerik damlanın oluşumu

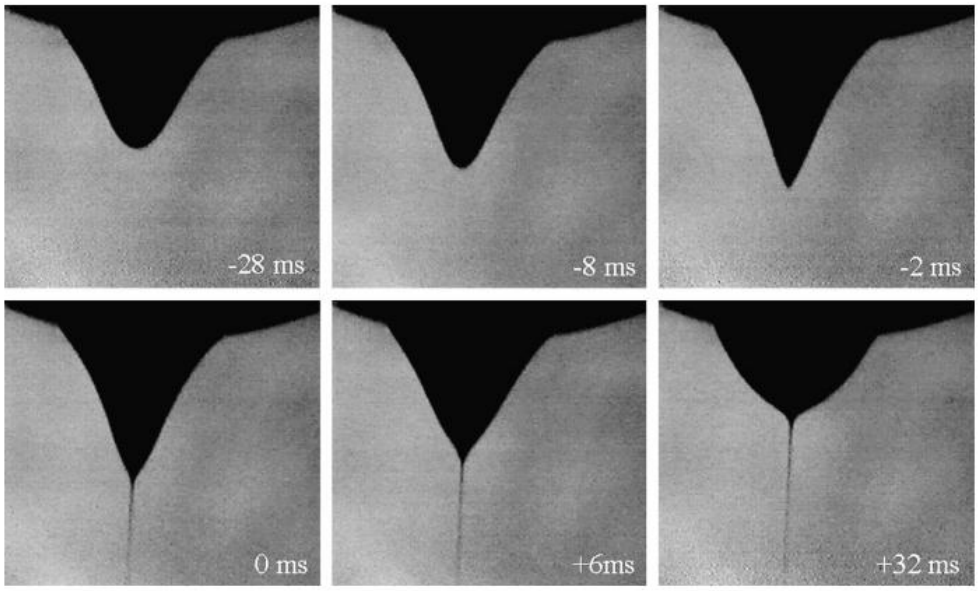
Dozajlama pompası çalıştırılarak polimer çözeltisinin damla oluşturması sağlanır, voltaj uygulanmasıyla beraber damlanın sivrilerek küresel formunun değişime uğradığı gözlenir.

b- Damlada yüzey geriliminin elektrik yardımıyla yenilmesi sonucu oluşan taylor konisi saçılımı

Yeterli voltaja ulaşılmasının ardından damla küresel formunu kayberedek, toprak hattı bağlı ya da negatif yüklü hedef toplayıcı plakaya sivrilerek yönlenir. Yük yoğunluğunun yeterli seviyeye gelmesinin ardından taylor konisi saçılımı başlar.

c- Polimerik jet oluşumu

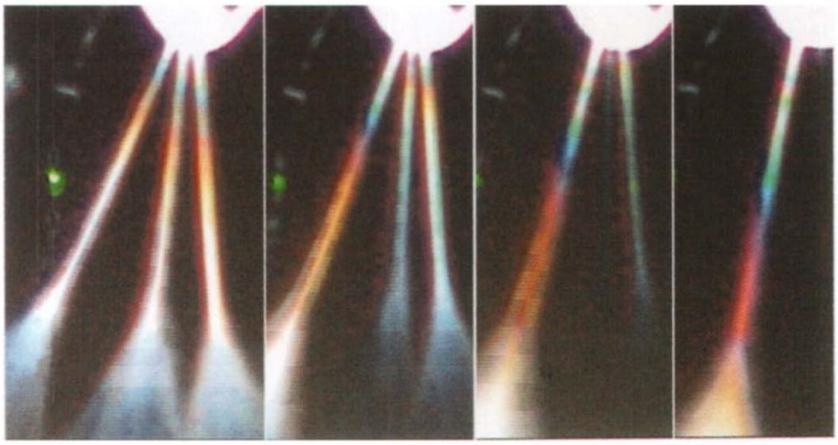
Taylor konisi oluşumunun ardından hedefe doğru polimerik jet oluşumu meydana gelir.



Şekil 1.27. Taylor konisi oluşumu [115].

d- Polimerik jetin kararlı bölgede ilerlemesi

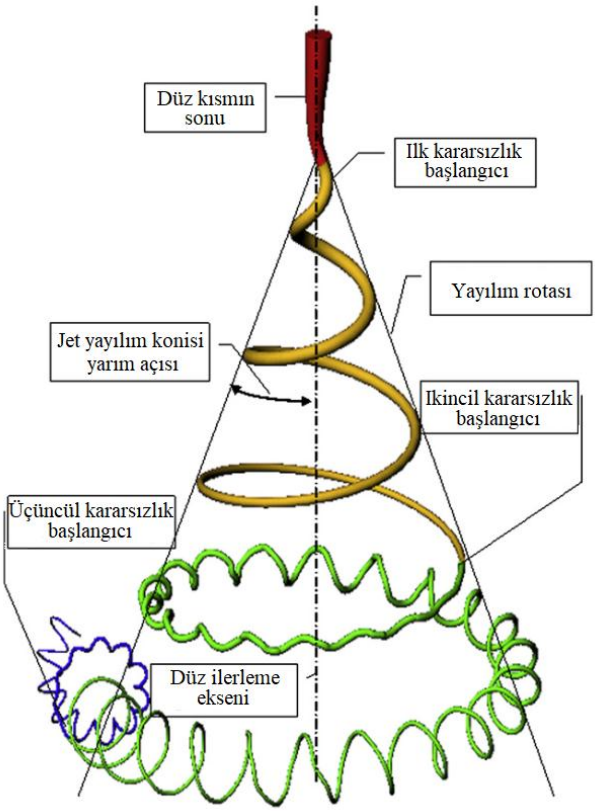
Uygun parametrelerle çalışılan elektrospin işlemlerinde polimerik damla ucundan tek jet çıkışı gözlenir ve jet kararlı bölgede ilerler. Fazla voltaj verilmesi ya da dozajlama pompasının hızlı olması gibi durumlarda birden çok jet oluşumu gözlenebilir ve elektrospin ile fiber eldesi yerine elektospray işlemi gerçekleşerek lif oluşumunun başarısız olması ile karşılaşılabilir.



Şekil 1.28. Voltaj azaltılması ile beraber çoklu jet oluşumunun tek jet oluşumuna dönüşümü [116]

e- Kararsız bölgenin oluşumu ve whipping kararsızlığı

Jet kararsız bölgede whipping saçılımı yaparak incelir. Elektrospin parametrelerinin iyi ayarlanmaması gibi durumlarda kararsız bölgeye geçmeden toplanan fiberlerde solvent birikimi ve yüksek çaplı fiber morfolojisi ile karşılaşılabilir. Solvent birikimi sebebiyle fiberler birbirlerine yapışarak kümelenebilir, çubuk yapılı formunu kaybederek bölge bölge polimerik film görüntüsüne kavuşabilir.



Şekil 1.29. Elektrospin işleminde jet ilerlemesi esnasında gerçekleşen kararsızlıklar [116]

Elektrospin ile nanofiber eldesinde whipping kararsızlığı, polimerik jet üzerinde kümelenmiş yüklerin birbirlerini itmeleri sonucu oluşur. Bu itme kuvveti konik bir saçılım ile sonuçlanır, kimi zaman ikincil ve hatta daha fazla sayıda ilave jet saçılmalarına sebep olur. Ilave jet oluşumları daha ince çaplı fiber eldesine imkân tanımakla beraber, homojen fiber çapı dağılımını daha geniş bir spektruma yayar.

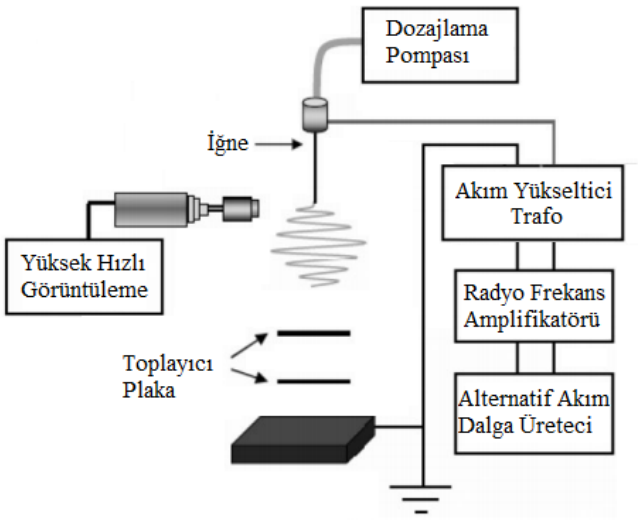
Ikisi simetrik eksenli, biri simetrik eksen olmadan ilerleyen üç adet stabilite kaybı söz konusudur. Ilk simetrik eksenli stabilite kaybı direkt olarak Rayleigh kararsızlığıyla ilişkilendirilebilir. Bu kararsızlıkta yüzey gerilimi etkin bir rol oynamaktadır. Yüzey gerilimi, elektrik alana yenik düşerek jet oluşur ve belirli bir süre boyunca kararlı şekilde ilerler. Bundan sonra gelişen stabilite kayıplarında yüzey gerilimi bir fonksiyon olmaktan çıkar. Bu kararsızlıklar çözelti iletkenliği, yüzeydeki yük yoğunluğu, jet çapı ile yüksek elektrik alanla alakalıdır [113].

f- Polimerik jet içerisinde solventin uzaklaşmasıyla katı formda fiber toplanması

Optimum değerlerde gerçekleştirilen elektospin işleminde fiberler toplayıcı plakaya solventten arınarak ulaşır ve birikirler. Solvent kalıntısı fiberlerin birbirlerine yapışmasına ya da kısmi film tabakalar oluşturmasına sebebiyet verir.

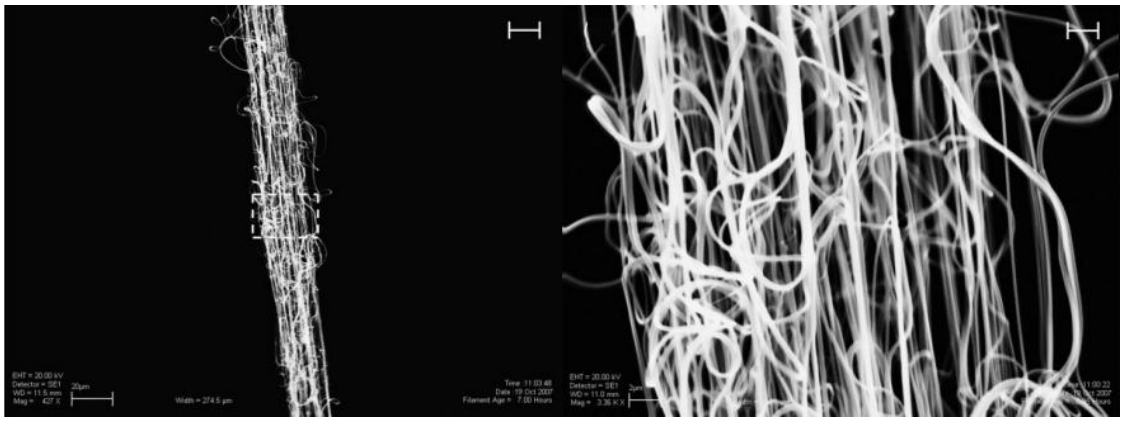
Elektrospin, diğer nanofiber elde yöntemlerinden farklı olarak, seri üretime, sürekliliğe ve daha düşük maliyete imkân tanır [14]. Bu yöntemle mikronaltı boyutlarda fiber eldesi, çok geniş bir polimer yelpazesi içerisinde oldukça başarılı şekilde gerçekleştirilmektedir [56, 97].

Elektrospin yönteminde baskın olarak DC akım kullanılmaktadır ancak yapılan literatür taramasında AC akım ile de elektrospin eldesi gerçekleştirilebildiği fakat morfolojik özelliklerin kontrol edilmesinin ve homojen fiber dağılımının daha zor elde edildiği gözlemlenmiştir [117, 118].



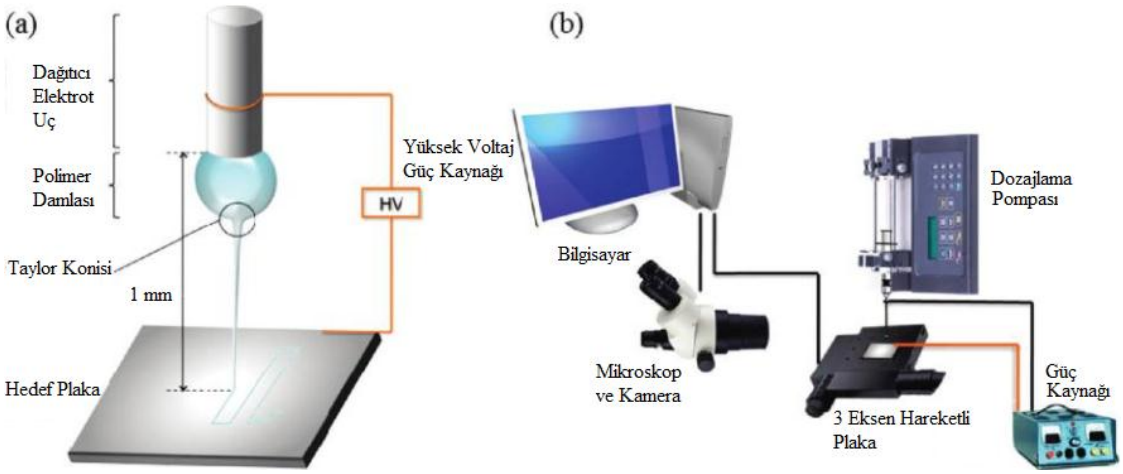
Şekil 1.30. Alternatif Akım ile çalışan elektrospin düzeneği şeması [118]

AC akım ile nanofiber üretimi esnasında polimerik jetin iğne ucundan ayrılması ile oluşan fiberler, DC akım ile üretimden farklı olarak, elektrot sisteminden kaynaklı kolombik etkilerden tamamen kurtulurlar. Dolayısıyla, fiziksel aparatlarla kolayca toplanabilirler ya da zayıf hava akımlarından dahi etkilenebilirler. Şekil 1.31'de gösterilen alternatif akım ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü göstermektedir ki, oluşan fiberler bir hedefe yönlenip tek başlarına duran morfolojiye sahip olmaktansa birbirleriyle kaynaşmış halde bulunmaktadırlar.



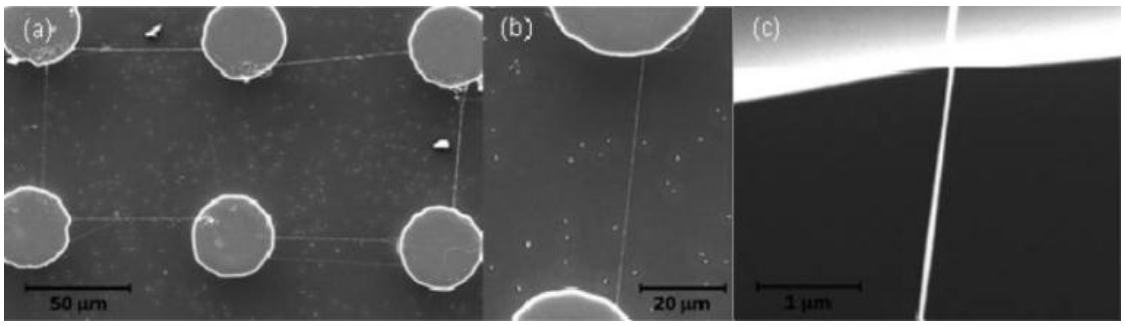
Şekil 1.31. AC akım ile elde edilen nanofiber görüntüsü [118]

Bir diğer alışılagelmemiş elektrospin yöntemi ise düşük voltaj ile çalışma prensibine sahip sistemlerdir. Prensip olarak deşarjı zayıf olmakla beraber yüksek voltaja ihtiyaç duyan elektrospin ile nanofiber üretiminde, elektriksel yüklü polimerik damla ile fiber toplanması hedeflenen plaka arası mesafeyi azaltarak, 300-600 volt gibi 1000 volt (1kV) değerinden daha düşük voltajlarda da fiber eldesi mümkün kılınmaktadır [119].



Şekil 1.32. (a) 3 eksen hareketli hedef plaka yüzeyine 1 mm mesafede oluşturulan taylor konisi ile düşük voltaj nanofiber üretim düzeneği, (b) Düşük voltajlı yakın alan elektrospin düzeneği [119]

Şekil 1.32'de şematik yapısı gösterilen çalışmada, hedef plaka ile taylor konisi oluşumu arasındaki mesafenin standart elektrospin ile nanofiber üretim yönteminde seçilen parametreden çok daha az olduğu göze çarpmaktadır. Fiberlerin üst üste kümelenmelerinin önüne geçmek için, mesafenin karesiyle ters orantılı olarak etkilenen kolombik kuvvetleri manipüle etmeden sürekli fiber oluşumu adına hedef plaka olarak 3 eksende bilgisayar kontrollü şekilde hareket kabiliyeti olan bir aparat seçilmiştir.



Şekil 1.33. Düşük voltaj ile üretilen nanofiberler

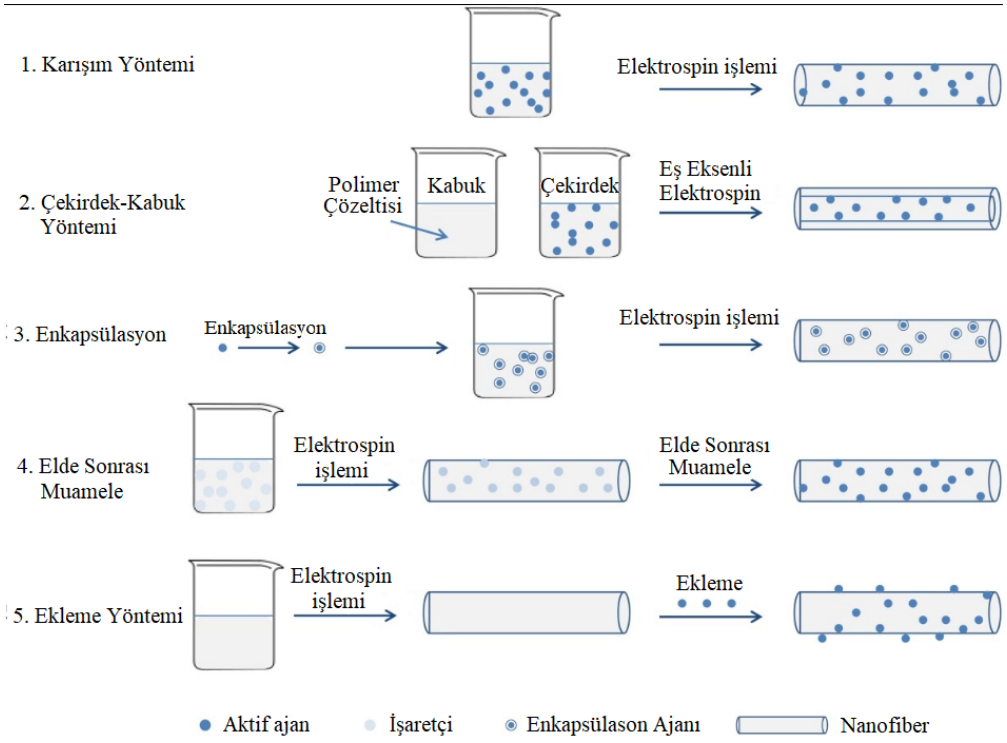
1.3.4. Polimerik fiber modifikasyon yöntemleri

Modifikasyon, fiber dokuların özgün özellikler kazanmasında önemli bir rol üstlenmektedir [120–122]. Polimer, elektrospin işleminden sonra ya da önce modifiye edilebilir.

Nanofiberlerin yüzey modifikasyonu, plazma uygulaması, yüzeye ekim polimerizasyonu, modifikasyon ajanlarıyla eş eksenli elektrospin ve ıslak kimya yöntemleri gibi çok çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal olarak bağlanan modifikasyon ajanlarının, fiziksel etkileşimlerle polimer yüzeyine tutunan

modifikasyon ajanlarından daha çok tercih edilmesinin sebebi kovalent bağlanma sonucu daha verimli ve kalıcı bir performans sergilemeleri kaynaklıdır [123–125]. Sadece elektrostatik etkileşimlerle polimer yüzeyine tutunan modifikasyon ajanları, kullanıma bağlı olarak çok daha kolay bir biçimde polimer yüzeyinden ayrılırlar ve bu sebepten ötürü malzemenin istenilen verimi gösterdiği süre oldukça kısıtlı olabilmektedir [120]. Ancak modifikasyon ajanı kovalent bağlanmada etkinlik kaybına uğrayacaksa bu yöntem zorunlu olarak tercih edilmektedir.

Örnek olarak Şekil 1.34.'de biyosit içeren nanofiber malzeme üretim teknikleri şematize edilmiştir. Ilk iki basamakta fiber eldesinden önce katılım, son üç basamakta ise fiber eldesinden sonra katılım gözükmektedir.



Şekil 1.34. Nanofiber dokulu biyosit içeren malzeme için genel üretim teknikleri [60]

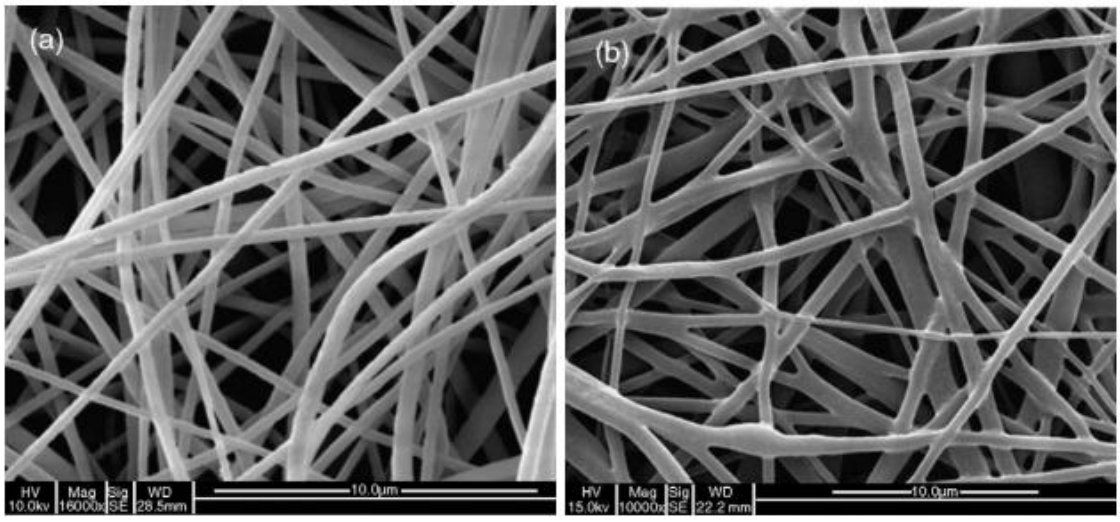
Modifikasyon, yüzeyde reaktif grupların oluşmasını sağlayarak modifiye edilmek istenilen moleküllerle kovalent bağlı yapılar elde etmeye imkân tanımaktadır. Bu sayede modifikasyon, yüzey özellikleri, fonksiyonalite, ıslanabilirlik gibi çeşitli özelliklerin baz polimere kazandırılmasını sağlamaktadır.

Nanofiber yapılı malzemelerin modifikasyonları temel olarak 2 başlık altında toplanmaktadır ve bunlar fiber eldesinden sonra modifikasyon (post-modifikasyon) ile fiber eldesinden önce modifikasyon (pre-modifikasyon) yöntemidir.

1.3.4.1.Fiber eldesinden sonra modifikasyon yöntemi

Fiber doku eldesinden sonra modifikasyonda; termal, tabaka-tabaka yöntemi, yüzey adhezyon tekniği, elektrosprey, çözeltiye karıştırma, ıslak kimya, enzimatik yöntem, bazik modifikasyon tekniği, ultraviyole ışın ile modifikasyon gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Gopal ve ekibi 2006 yılında, Kaur ve ekibi 2014 yılında, nanofiber dokunun üretimi ardından termal muamale yapısal dayanımın arttırılması adına çalışmışlardır. [126, 127]



Şekil 1.35. PVDF filtre özellikli nanofiber morfolojisi üzerine termal modifikasyon etkisi [126]

Nanofiberlere yüzey modifikasyon ajanlarıyla ya da biyoaktif moleküllerle, ilaçlar, yarı iletkenler, katalizler, sensör ajanları gibi bileşenlerle fonksiyonel özellik kazandırılabilir [14].

Tabaka-tabaka yönteminde moleküllerin ve yüzeyin farklı elektrostatik karakterlere sahip olmasından yararlanılır. Genellikle fiziksel olarak immobilize olan moleküller yüzeye elektrostatik olarak tutunmaya eğilim gösterirler. Örneğin nanopartiküllerin katılmasıyla yüzey sertliğinin iyileştirilmesiyle beraber floroalkil silan ile son tabakanın kaplanmasının ardından süperhidrofobik filtre eldesi Ogawa ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [128].

Genel olarak farklı elektrostatik karakterdeki organik moleküllerden faydalanılırken pozitif yüklenmiş inorganik nanopartiküller de kullanılabilir.

Yüzey adhezyonu ile yüzeye yapıştırma tekniği hidrojen bağları ya da van der Waals kuvvetleri gibi ikincil kuvvetlere dayanmaktadır. En basit şekilde uygulaması, elektrospin ile elde edilmiş nanofiberleri istenilen özellikleri taşıyan hazırlanmış çözeltiye daldırılıp, hedef maddenin yüzeyi kaplaması sağlanmaktadır. Örneğin, iletkenlik göstermesi istenen fiber, iletken malzeme içeren süspensiyona batırılıdığında hedef maddenin fiber yüzeye tutunması sağlanabilmektedir. Bununla beraber eş zamanlı elektrospin ve elektrosprey uygulanarak nanopartiküllerin nanofiber yüzeyine katılması da sağlanabilmektedir. Bu durumda elektrosprey ucu toplayıcı plakaya doğru ya da polimer jetinin oluştuğu uca doğru yönlendirilerek partiküllerin taşınması sağlanabilir. Bu sayede TiO_2 MgO Al_2O_3 gibi inorganik nanopartiküller nanofiber yüzeyine eş kalınlıkta dağıtılabilirler [129]. TiO_2 ve SiO_2 gibi çözünmeyen partiküllerin çözeltiye eklenmesi, fiber yapıları üzerine ikincil bir nanoboyut katılımı olarak değerlendirilebilir. Bu ikincil yapı ayrıca hidrotermal muamele ile de eklenebilme imkanına sahiptir [130, 131].

Ana malzemeye ek özellikler ve yeni fonksiyonel karakter kazandırılması için kullanılan en basit ve en yaygın yöntem çözeltiye karıştırma yöntemidir. Bu yöntem, elektrospin ile fiber elde edilebilen bir malzeme ile taşınan diğer katkıdan oluşmaktadır. Bu yöntemin olumsuz yanı ise iki bileşenin kimyasal olarak bağlanmamış olmalarıdır, nitekim bileşenlerden birinin ortamdan uzaklaşması ile hedeflenen karakterin zamanla zayıflamasına yol açmaktadır. Ancak eğer bu kayıp yavaş bir biçimde gerçekleşiyorsa, yöntemin basitlik gibi önemli bir olumlu yanı bu migrasyon olumsuzluğuna baskın gelmektedir [132].

Islak kimya yöntemiyle genellikle inert polimer nanofiber yapı kimyasal bir reaktifle muamele edilerek reaktif-fonksiyonel gruplar elde edilir. Karboksi, amin veya hidroksil gibi gruplar, polimer yapısındaki nükleofilik ya da elektrofilik atağa uygun bölgelerin varlığına karşı oluşur.

PET fiber modifikasyonu için çeşitli kimyasal, biyokimyasal ve fiziksel modifikasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Her tekniğin kendine has ilerlediği bir mekanizması ve bunun sonucu olarak özgün bir verimliliği söz konusudur [133].

PET'in sodyum hidroksit ile bazik hidrolizi, uygulanabilirliği ve kolaylığı açısından endüstriyel olarak en yaygın kullanılan yöntemdir ancak bu yöntem yüksek enerji gereksinimi ve sarf kimyasal kullanımı gereksinimine sahiptir.

Enzimatik hidroliz, kimyasal hidrolize nazaran daha ılıman şartlarda gerçekleşmekte ve muamele sonrası daha yüksek mekanik stabiliteye sahip ürün

kazanımı ile sonuçlanmaktadır. Son yıllarda, poliesterler gibi sentetik polimerlerin modifikasyonlarında enzim kullanımı hakkında önemli ilerlemeler katedilmiştir. Bu metodda kutinaz, esteraz ve lipaz gibi ester bağlarını hidrolizleyebilen enzimler kullanılmaktadır [134–139].

Enzimle modifikasyonda, enzimler makromolekül yapıları kaynaklı sadece polimerik dokunun yüzeyi ile etkileşebilir, ancak fiberlerin iç kısımlarına nüfuz edemezler. Bu sebepten ötürü, bu modifikasyon türünde polimerik kütle kaybı tayin edilemeyecek kadar az olmakta, yüzey özelliklerinin değişimine bağlı olarak ıslanabilirlik, boyanabilirlik ve absorbtif özellikler değişmekte ancak polimerin mekanik dayanımı yüksek oranda aynı kalmaktadır.

Bazik muamalede ortaya çıkan bozunma ürün miktarı, enzimle muamelede oluşan miktardan fazla olmaktadır [133].

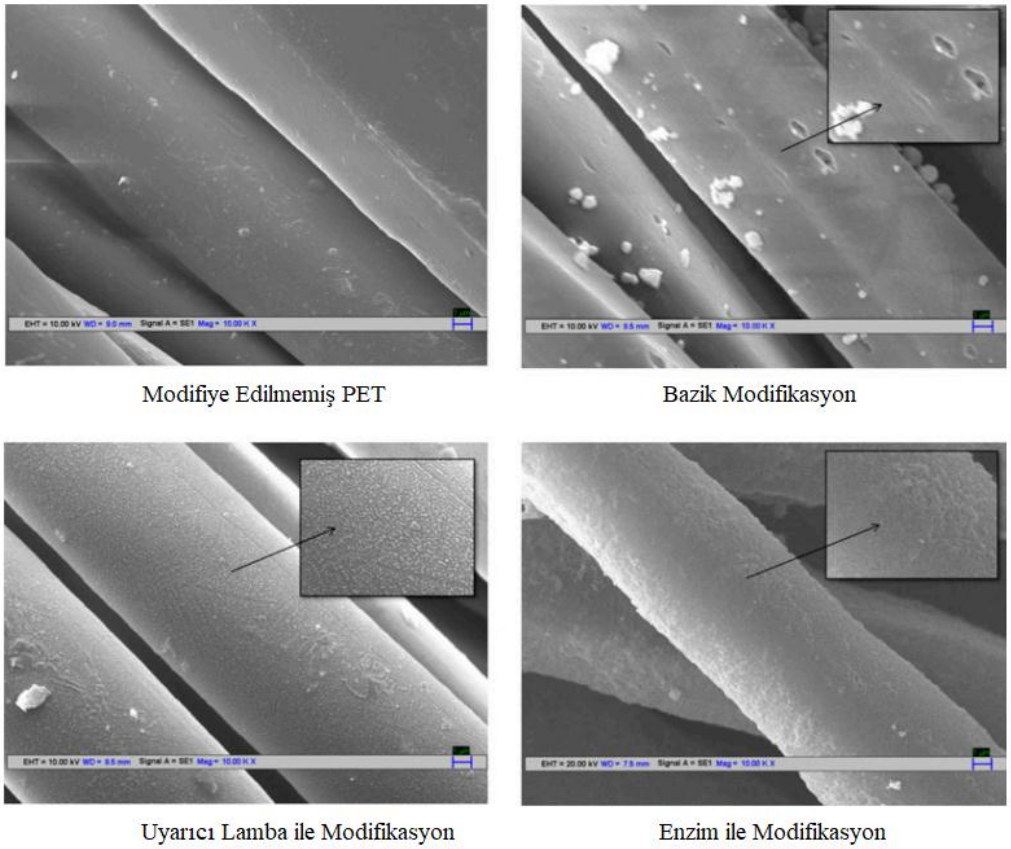
Fiziksel hidroliz yöntemi temel olarak plazma tekniklerine ya da UV radyasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemin başlıca avantajı atmosferik koşullar altında ve kuru ortamda gerçekleştirilebilmesi kaynaklı daha az su, sarf kimyasal ve enerji kullanımını beraberinde getirmektedir [140, 141]. Bu yöntemlerde esas olarak materyalin en dış atomik tabakaları modifikasyona tabi tutulmakta, dolayısıyla polimerin temel özellikleri değişmemektedir [142]. UV uyarıcı lambalar, polimerik tekstil malzemelerinin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi adına büyük ölçek üretim tesislerinde de rahatlıkla kullabilir olduklarından, önemli bir potansiyel vaad etmektedirler. Bu uyarıcı lambalar esas olarak, monokromatik ışık kaynağının fotokimyasal özelliklerinden faydalanırlar.

Tablo 1.3. PET polimeri için fiber eldesinin ardından modifikasyon yöntemleri mukayese tablosu

	Bazik Modifikasyon	Uyarıcı Lamba ile Modifikasyon	Enzimle Modifikasyon
Maliyet	Düşük	Yüksek	Çok Yüksek
Sarf Kimyasal Kullanımı	Çok Yüksek	Yok	Düşük
Su Tüketimi	Çok Yüksek	Yok	Yüksek
Çevresel Zararlı Etki	Çok Yüksek	Yok	Orta

Gupta ve ekibinin yaptığı çalışmada bazik muamele sonucu yüksek miktarda fiziksel mukavemet kaybının ve kütle kaybının sebebi, yüzeyde oluşan gözenekli doku

ile açıklanmaktadır. Yaptıkları çalışma göstermektedir ki, bu üç yöntem arasında en şiddetli gerçekleşen ve polimerik kütle kaybına sebep olan modifikasyon bazik solüsyonla yapılan modifikasyondur [133].



Şekil 1.36. PET fiberleri için fiber eldesi ardından yapılan modifikasyon sonucu yüzey morfolojileri [133]

1.3.4.2. Fiber eldesinden önce modifikasyon yöntemi

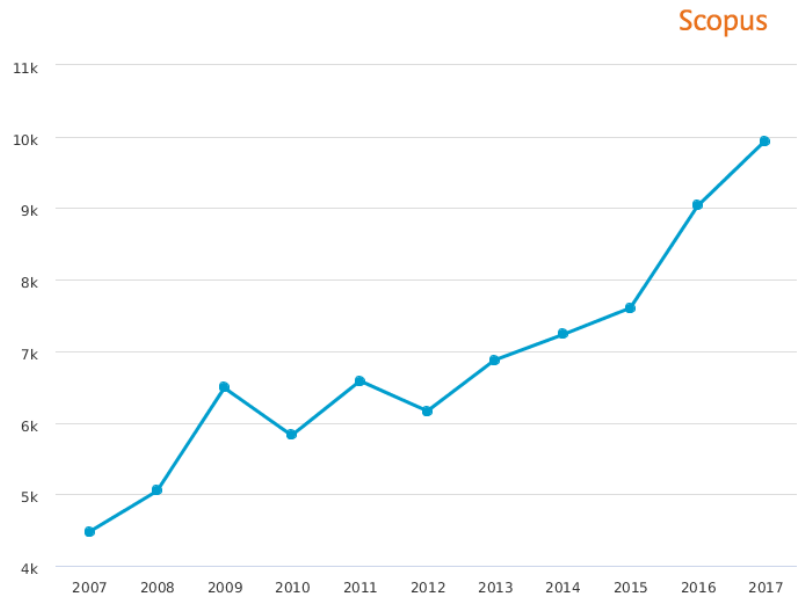
Polimerler, elektrospin işlemi ile nanofiber eldesinden önce modifiye edilirlerse bu işlem pre modifikasyon olarak adlandırılır ve modifikasyon sadece nanofiber yüzeyinde değil, tüm polimer zincirleri boyunca gerçekleşir. Bu sebepten ötürü, fiziksel aşınma olsa dahi, polimer modifikasyonla kazandığı karakteri korumakta ve dahası aşılanan tüm özellikler homojen bir şekilde sergilenmektedir. Elektrospin öncesi modifiye edilen polimer yeni özellikler göstermekle beraber, orjinal polimerin karakteristiklerini de gerçekleştirilen modifikasyonun şiddetine bağlı olarak göstermektedir. Kimyasal karakteri nispeten değişen polimerin, nanofiber eldesi için parametrelerinin güncellenmesi gerekebilmekle beraber, elektrospin yönteminde bu parametreler (voltaj, polimer akış hızı, polimerik elektriksel yüklü damla ile toplayıcı plaka/silindir arası mesafe, vb.) kolayca ayarlabilmekte, bundan ötürü hedef materyal diğer nanofiber üretim yöntemlerine göre kolaylıkla üretilebilmektedir. Modifiye

edilmiş yeni polimer zincirleri genellikle orjinal polimerin özelliklerini, gerçekleştirilen modifikasyonun şiddetiyle ters orantılı olacak şekilde taşımaktadırlar [120, 124, 125, 143]. Malzemenin ana karakteristik özellikleri korunurken amaçlanan doğrultuda performansı iyileştirilir [121, 124, 125, 143, 144].

1.3.5. Filtrasyon teknolojisi ve önemi

Filtrasyon teknolojisi, yüksek kaliteli temiz ve içilebilir su eldesinde en umut verici yöntemdir [145]. Genel olarak, filtre tutuculuğu için sadece fiziksel etkiler çerçevesinde bakıldığında, ayrıştırılması istenen partikül boyutundan daha küçük gözenekli dokuya sahip olunması yeterlidir. Ancak hassas arıtma söz konusu olduğunda, filtrenin yüzey özellikleri ve kimyası bir adım öne çıkmakta ve efektifliği direkt olarak etkilemektedir. Filtrasyon uygulamalarında filtrenin seçiciliğini etkileyen ana unsurlardan başlıcaları temas açısı ve ıslanabilirlik, kimyasal karakter, fonksiyonelite, gözenek çapı ve dağılımıdır [74].

Tüm bunlarla beraber kirli suların temizlenmesi üzerine yapılan akademik çalışmaların geçtiğimiz on yıldan bu yana hızla artmakta olduğu Şekil 1.37.'de görülmektedir. 2018 yılı ilk yarısı itibariyle de 5914 yayın yapılmıştır.

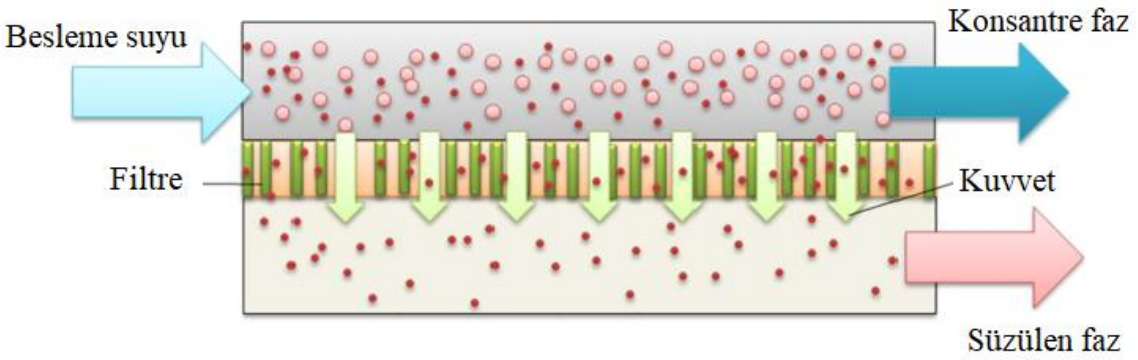


Şekil 1.37. Scopus veritabanı "wastewater treatment" terimi yıllara bağlı arama sonucu

İnsan sağlığını tehdit ettiği kadar biyokütleye de zarar veren en toksik ağır metallerin doğada çok yüksek konsantrasyonlarda karşımıza çıkmasının en büyük

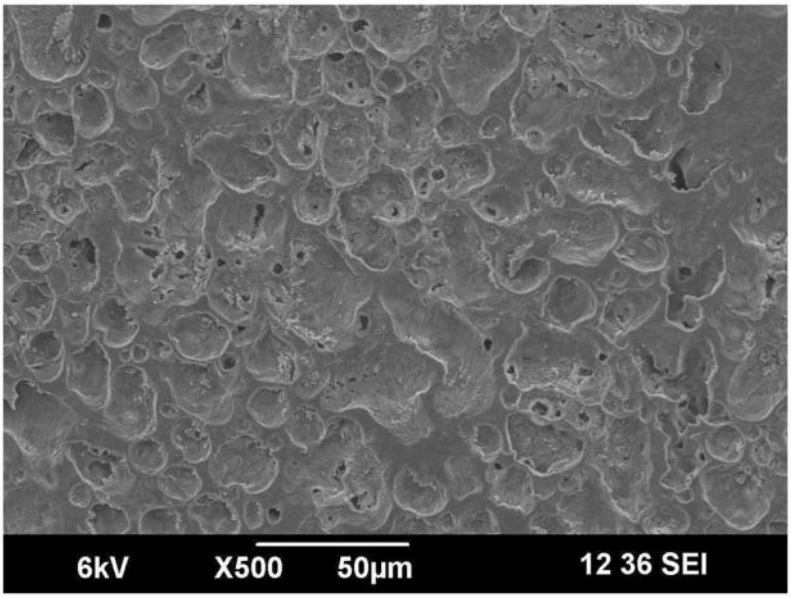
sebebi endüstri kaynaklı atık sulardır. Endüstriyel deşarjlarla bu ağır metaller doğal yaşama aktarılmakta ve biyokütle transferi ile insanlarda ağır metal birikimine sebep olmaktadır [146, 147]. Temiz ve içilebilir suya erişiminin giderek zorlaşması sebebiyle mevcut olanlardan daha maliyet efektif nitelikli filtrasyon ve ayrıştırma teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Temiz suya duyulan talebi karşılamak için, arıtma ve deniz suyunun tuzluluğunun giderilmesi gibi stratejiler uygulanmaktadır [148, 149]. Tam olarak bu noktada filtre özellikli nanofiberler büyük önem arz etmektedir [150–154].

Şekil 1.38'de konvansiyonel filtrelerin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 1.38. Konvansiyonel Filtre Çalışma Prensibi [155, 156]

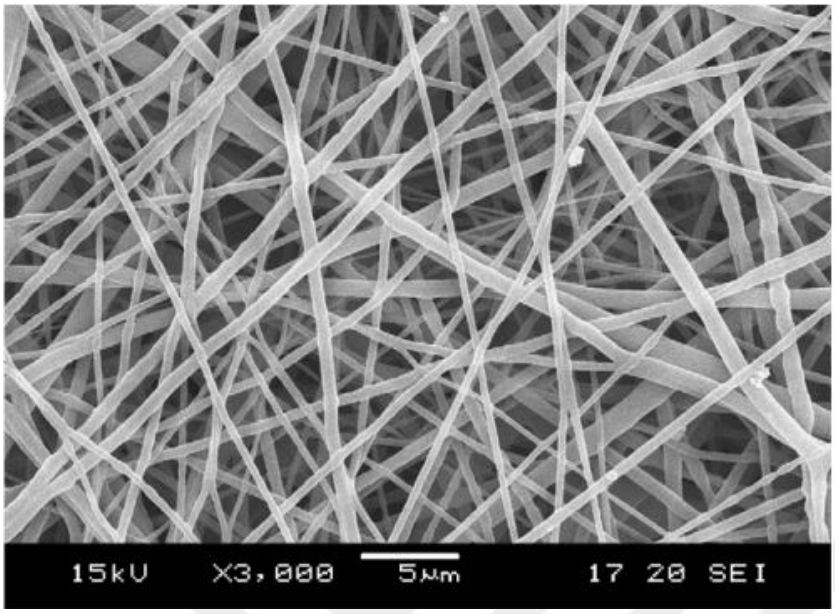
Atık su filtrasyonu için çoğu gözenekli polimerik filtreler, konvensiyonel faz ayrım yöntemi ile elde edilmektedir. Ancak akış hızı, yüksek enerji gereksinimi, filtre kalınlığı boyunca değişen asimetrik boşluk geometrisi kaynaklı gözeneklerin tıkanma eğilimleri gibi öznel nitelikleri sebebiyle kullanımları sınırlıdır [157].



Şekil 1.39. Konvansiyonel film filtre SEM görüntüsü [158]

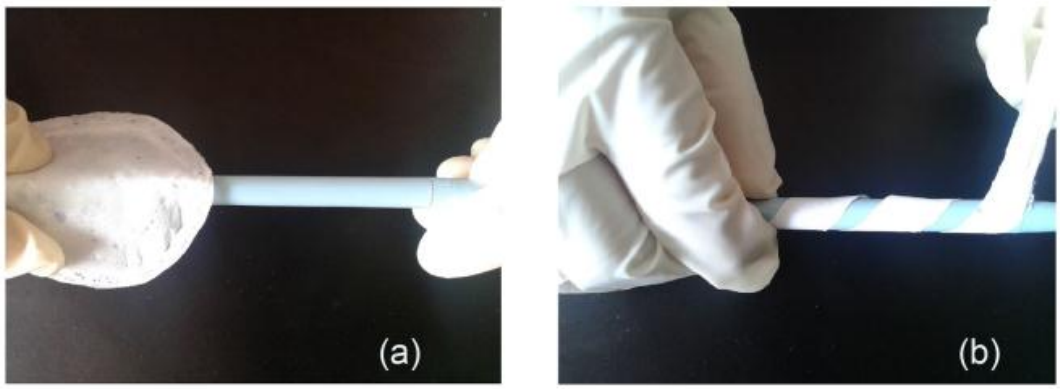
Filtre özellikli nanofiberlerin, eş dağılım gösteren gözenek yapıları, gözeneklerin dağılımı ve mekanik özellikleri göz önüne alındığında, alışılagelmiş yöntemlerle elde

edilen polimerik ve kompozit yapılı filtrelere göre daha etkili oldukları gözlenmektedir. Bu özellikler, nanofiberleri filtrasyon uygulamaları için ideal adaylar haline getirmektedir [44, 88, 127].



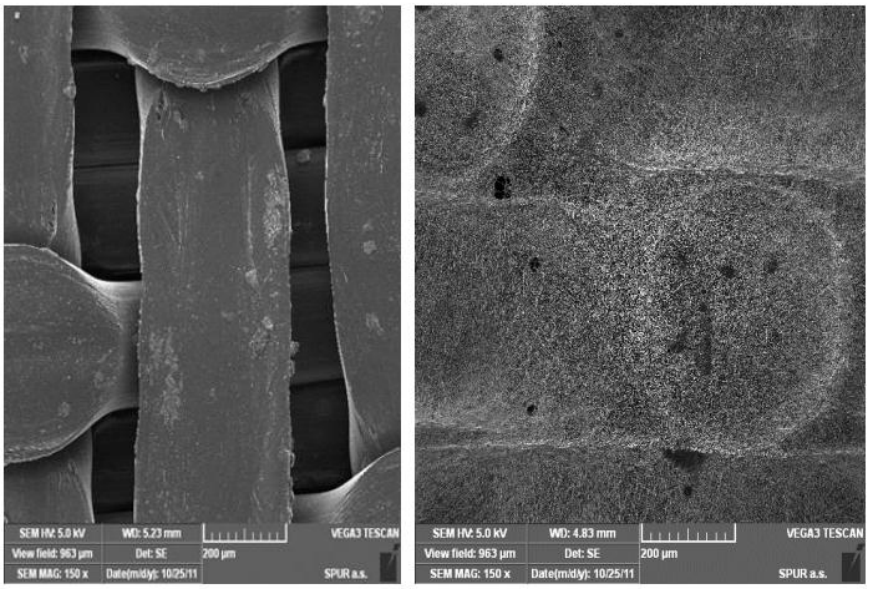
Şekil 1.40. Nanofiber atık su arıtım filtresi SEM görüntüsü [124]

Filtre özellikli nanofiberleri modifikasyon ile birlikte atık su arıtımında en önemli aday haline getiren etmenler; terzi-dikim yöntemi ile kolayca ihtiyaca göre şekillendirilebilmeleri, iyon-molekül seçiciliğinin ayarlanabilirliği, hızlı sonuç vermeleri, uzun ömürlü olmaları ve maliyet düşüklüğüdür. Elektrospin ile elde edilen filtre özellikli nanofiberler polimerik örgü dokuları nedeniyle direkt filtrasyon uygulamalarında kullanılabildikleri gibi ince film kompozitler, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve membran distilasyon gibi tekniklerde de kullanılabilmektedirler [159]. Çevresel uygulamalarda kullanılmak üzere elektrospin yöntemi ile elde edilen nanofiber yapılı filtre eldesi hayati bir rol oynamaktadır [74].



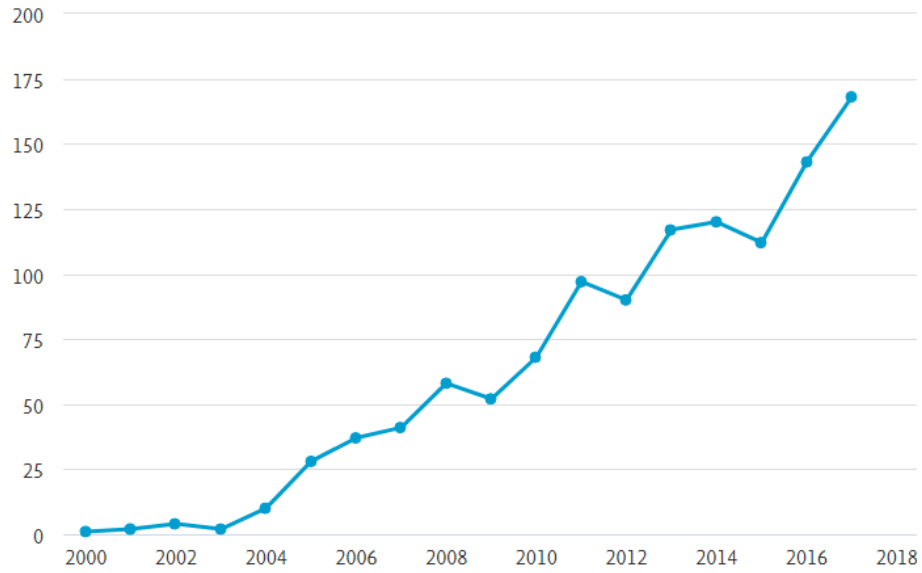
Şekil 1.41. (a) Esnek olmayan solvent ile döküm film, (b) Esnek elektrospin ile elde edilmiş materyal (hacimce %12 PCL çözeltisi) [158]

Şekil 1.42.'de görüldüğü gibi yapılan bazı çalışmalarda nanofiber filtre mukavemetinin artışı için mikro yapılı destek tabaka kullanımının tercih edildiği gözlenmiştir.



Şekil 1.42. Atık su arıtımında kullanılan polipropilen destek tabakalı poliüretan nanofiber tabakası [160]

Şekil 1.43'te gösterilen Scopus veritabanı arama sonucu, yıllara bağlı yapılan çalışma sayısının artma trendinde olduğunu ortaya koymaktadır. Grafikte bulunmayan 2018 yılı ilk yarısı itibariyle de Scopus veritabanına dahil dergilerde 96 yayın yapılmıştır. Filtre özellikli nanofiberlerin geliştirilmesi ve araştırılması, çok yönlü kullanım imkanları sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir.



Şekil 1.43. Scopus veritabanı "nanofiber filtration" terimi yıllara bağlı arama sonucu

Elektrospin ile elde edilen filtrelerin ticari filtre kağıtlarından daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [161]. Veleiriho ve

ekibi çalışmalarında PET tabanlı nanofiber filtre ile elma suyu üretim prosesinde kullanılmasını araştırmış ve yüksek akış performansı ile eski sisteme nazaran daha hızlı, daha basit ve daha maliyet-efektif bir performans gözlendiğini belirtmiştir [162].

Yüksek gözeneklilik, sıvı fazın geçişini kolaylaştırır ve atık su akış hızının etkilenmesi, filtre tutuculuğu kadar önemli bir parametredir. Yoon ve ekibinin 2006 yılında yaptığı çalışmada elektrospin ile elde edilen filtrelerin ticari filtrelerden daha iyi performans gösterdiği ortaya konulmuştur [53]. Bunun başlıca sebebi genellikle %80'e varan gözeneklilik oranı, tamamen birbirine bağlı açık gözenekli yapısı ile mikron ve mikronaltı ebatta değişebilen kontrol edilebilir gözenek boyutlarının filtrasyon işlemi için yüksek geçirgenlik kazandırmasıdır [44, 88, 127].

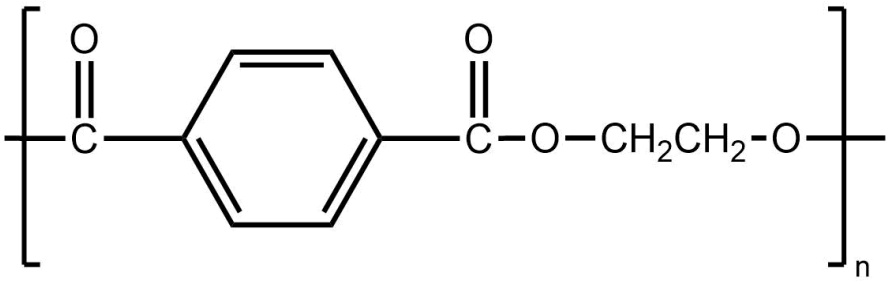
Su arıtma sistemlerinde yaygın bir biçimde kullanılan polietersülfon, selüloz, poliviniliden florit gibi polimerler ile de elektrospin yöntemi kullanılarak filtre özellikli nanofiberler yapılabilmektedir. Çalışmalar göstermektedir ki nanofiber filtreler, su arıtımında tek başlarına kullanılabilmektedir [66].

Yapılan çalışmaların sayısı ve niteliği arttıkça, nanofiber filtrelerin ticari filtrelerin yerini almasına kesin gözüyle bakılmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

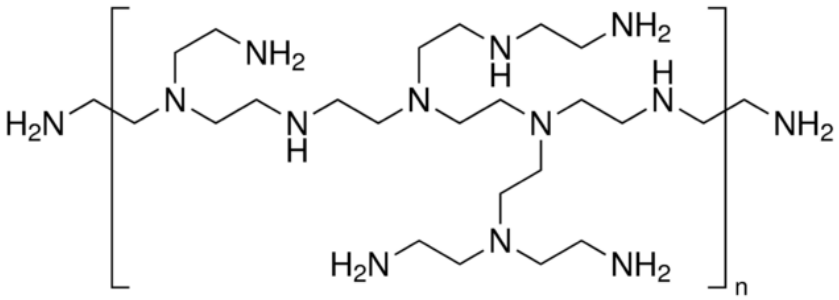
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

2.1.1. Polietilen tereftalat



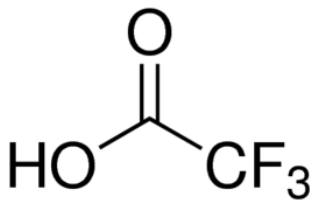
Gıda seviyesinde saf sınıfında olan atık içme suyu şişeleri ticari döngülerini tamamlamalarının ardından toplanmış ve polietilen tereftalat polimeri kaynağı olarak kullanılmıştır.

2.1.2. Polietilen imin



Kütlece %30'luk 50.000-100.000 molekül ağırlığına sahip dallanmış PEI polimeri sulu çözeltisi Alfa Aeasar'dan temin edilmiştir. Liyofilizatör cihazı ile çözelti kurutularak TFA ile çözeltiye alınmıştır.

2.1.3. Trifloro asetik asit

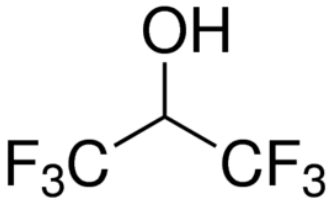


CAS Numarası: 76-05-1

Yoğunluk: 1.489 g/mL (20 °C sıcaklıkta)

Sigma Aldrich

2.1.4. Hekzafloro izopropanol



CAS Numarası: 920-66-1

Yoğunluk: 1.596 g/mL (25 °C sıcaklıkta)

Sigma Aldrich

2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

2.2.1. Elektrospin düzeneği



Şekil 2.1. Laboratuvar tipi elektrospin cihazı

Şekil 2.1.'de gösterilen 40kV üst sınırlı gerilime sahip döner ya da düz plaka toplayıcı aparatlı elektrospin düzeneği, filtre özellikli nanofiber eldesinde kullanıldı.

2.2.2. Liyofilizatör (Freeze-Dryer)

Christ Marka Alpha 1-2 LD model liyofilizatör kullanıldı.

2.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı

Hazırlanan örneklerin termal özelliklerinin karakterizasyonu için Perkin Elmer marka Pyris 1 model TGA cihazı azot gazı atmosferinde 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 30°C –

600°C parametrelerinde kullanıldı.

2.2.4. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi

Perkin Elmer marka Spectrum100 model ATR-FTIR cihazı kullanılarak spekrumlar 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

2.2.5. Temas açısı ölçüm cihazı

Krüss marka FM41 model temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı

2.2.6. Süzme düzeneği

Atık su arıtımı için süzme uygulamasında Şekil 2.5.'deki AKM süzme cam düzeneği kullanılmıştır.

2.2.7. Taramalı elektron mikroskobu

Örneklerin morfolojik analizi için Zeiss marka Ultra Plus Field Emission Scanning Electron Microscope model (Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı – KUYTAM) ve Philips marka XL30 model (Boğaziçi Üniversitesi) cihazları kullanılmıştır.

2.2.8. Indüktif olarak eşleştirilmiş plazma - kütle spektrometresi

Filtrelerden uygulanan atık su örneklerinin anatilik içeriklerinin tayininde Agilent marka 7700X model Indüktif Eşleşmiş Plazma ve Kütle Spektroskopisi argon gazı ile kullanılmıştır.

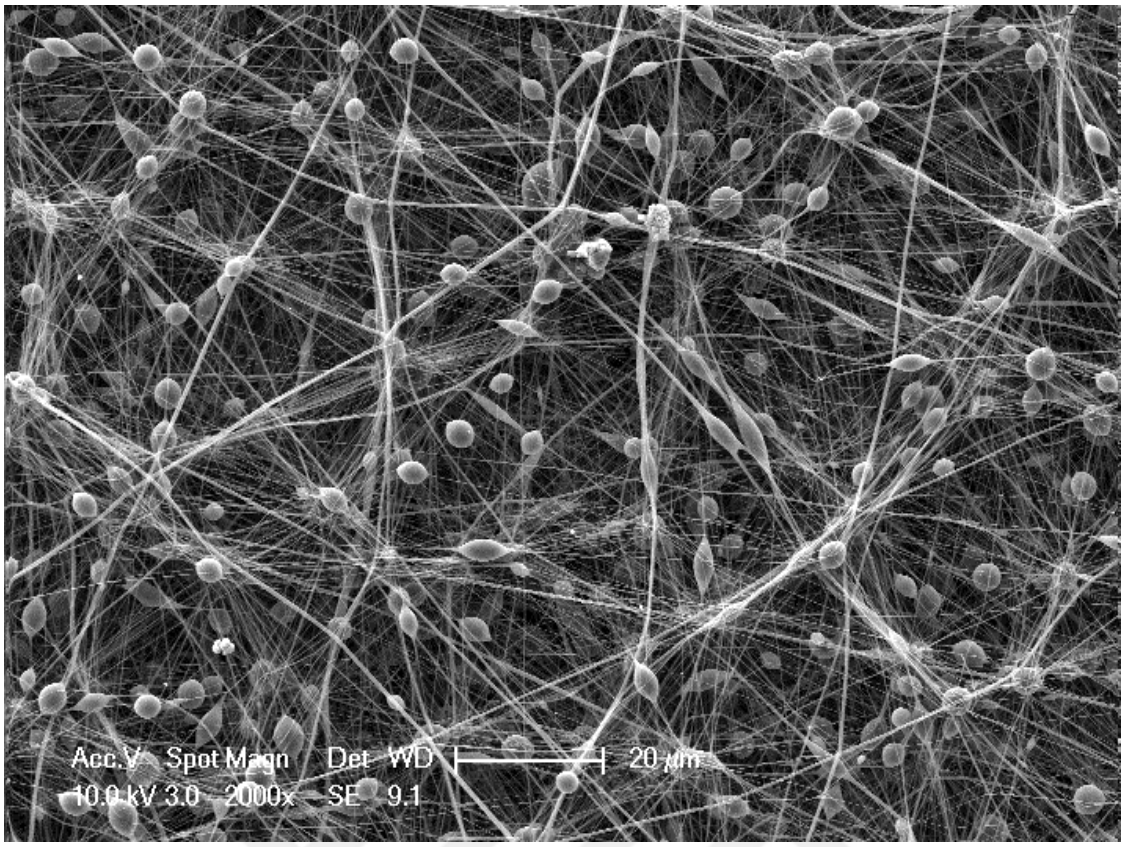
2.3. Deneysel Çalışmalar

2.3.1. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospin yöntemi ile nanofiber eldesi

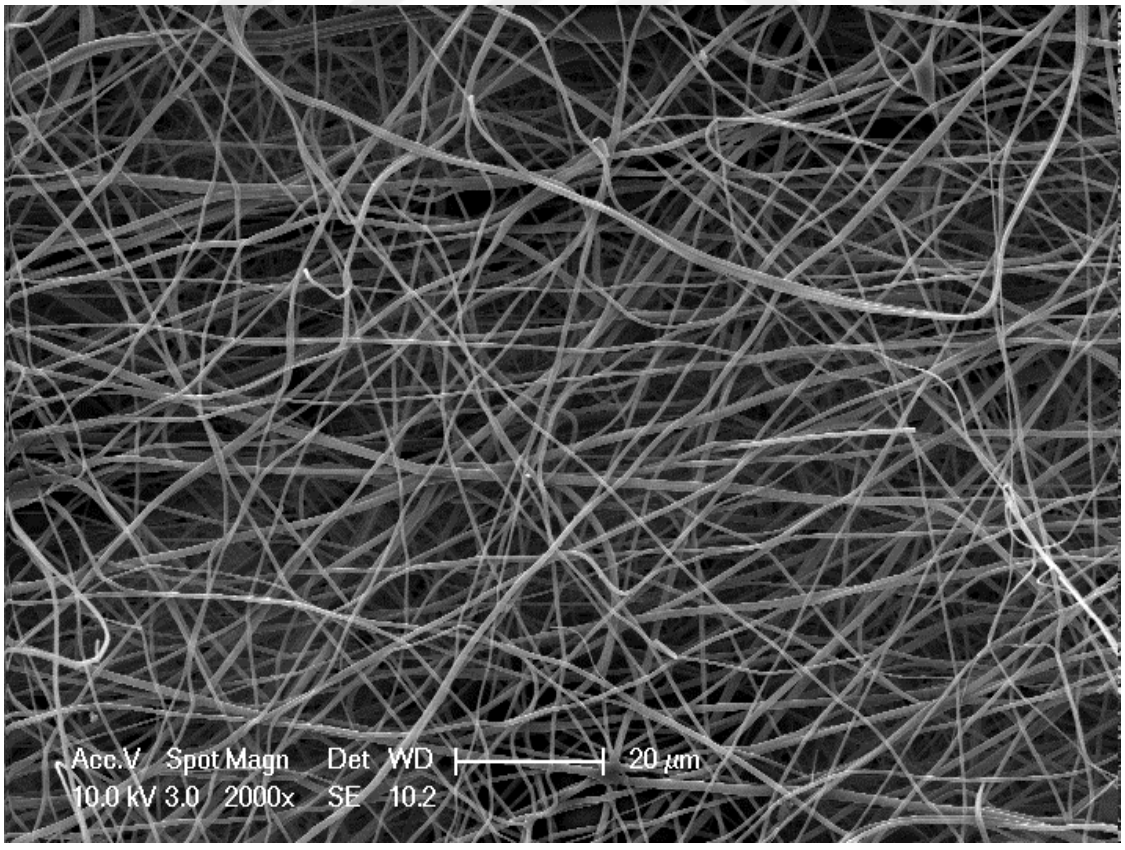
2.3.1.1. Atık içme suyu şişesi kaynaklı PET polimeri için uygun çözücü seçimi

Bu çalışmada ilk aşama polietilen tereftalat (PET) polimeri kaynağı olarak atık içme suyu şişeleri kullanılarak amino modifiye pet nanofiberlerin hazırlanmasından oluşmaktadır. Bu amaç doğrultusunda atık PET su şişeleri toplandı, etiketleri ve polipropilen polimerinden imal edilen kapak ve halka kısımları çıkartılarak, makas yardımı ile 1x1 cm boyutlarına getirildi. Elde edilen malzeme, sırasıyla saf su, aseton ve tekrar saf su ile yıkandı ve 30 °C de etüvde kurutuldu. Malzemeden alınan örneğin ATR-FTIR ile analizi yapıldı ve literatürdeki PET polimeri infrared spektrumu ile karşılaştırılması yapıldı [163]. Malzemenin gıda amaçlı kullanıma uygun malzeme sınıfında olduğu piklerin uyumu ile bir kez daha ortaya konmuştur.

Yapılan literatür araştırmasında PET polimeri için hekzafluoro isopropanol (HFIP) ve trifluoroasetik asit (TFA) solventlerinin tercih edildiği gözlendi ve çalışma dahilinde seçilen materyal geri dönüşüm kaynaklı olduğundan iki solvent ile de ön çalışma yapılarak elektrospin aşaması için fiber morfolojisinin daha homojen ve daha az boncuk oluşmasına imkân tanıyan trifluoroasetik asit çalışmanın devamında kullanılmak üzere tercih edildi. Hekzafloro isopropanol ile hazırlanan kütlece %10'luk PET çözetisi Şekil 2.2.'de, trifloro asetik asit ile hazırlanan kütlece %10'luk PET çözeltisi ise Şekil 2.3.'te verilmiştir. Her iki çözelti de oda sıcaklığında hazırlanmıştır.



Şekil 2.2. %10 PET- HFIP nanofiber SEM görüntüsü (10000x)



Şekil 2.3. %10 PET- TFA nanofiber SEM görüntüsü (10000x)

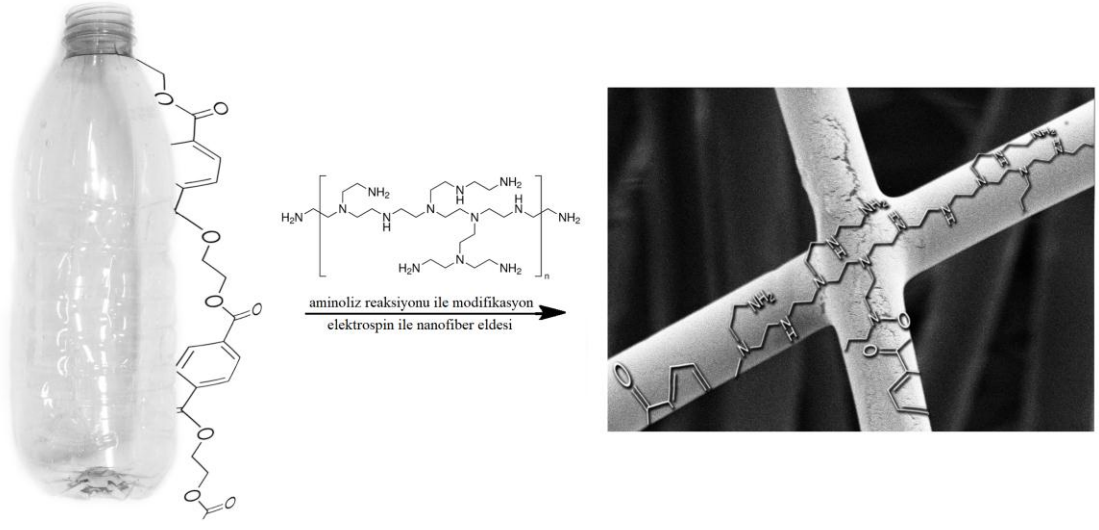
2.3.1.2. Polietilen imin çözeltisi çözücü değişimi

Modifikasyon için %10'luk PET-TFA sistemine katılan sulu dallanmış polietilenimin çözeltisinin su fazının PET polimerini çöktürdüğü gözlemlendi. Saf su ile yapılan denemede de PET polimerinin çöktüğü, tekrar çözeltiye alındıktan sonra da film yapma özelliğinin kaybolduğu tespit edildi. Bu sebepten ötürü, su içerisinde kütlece %30'luk konsantrasyonda temin edilen dallanmış polietilen imin, çalışmanın ilerleyen basamaklarında kullanılmak üzere liyofilizatörde 24 saat süre ile kurutuldu, bu işlemin ardından tüm modifikasyon basamaklarında kullanıldı.

2.3.1.3. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinin hazırlanması ve polietilen imin ile modifikasyon

Atık içme suyu şişeleri kaynaklı PET polimeri, ön yıkama işleminin ardından 30 derecede kurutuldu. Kütlece %10'luk çözelti hazırlanması için, 6 gram PET polimeri tartıldı ve 54 gram TFA ile 30 dakika oda sıcaklığında ultrasonik karıştıcı ile ardından 12 saat süreyle 400 devir/dakika hızla manyetik karıştıcı yardımı ile homojen dağılım gösterecek şekilde çözeltiye alındı. Bu çözelti, PET-C0 olarak kodlandı.

Amino modifiye polietilen tereftalat çözeltilerinde modifikasyon dallanmış polietilen imin ile gerçekleştirildi. Ardından dallanmış PEI, çözeltilerin içerdikleri PET polimeri kütlesine sırasıyla %20, %30 ve %40 oranlarıyla katılarak, refluks düzeneğinde 90°C 350 devir/dakika hızda 30 dakika süreyle aminoliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Tüm modifikasyon çözeltilerinde reaksiyon süresi 30 dakika ile sınırlandırıldı ve reaksiyonun devam etmemesi için reaksiyon balonu hızlıca oda sıcaklığına su banyosu yardımıyla soğutuldu.



Şekil 2.4. Amino modifiye PET nanofiber eldesi şematik gösterimi

2.3.1.4. PET ve amino modifiye PET çözeltilerinden elektrospin ile nanofiber eldesi

Hazırlanan çözeltilerden Tablo 2.1'de belirtilen parametreler kullanılarak elektrospin düzeneği ile filtre özellikli nanofiber üretildi. Elektrospin işlemi için şırıngaya son işaretli hacmi olan 10 mL'den biraz daha fazla çözelti yüklenerek elektrospin düzeneğine yerleştirildi, şırınga ile kapiler uç arasındaki sıvı aktarımını sağlayan hortumun tüm iç hacmi çözelti ile dolduruldu. Polimer damlacığı ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe ayarlandı ve toplayıcı silindir çalıştırıldı.10 mL çizgisine ayarlanan dozajlama pompası çalıştırılarak cihaza 18,5 kV değeri girildi ve kısa süre içerisinde elektrospin işleminin polimer jeti oluşumuyla başladığı gözlemlendi.

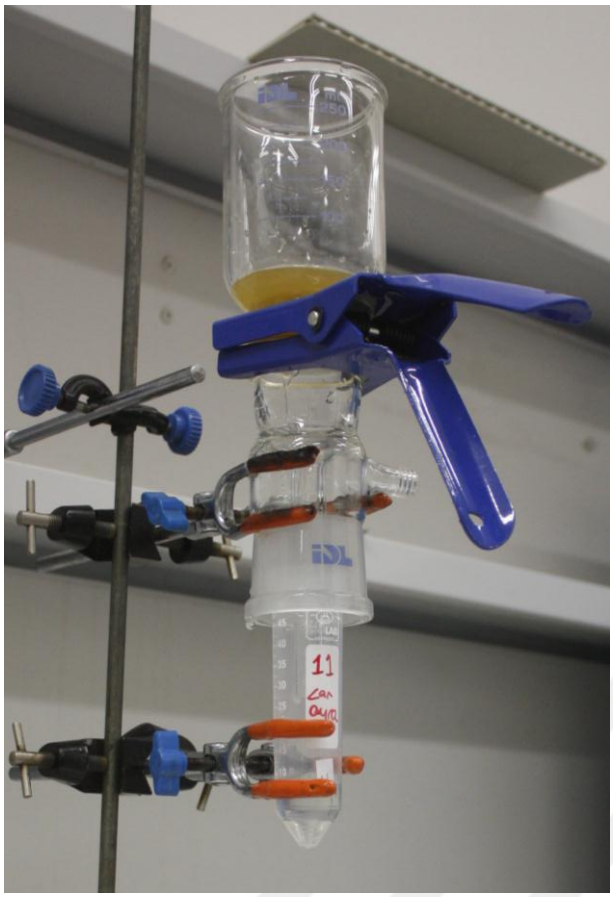
Tablo 2.1. Elektrospin Parametreleri

Örnek kodu	PET konsantrasyonu	PEI/PET kütle oranı	Jet mesafesi	Dozajlama pompa hızı	Gerilim miktarı
PET-C0	%10	0	17cm	0.8 mL/sa	18.5 kV
MPET-C20		%20			
MPET-C30		%30			
MPET-C40		%40			

Nanofiberler, süzme esnasında destek tabaka olarak kullanılması planlanan adi süzgeç kâğıdı üzerine toplandı. Elde edilen filtre özellikli nanofiberlerin morfolojik analizleri SEM, hidrofobik/hidrofilik karakteri temas açısı ölçüm cihazı, termal analizleri TGA, yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi.

2.3.2. PET ve amino-modifiye PET nanofiberlerin atık su arıtma performansının araştırılması

Hazırlanan nanofiberler destek tabaka ile birlikte 60 mm çapında bistüri yardımı ile kesildi, uygulama esnasında katı partikül ve akış hızından etkilenmemeleri için, nanofiber yüzeyler birbirine temas edecek, destek tabaka olan adi süzgeç kâğıdı dış tarafta kalacak şekilde iki kesit uygulanan her set için birleştirildi. AKM cam aparatına yerleştirilen disk biçimli malzemenin iç çapının 40 mm olduğu belirlendi. Şekil 2.5. te görülen süzme aparatına yerleştirilerek düzeneğin kıskacı ile sabitlendi ve atık su örneği süzüldü.

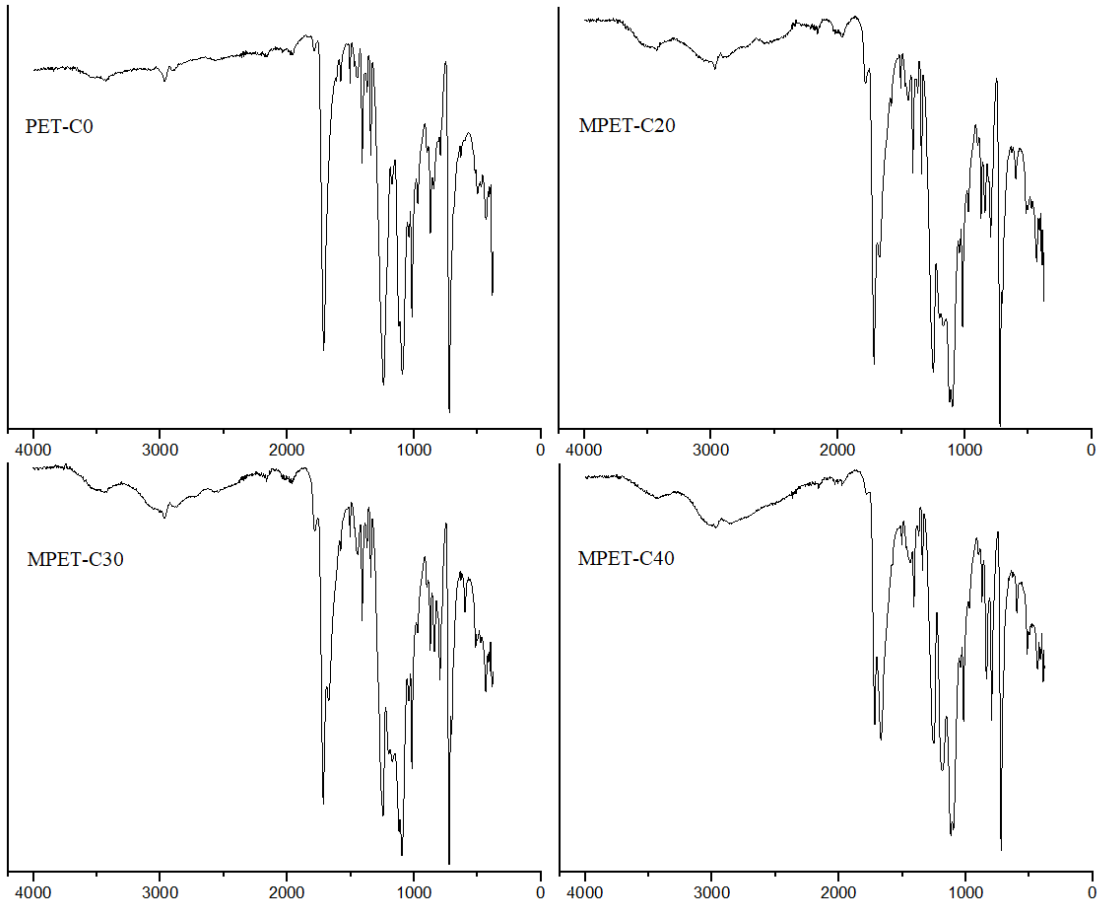


Şekil 2.5. AKM filtre süzme düzeneği

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin FTIR Analizi

Üretilen nanofiberlerin kimyasal yapısı ATR aparatlı FTIR analizi ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Nanofiberlerin FTIR grafikleri

PET-C0 kodlu nanofiber FTIR grafiği literatürdeki PET FTIR görüntüleriyle uyum göstermiştir [163, 164].

MPET-C20 kodlu nanofiber FTIR grafiğinde 3718-3272 cm^{-1} aralığında amin kaynaklı N-H gerilme piki, 1712 cm^{-1} de ester kaynaklı C=O piki ve 1672 cm^{-1}'de karakteristik amid bağı pikleri (C=O gerilme ve N-H bükülme) gözlenmiştir.

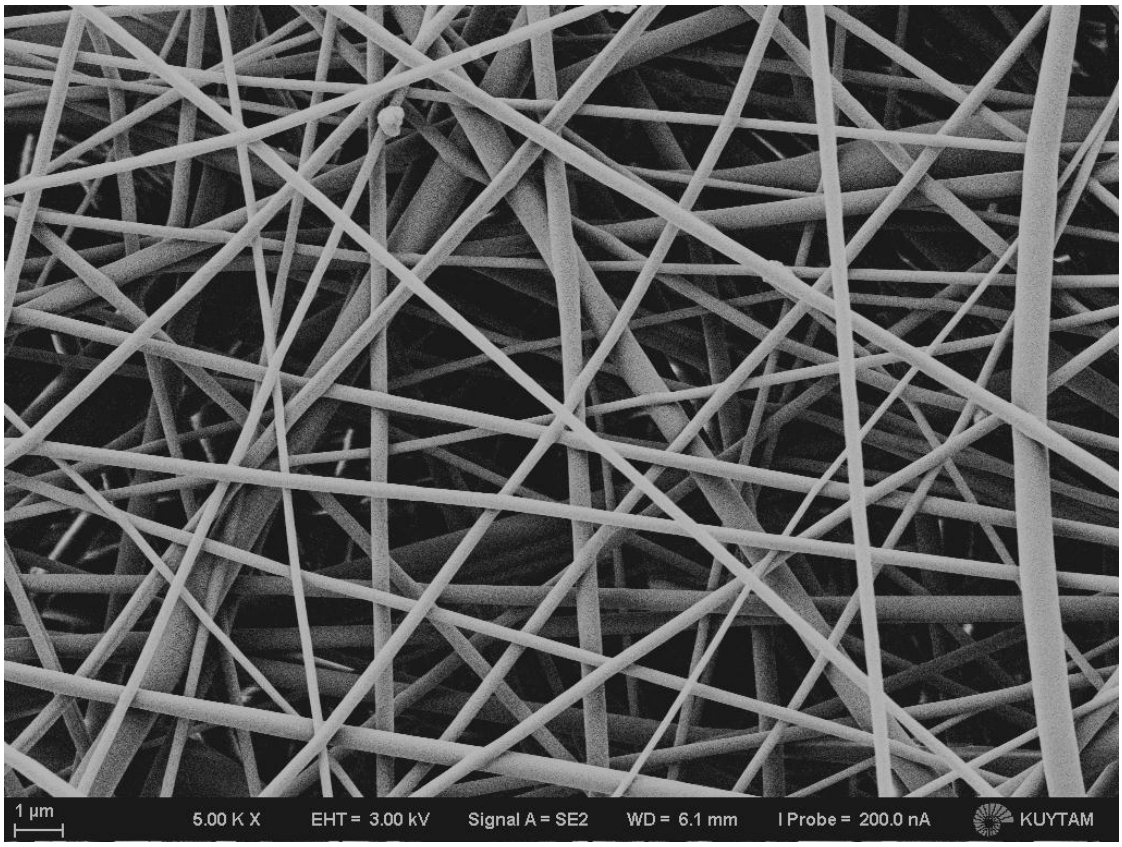
MPET-C30 kodlu nanofiber FTIR grafiğinde 3725-3306 cm^{-1} aralığında amin kaynaklı N-H gerilme piki 1712 cm^{-1}'de ester kaynaklı C=O ve 1665 cm^{-1}'de karakteristik amid bağı pikleri (C=O gerilme ve N-H bükülme) gözlenmiştir.

MPET-C40 kodlu nanofiber FTIR grafiğinde 3718-3286 cm^{-1} aralığında amin kaynaklı N-H gerilme piki, 1720 cm^{-1}'da ester kaynaklı C=O ve 1665 cm^{-1}'de karakteristik amit bağı pikleri (C=O gerilme ve N-H bükülme) gözlenmiştir.

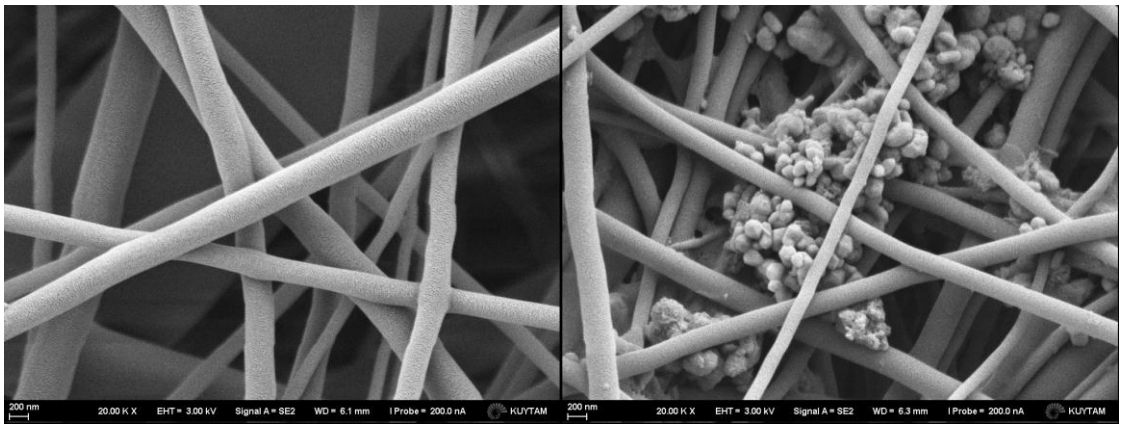
3.2. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin SEM ile Morfolojik Analizi

Uygun çözücü seçiminin ardından homojen dağılıma sahip nanofiber elde parametreleri geri dönüşüm kaynaklı PET polimeri için tayin edilmiş ve modifikasyonun ardından da aynı parametrelere sadık kalınarak nanofiberler üretilmiştir. Modifikasyon derecesinin artması sonucu boncuk oluşumunun oldukça azaldığı ve fiber çaplarının arttığı, yapılan SEM morfolojik analiziyle gözlendi. EDS analizleriyle hazırlanan nanofiberlerin modifikasyon miktarı ile artan azot miktarı tespit edildi.

3.2.1. PET-C0 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi

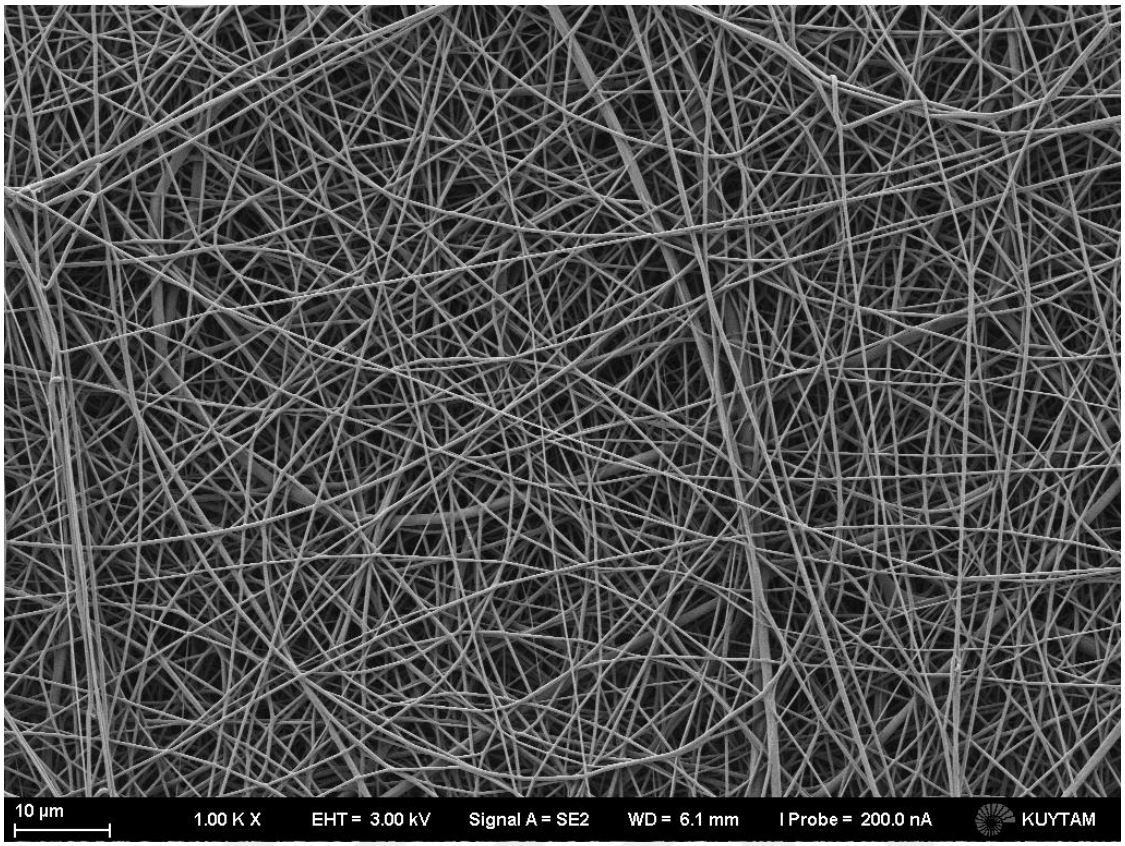


Şekil 3.2. PET-C0 nanofiber morfolojisi (5000x) – Ortalama fiber çapı: 288nm

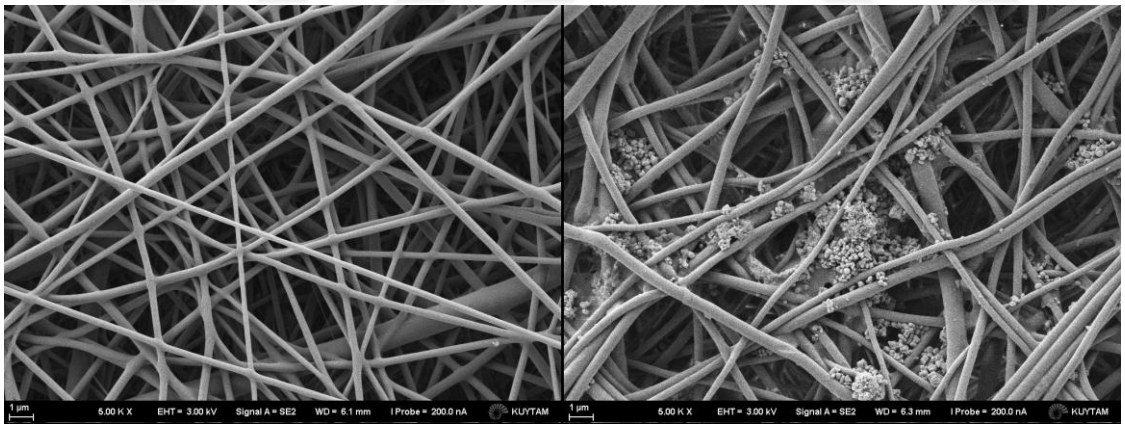


Şekil 3.3. PET-C0 nanofiber atık su uygulama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (20000x)

3.2.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi



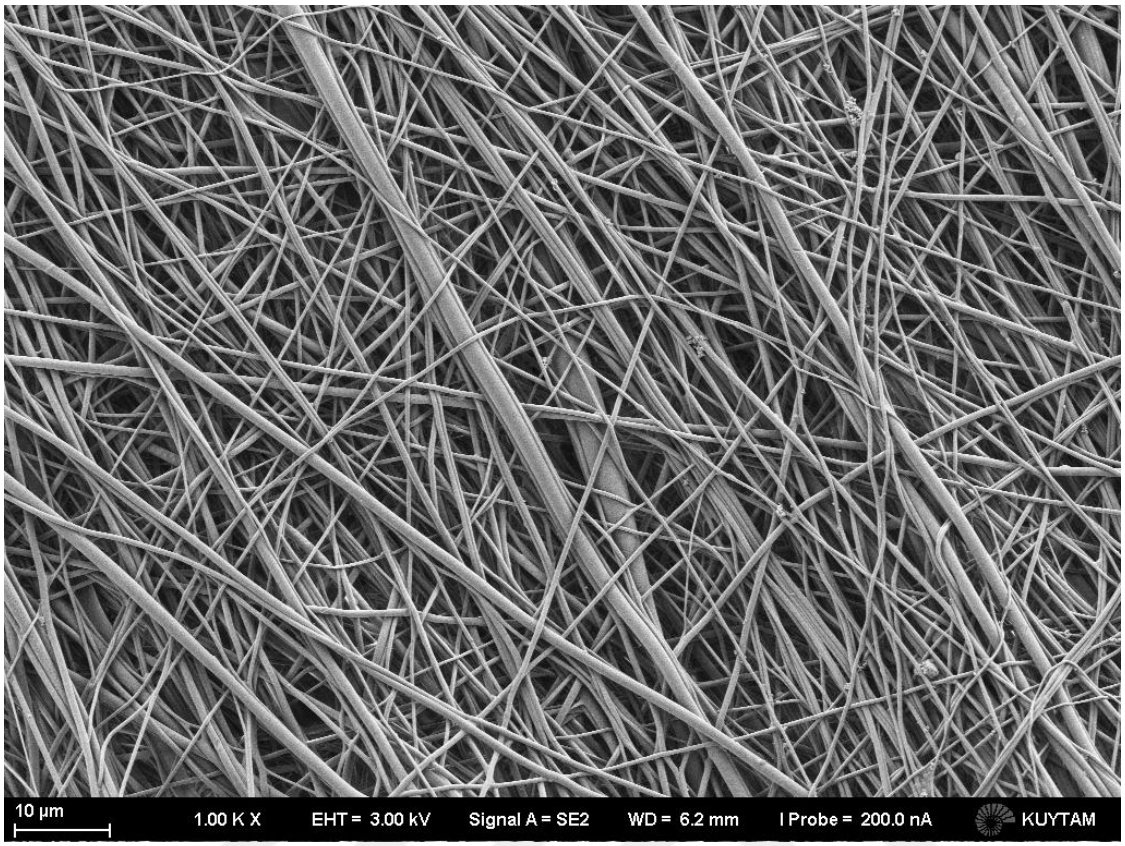
Şekil 3.4. MPET-C20 nanofiber morfolojisi (1000x) – Ortalama fiber çapı: 421nm



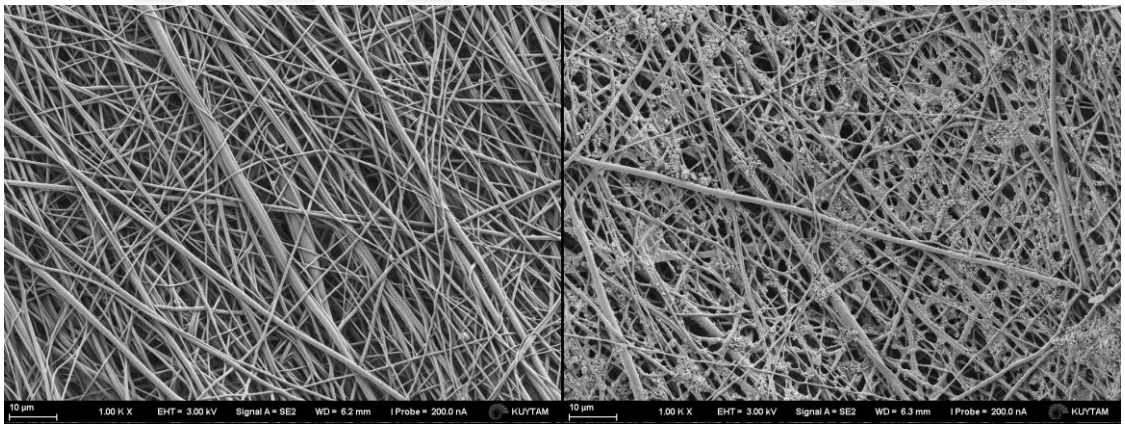
Şekil 3.5. MPET-C20 nanofiber atık su uygulama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (5000x)

MPET-C20 kodlu nanofiberlerin SEM görüntülerinde PET-C0 kodlu fibere kıyasla fiber çaplarının arttığı tespit edilmiştir.

3.2.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi



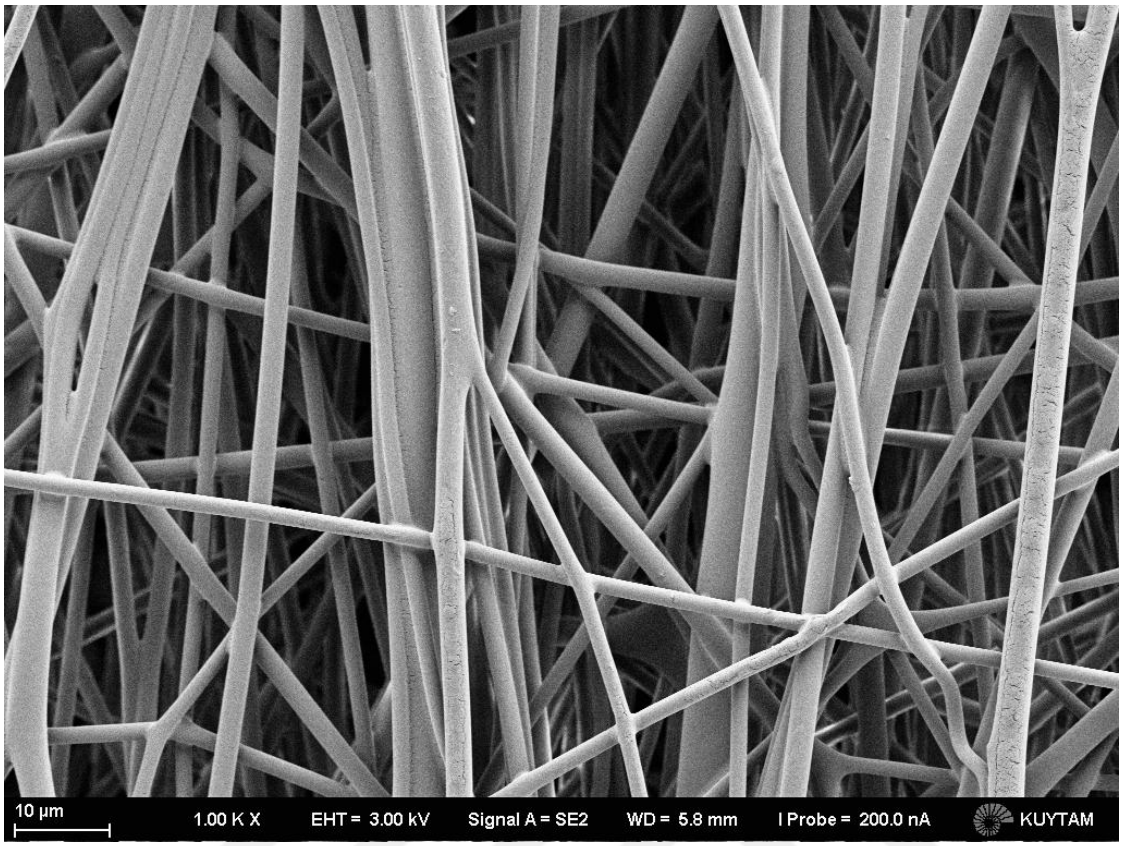
Şekil 3.6. MPET-C30 nanofiber morfolojisi (1000x) – Ortalama fiber çapı: 822nm



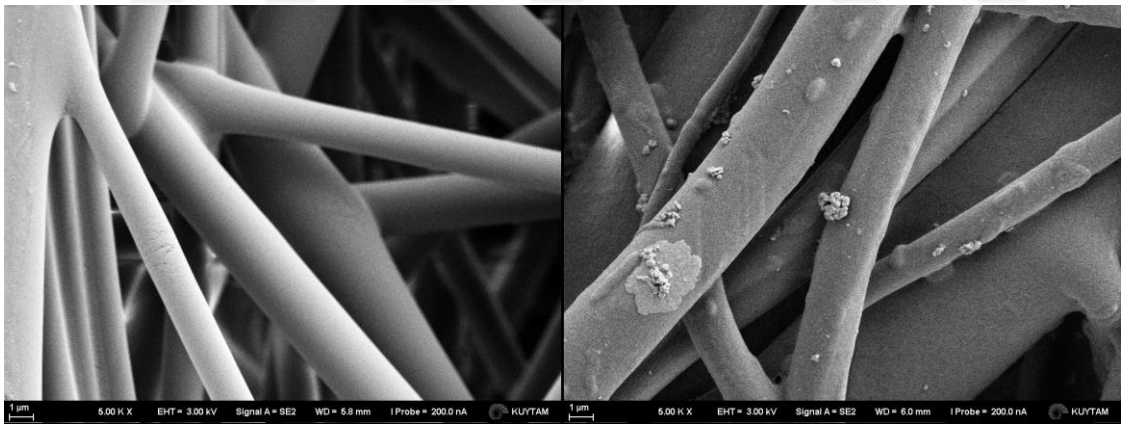
Şekil 3.7. MPET-C30 nanofiber atık su uygulama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (1000x)

MPET-C30 kodlu nanofiberlerin SEM görüntülerinde PET-C0 ve MPET-C20 kodlu nanofiberlere kıyasla yönlenme-hizalanma ve fiber çaplarında artış tespit edilmiştir.

3.2.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin SEM morfolojik analizi



Şekil 3.8. MPET-C40 nanofiber morfolojisi (1000x) – Ortalama fiber çapı: 2088nm

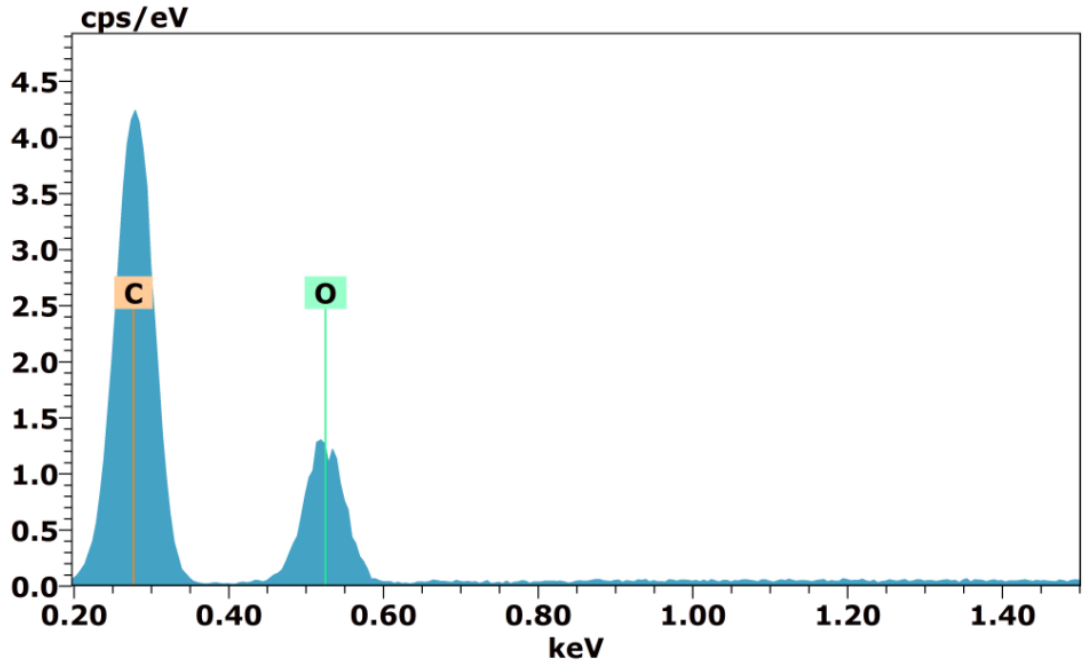


Şekil 3.9. MPET-C40 nanofiber atık su uygulama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (5000x)

MPET-C40 kodlu nanofiberlerin SEM görüntülerinde PET-C0, MPET-C20 ve MPET-C30 kodlu fiberlere kıyasla fiber çaplarının arttığı tespit edilmiştir.

3.3. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin FESEM-EDS ile analizi

3.3.1. PET-C0 kodlu nanofiberin EDS analizi



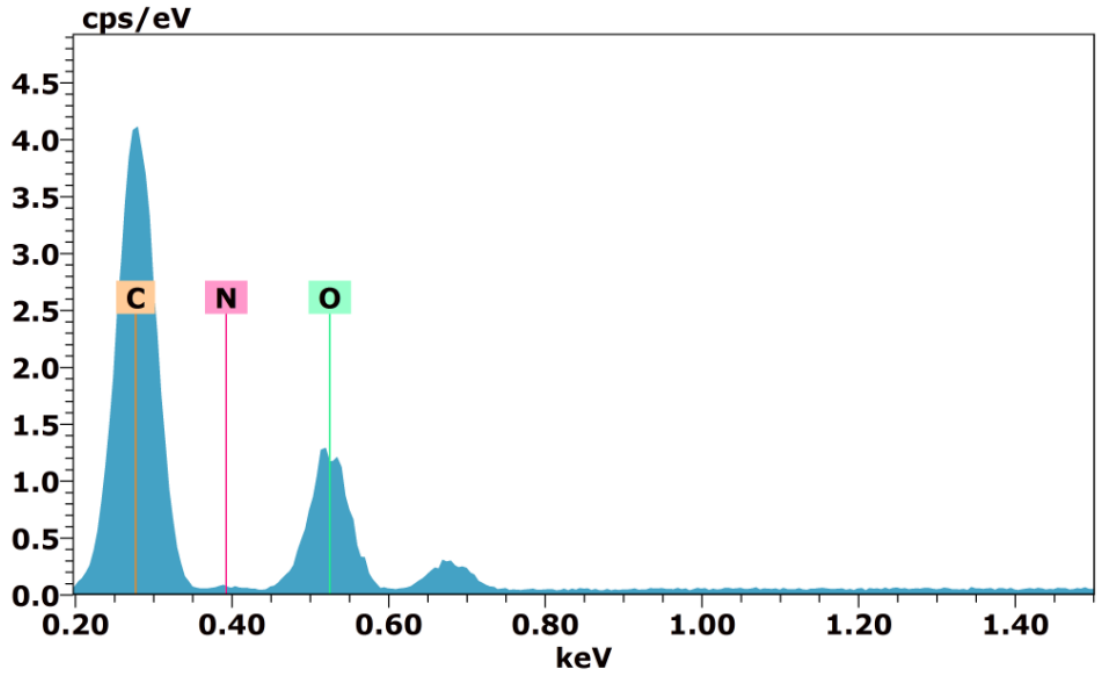
Şekil 3.10. PET-C0 nanofiberi EDS analizi grafiği

Modifikasyon gerçekleştirilmemiş PET-C0 kodlu nanofiberde yapılan EDS sonucunda sadece karbon ve oksijen elementleri gözlenmiştir. Analiz tablosu Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. PET-C0 nanofiberi EDS analizi tablosu

Spektrum: PET-C0					
Element	Seri	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Karbon	K-serisi	63.39	63.39	69.75	7.59
Oksijen	K-serisi	36.61	36.61	30.25	4.93
	Toplam:	100.00	100.00	100.00	

3.3.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin EDS analizi



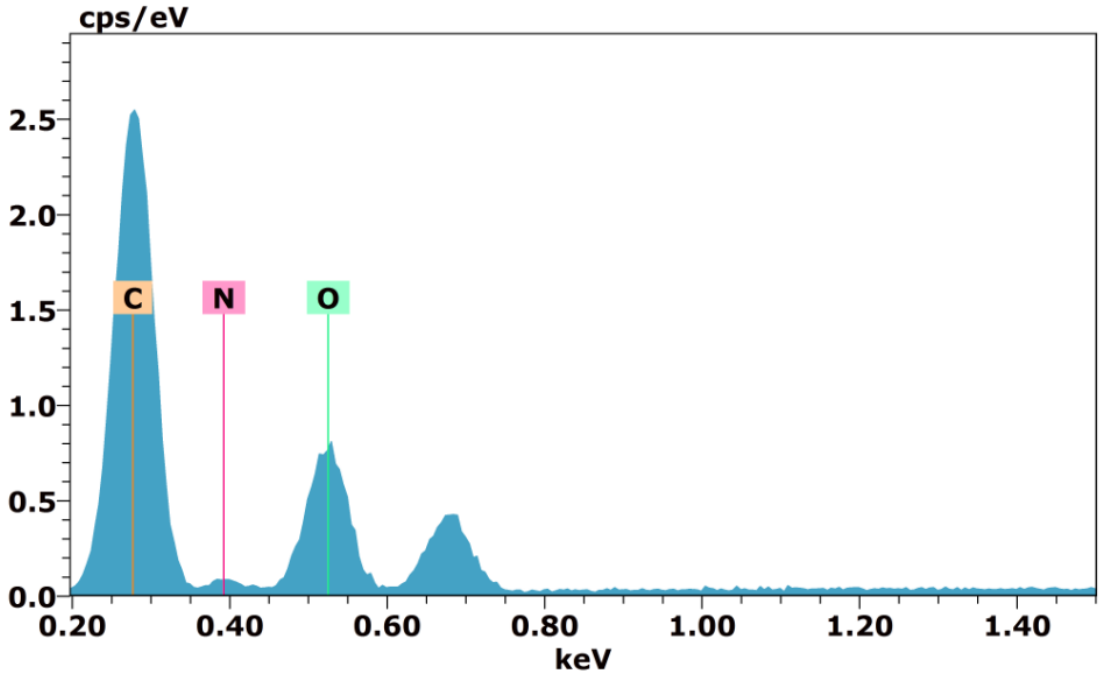
Şekil 3.11. MPET-C20 nanofiberi EDS analizi grafiği

Modifiye edilmiş MPET-C20 kodlu nanofiberde yapılan EDS analiz tablosu Tablo 3.2.'de verilmiştir. PET kütlesine karşılık %20 oranda katılan dallanmış PEI ile yapılan modifikasyon sonucu azot piki %4,60 olarak gözlenmiştir.

Tablo 3.2. MPET-C20 nanofiberi EDS analizi tablosu

Spectrum: MPET-C20					
Element	Seri	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Karbon	K-serisi	59.55	59.55	65.87	7.04
Oksijen	K-serisi	35.85	35.85	29.77	4.72
Nitrojen	K-serisi	4.60	4.60	4.36	1.11
	Toplam:	100.00	100.00	100.00	

3.3.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin EDS analizi



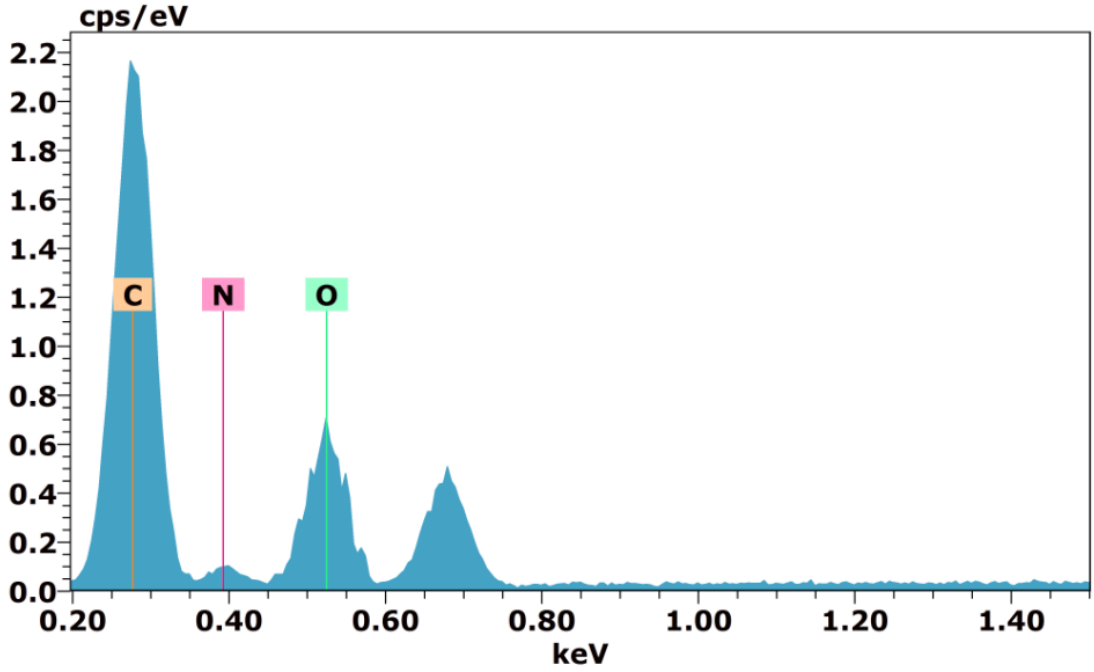
Şekil 3.12. MPET-C30 nanofiberi EDS analizi grafiği

Modifiye edilmiş MPET-C30 kodlu nanofiberde yapılan EDS analiz tablosu Tablo 3.3.'te verilmiştir. PET kütlesine karşılık %30 oranda katılan dallanmış PEI ile yapılan modifikasyon sonucu azot piki %8,13 olarak gözlenmiştir.

Tablo 3.3. MPET-C30 nanofiberi EDS analizi tablosu

Spectrum: MPET-C30					
Element	Seri	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Karbon	K-serisi	56.79	56.79	63.03	6.97
Oksijen	K-serisi	35.08	35.08	29.23	4.89
Nitrojen	K-serisi	8.13	8.13	7.73	1.82
	Toplam:	100.00	100.00	100.00	

3.3.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin EDS analizi



Şekil 3.13. MPET-C40 nanofiberi EDS analizi grafiği

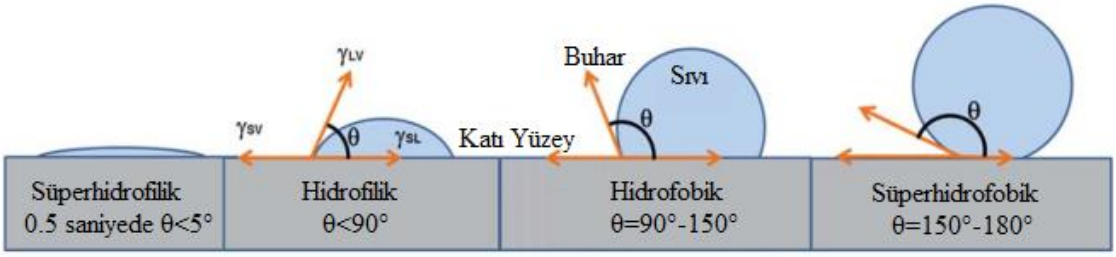
Modifiye edilmiş MPET-C40 kodlu nanofiberde yapılan EDS analiz tablosu Tablo 3.4.'te verilmiştir. PET kütlesine karşılık %40 oranda katılan dallanmış PEI ile yapılan modifikasyon sonucu azot piki %10,62 olarak gözlenmiştir.

Tablo 3.4. MPET-C40 nanofiberi EDS analizi tablosu

Spektrum: MPET-C40					
Element	Seri	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Karbon	K-serisi	55.55	55.55	61.69	6.94
Oksijen	K-serisi	33.83	33.83	28.20	4.88
Nitrojen	K-serisi	10.62	10.62	10.11	2.31
	Toplam:	100.00	100.00	100.00	

3.4. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Temas Açısı Tayini

Katı yüzeye bir sıvı damlası damlatıldığında, yüzey üzerinde bir sıvı-buhar ara formu oluşur ve bu form üzerinden çizilen teğet doğrusunun yüzey ile yaptığı açı temas açısını verir. Bu, katı yüzeyin sıvı tarafından ıslanması, yüzey gerilimi ve adhezyon kuvvetinin kantitafif ölçümüdür.

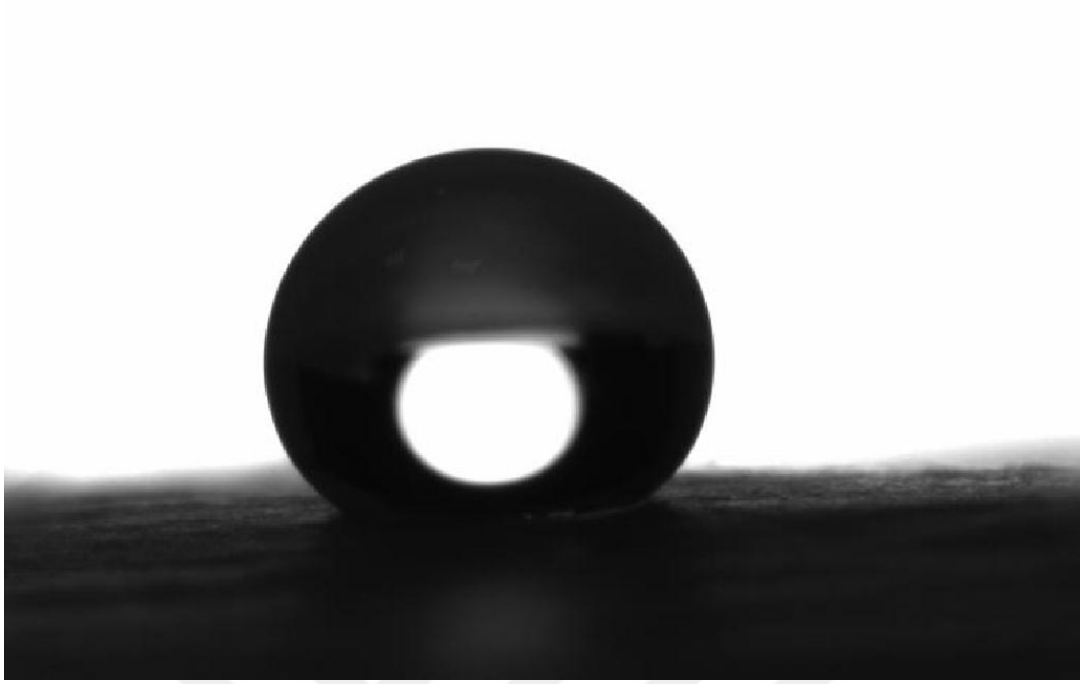


Şekil 3.14. Temas açısı şematik gösterimi [165]

Temas açısı ölçümünde, sıvı katı bir yüzeye damlatıldığında iki senaryodan biri meydana gelir ve temas açısı 0 ile 180° aralığında ölçülür. Bu senaryoların ilki, hidrofilik bir üzeye su damlatıldığında damla yüzeye yayılır ve 90° değerinin altında bir değere sahipse yüzey hidrofilik olarak tanımlanır. Eğer sıvı damlası 0,5 saniye 5° ve daha az bir açı yapacak şekilde yüzeye yayılırsa, yüzey süperhidrofilik olarak tanımlanır. Islanabilirlik, yüzeyin hidrofilik karakterinin tanılanmasıyla ifade edilir [166].

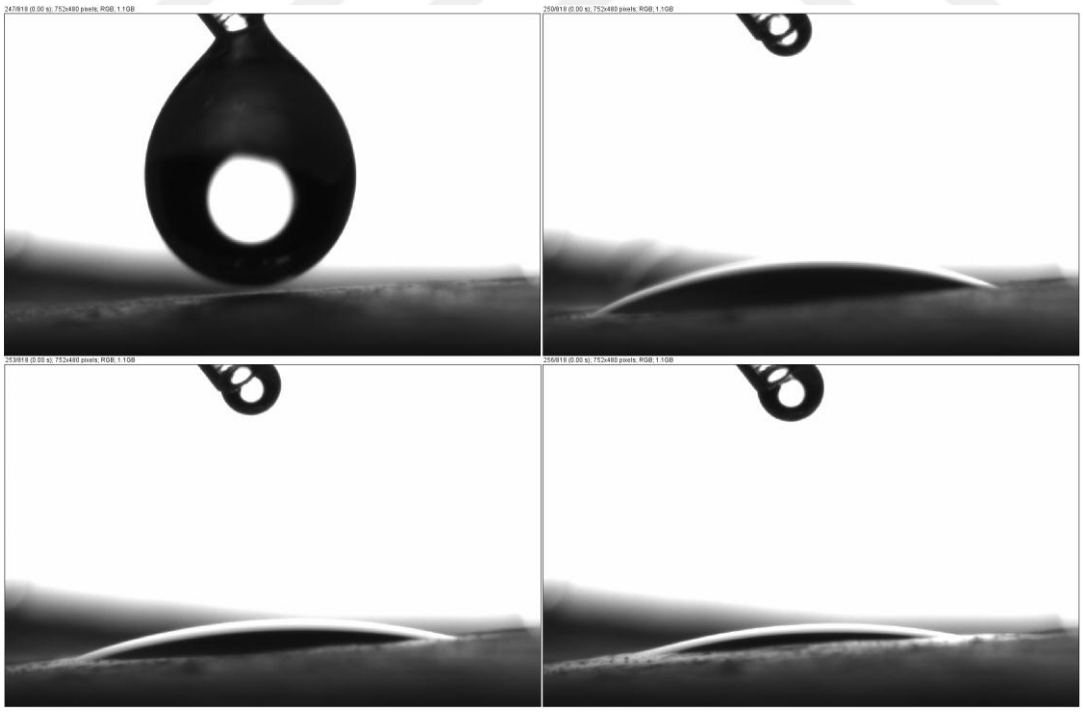
Temas açısı ölçümünde yüzey hidrofobik ise damlatılan su damlacığı, hidrofobik karakteri gösterecek şekilde bir temas açısı meydana getirir, örneğin 150° ve üzerinde bir değere sahip ise süperhidrofobik, 90° ve üzerinde ise hidrofobik denilmektedir [167, 168].

3.4.1. PET-C0 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü



Şekil 3.15. Modifiye Edilmemiş PET Nanofiber

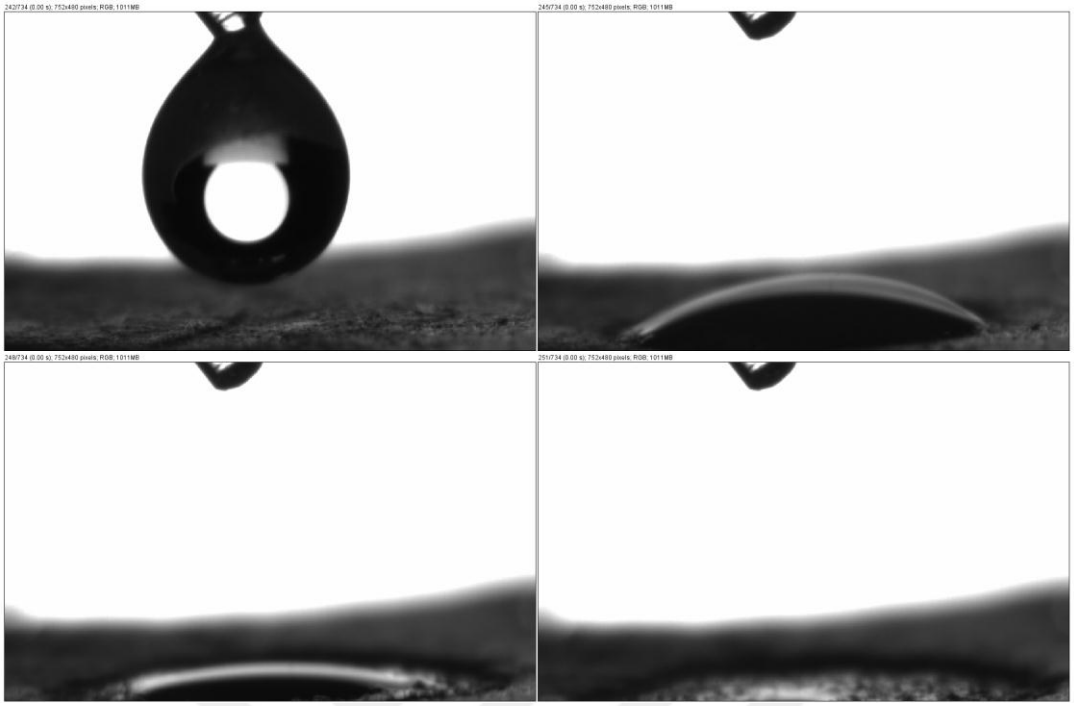
3.4.2. MPET-C20 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü



Şekil 3.16. MPET-C20 nanofiberi temas açısı ölçümü

Şekil 3.11'de saniyede 30 kare hızla kaydedilen temas açısı ölçümü videosundan 247-250-253 ve 256 numaralı ardışık kareler gösterilmiştir. 10 kare içerisinde (~0.33 saniye) su damlasının yüzeyi $\Theta<5°$ olacak şekilde ıslattığı gözlenmiştir.

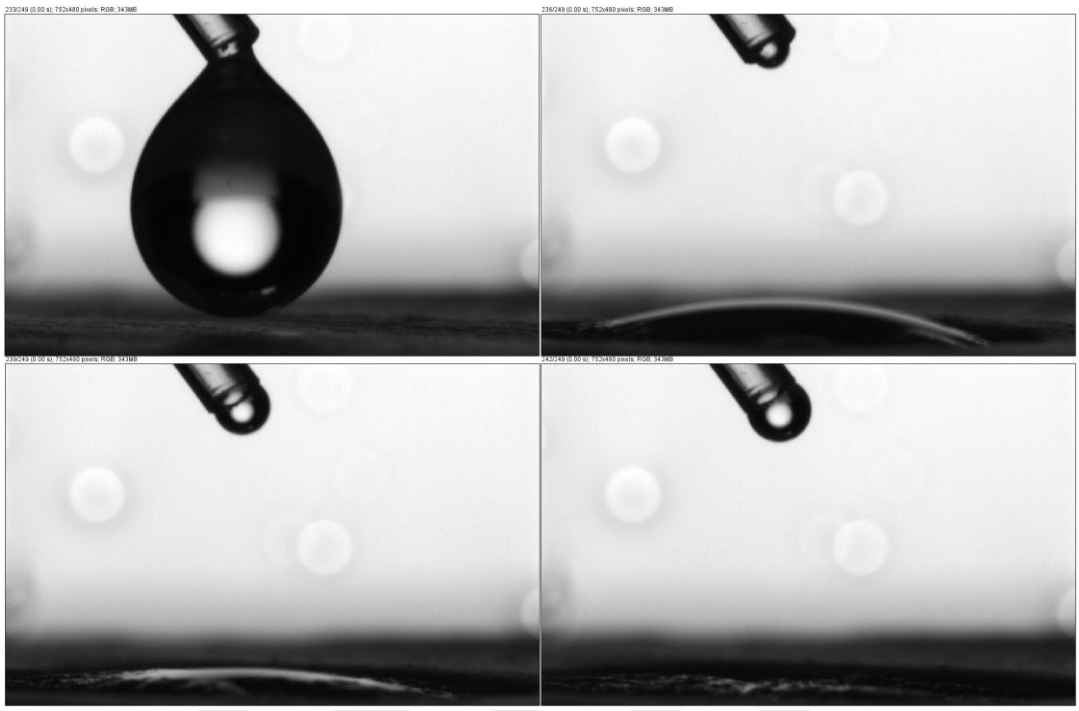
3.4.3. MPET-C30 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü



Şekil 3.17. MPET-C30 nanofiber temas açısı görüntüleri.

Şekil 3.12'de saniyede 30 kare hızla kaydedilen temas açısı ölçümü videosundan 242-245-248 ve 251 numaralı ardışık kareler gösterilmiştir. 10 kare içerisinde (~0.33 saniye) su damlasının yüzeyi tamamen ıslattığı gözlenmiştir. Malzeme süperhidrofilik karakter göstermektedir.

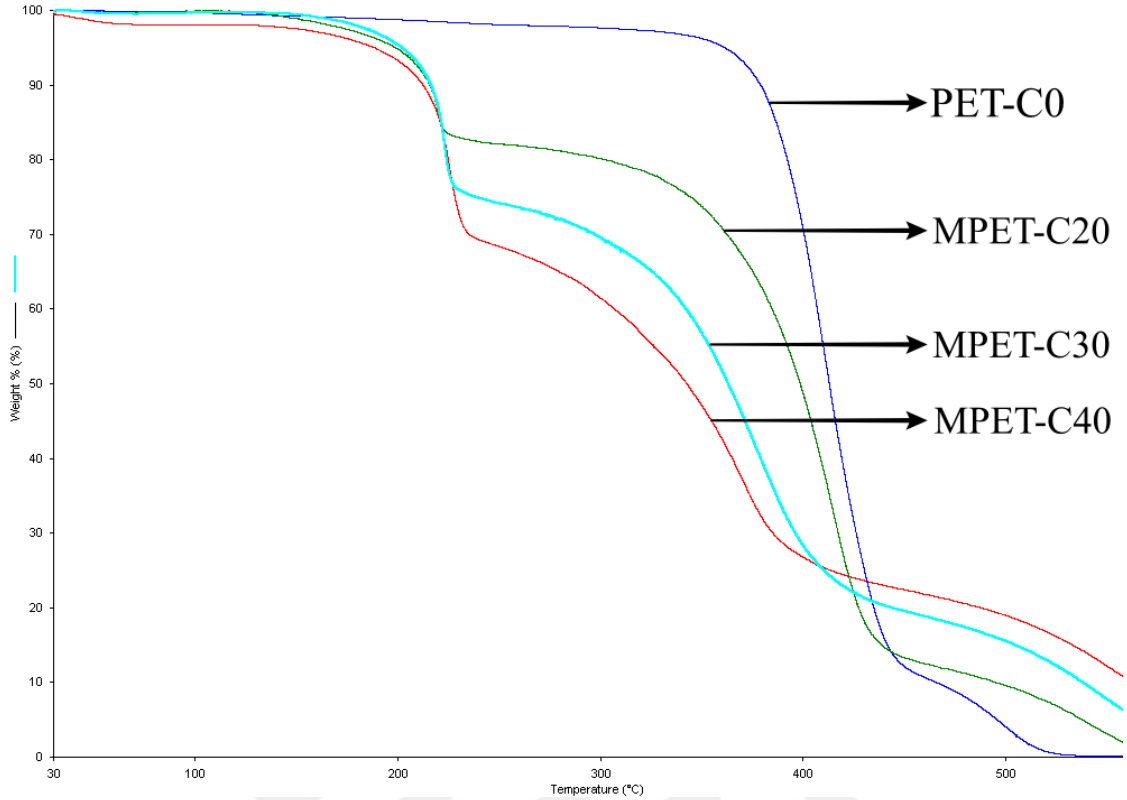
3.4.4. MPET-C40 kodlu nanofiberin temas açısı görüntüsü



Şekil 3.18. MPET-C40 nanofiber temas açısı görüntüleri.

Şekil 3.13.'te saniyede 30 kare hızla kaydedilen temas açısı ölçümü videosundan 233-236-239 ve 252 numaralı ardışık kareler gösterilmiştir. 10 kare içerisinde (~0.33 saniye) su damlasının yüzeyi tamamen ıslattığı gözlenmiştir. Malzeme süperhidrofilik karakter göstermektedir.

3.5. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Termal Karakterizasyonu



Şekil 3.19. TGA termogramı

PET ve amino modifiye PET nanofiberlerin termal karakterleri TGA ile incelenmiş, malzeme kütlesinde %5 ve %50 kaybın oluştuğu, sıcaklıkların azaldığı ancak çalışma aralığı sebebi ile olumsuz etkilenmediği tespit edilmiştir.

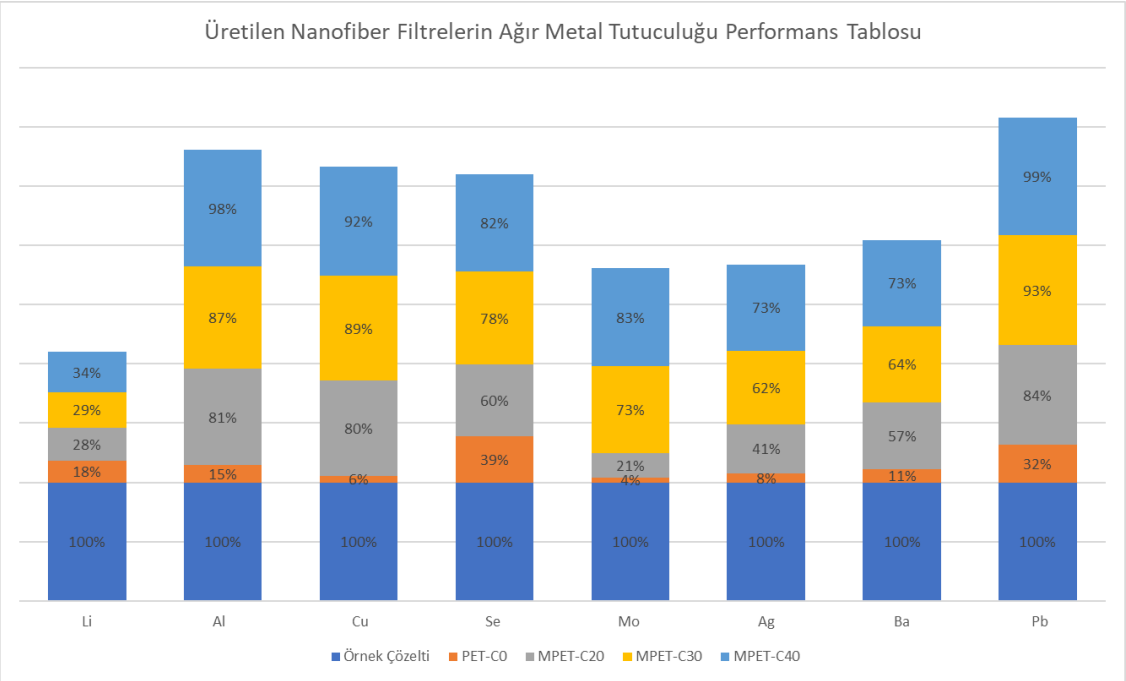
Tablo 3.5. TGA termogram veri tablosu

Örnek İsmi	T_5(°C)	T_{50}(°C)
PET-C0	361,29	412,58
%20 modifiye PET	202,18	398,45
%30 modifiye PET	198,84	363,35
%40 modifiye PET	188,25	341,54

3.6. PET ve Modifiye PET Nanofiberlerin Atık Su Ağır Metal Tutma Performansı

Örnek çözelti konsantrasyonu %100 olarak işaretlenerek sırasıyla, PET-C0, MPET-C20, MPET-C30 ve MPET-C40 çözeltilerinden üretilen modifiye ve modifiye olmayan nanofiberler dış çapı 60 mm olacak şekilde kesilmiştir ve AKM cam düzeneği ile örnek atık su uygulamasına tabi tutulmuştur. Nanofiberin, süzme işleminde sıvı faz ile etkileşime geçen yüzeyi 40 mm çaplı bir dairedir.

Üretilen nanofiberlerin ağır metal tutuculuk özellikleri Şekil 3.20.'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Nanofiber ağır metal tutuculuk performansı

Örnek çözelti içerikleri %100 olarak işaretlenip, sırasıyla PET-C0 nanofiber turuncu, MPET-C20 nanofiber gri, MPET-C30 nanofiber sarı ve MPET-C40 nanofiber mavi renkli olarak ana örnek çözeltisine kıyasla %tutuculuk parametresiyle işaretlenmiştir.

Nihai PEI modifiye PET nanofiberlerin diğer elementlere nazaran alüminyum (Al), bakır (Cu) ve kurşun (Pb) gideriminde yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

4. SONUÇ

Halihazırda yaygın kullanımı kaynaklı atık sorunu oluşturan PET polimerinden, başka bir atık sorununu çözen malzeme eldesi ve performansının iyileştirilerek araştırılması amaçlandı ve gerçekleştirildi. Bu doğrultuda PET-C0, MPET-C20, MPET-C30 ve MPET-C40 çözeltilerinden eş parametrelerle boncuksuz nanofiberler hazırlandı ve atık su tatbik edildi.

Kütlece %5 ve %50 kayıpların gerçekleştiği sıcaklıkların azalmasının başlıca sebepleri, gerçekleştirilen aminoliz reaksiyonu sonucu PET zincirlerinin kısmi modifikasyonu ve ana yapıya katılan dallanmış PEI zincirlerinin termal dayanımının PET zincirlerine nazaran daha düşük olmasıdır. Atık su arıtım uygulamalarında genellikle oda sıcaklığında uygulanmaktadır ve göreceli olarak 40-50°C sıcaklıklar yüksek kabul edilmekle beraber, 80-90°C uygulamalar da tekstil atık sularında görülmektedir [169, 170]. Her halükârda modifikasyon sonrası elde edilen filtrenin çalışma aralığı, atık su arıtım filtre sıcaklık çalışma aralığının üzerinde kalmaktadır.

PEI ile yapılan modifikasyon miktarının artmasıyla beraber nanofiberlerin hidrofilik karakterinin ve metal tutuculuğunun arttığı gözlemlendi. Süzme sonrası SEM ile yapılan morfolojik analiz sonuçları, süzme öncesi görüntülerle kıyaslandı, nanofiber morfolojisinin bozulmadığı, fiber dokunun korunduğu ve filtrenin rejenere edilip tekrar kullanabilir olduğu tespit edildi.

Üretilen modifiye ve modifiye olmayan PET nanofiberlere yapılan FTIR ve EDS analizleri sonucu kovalent modifikasyonun başarılı olduğu ortaya konuldu.

Yapılan modifikasyonun sonucu olarak nanofiberlerin ağır metal tutuculuk performansının modifikasyon derecesi ile doğru orantılı arttığı ve performans iyileştirmesine olumlu yanıt verdiği tespit edildi.

Nanofiberin ıslanabilirliğinin yeterliliği, süperhidrofilik karakterinin temas açısı ölçümü ile tayini sonucu tespit edildi. Islanabilirlik özelliği, metal tutuculuğu kapasitesiyle uyum gösterdi.

KAYNAKLAR

[1] Feynman R. P., (1992), "There's Plenty of Room at the Bottom" p. 7., Journal Of Mıcroelectromechanıcal Systems Vol. I, No. I .

[2] Drexler E., (1986), "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" p. 271., Doubleday Publishing, ABD.

[3] Tolochko N.K., (2009), "History of nanotechnology" p. 6. https://www.eolss.net/sample-chapters/C05/E6-152-01.pdf [Erişim Tarihi: 21-Apr-2018]

[4] Erkoç Ş., (2014). "Nanobilim ve Nanoteknoloji", 2. Baskı, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Ankara.

[5] TUBITAK, (2004) "Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi."

[6] "The Nobel Prize in Chemistry 2016." https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/ [Erişim tarihi: 25-Jun-2018].

[7] Castelvecchi D., (2017), "Drivers gear up for world's first nanocar race," Nature, vol. 544, no. 7650, pp. 278–279.

[8] Buzea C., Blandino I.I.P., Robbie K., (2007), "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity," vol. 2, no. 4, p. 103.

[9] Siemianowicz K., Likus W., Markowski J., (2015) "Medical Aspects of Nanomaterial Toxicity," in Nanomaterials - Toxicity and Risk Assessment, M. L. Larramendy and S. Soloneski, Eds. InTech.

[10] Yoon K., Hsiao B.S., Chu B., (2008), "Functional nanofibers for environmental applications," Journal of Materials Chemistry, vol. 18, no. 44, p. 5326.

[11] Adeniji-Oloukoi G., Urmilla B., Vadi M., (2013), "Households' coping strategies for climate variability related water shortages in Oke-Ogun region, Nigeria," Environmental Development, vol. 5, pp. 23–38.

[12] Garcia-Cuerva L., Berglund E.Z., Binder A.R., (2016), "Public perceptions of water shortages, conservation behaviors, and support for water reuse in the U.S.," Resources, Conservation and Recycling, vol. 113, pp. 106–115.

[13] Yao M., Yan D., Kabat P., Huang H., Hutjes R.W.A., Werners S.E., (2016), "Analysing monthly sectorial water use and its influence on salt intrusion induced water shortage in urbanized deltas," Sustainable Cities and Society, vol. 26, pp. 255–263.

[14] Wang X. Hsiao B.S., (2016), "Electrospun nanofiber membranes," Current Opinion in Chemical Engineering, vol. 12, pp. 62–81.

[15] Kargari A., Shirazi M.M.A., (2015), "Water Desalination: Solar-Assisted Membrane Distillation."

[16] Ramakrishna S., Shirazi M.M.A., (2015), "Electrospun membranes: Next generation membranes for desalination and water/wastewater treatment," p. 2.

[17] Fu F., Wang Q., (2011), "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," Journal of Environmental Management, vol. 92, no. 3, pp. 407–418.

[18] Oyaro N., Juddy O., Murago E.N.M., Gitonga E., (2007), "The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya," p. 3.

[19] Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M. R., Reis A.V., Muniz E.C., Nozaki J., (2006), "Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 301, no. 2, pp. 479–487.

[20] Arsenic in Drinking Water: 2001 Update. (2001) Washington, D.C.: National Academies Press-

[21] Awaja F., Pavel D., (2005), "Recycling of PET," European Polymer Journal, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477.

[22] Caldicott RJ, (1999), "The basics of stretch blow molding PET containers," Plast. Eng., vol. 55, no. 1, pp. 35–40.

[23] Hoang C.N., Dang Y.H., (2013), "Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω-diamine products," Polymer Degradation and Stability, vol. 98, no. 3, pp. 697–708.

[24] "PET global production forecast 2020 | Statistic," Statista. [Online]. Available: https://www.statista.com/statistics/650191/global-polyethylene-terephthalate-production-outlook/. [Erişim tarihi: 02-Jul-2018].

[25] Ravindranath K., Mashelkar R.A., (1984), "Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties," p. 18.

[26] Oromiehie A., Mamizadeh A., (2004), “Recycling PET beverage bottles and improving properties,” Polymer International, vol. 53, no. 6, pp. 728–732.

[27] Jankauskaite V., Macijauskas G., Lygaitis R., (2008), “Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review,” Mater Sci Medziagotyra, vol. 14, no. 2, pp. 119–27.

[28] Fraïsse F., Verney V., Commereuc S., Obadal M., (2005), “Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends,” Polymer Degradation and Stability, vol. 90, no. 2, pp. 250–255.

[29] Montaudo G., Puglisi C., Samperi F., (1998), “Mechanism of Exchange in PBT/PC and PET/PC Blends. Composition of the Copolymer Formed in the Melt Mixing Process,” Macromolecules, vol. 31, no. 3, pp. 650–661.

[30] Nikles D.E., Farahat M.S., (2005), “New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review,” Macromolecular Materials and Engineering, vol. 290, no. 1, pp. 13–30.

[31] Sinha V., Patel M. R., Patel J.V., (2010), “Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review,” Journal of Polymers and the Environment, vol. 18, no. 1, pp. 8–25.

[32] Goje A.S., Mishra S., (2003), “Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products,” Macromolecular Materials and Engineering, vol. 288, no. 4, pp. 326–336.

[33] Karayannidis G.P., Achilias D.S., (2007), “Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate),” Macromolecular Materials and Engineering, vol. 292, no. 2, pp. 128–146.

[34] Paszun D., Spychaj T., (1997), “Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate),” p. 11.

[35] Yamaye M., Hashime T., Yamamoto K., Cho N., Ichiki T., Kito T. (2002), “Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). 2. Preparation of Terephthalohydroxamic Acid and Terephthalohydrazide,” Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 41, no. 16, pp. 3993–3998.

[36] Scheirs J., (1998) Polymer Recycling: Science, Technology and Applications. Wiley.

[37] Hromadka M., Collins J.B., Reed C., Han L., Kolappa K.K., Cairns B.A., Andrady T., van Aalst J.A. (2008), "Nanofiber Applications for Burn Care:," Journal of Burn Care & Research, vol. 29, no. 5, pp. 695–703.

[38] Burger C., Hsiao B.S., Chu B., (2006), "Nanofibrous materials and their applications," Annual Review of Materials Research, vol. 36, no. 1, pp. 333–368.

[39] Abrigo M., McArthur S.L., Kingshott P., (2014), "Electrospun Nanofibers as Dressings for Chronic Wound Care: Advances, Challenges, and Future Prospects: Electrospun Nanofibers as Dressings for Chronic Wound Care," Macromolecular Bioscience, vol. 14, no. 6, pp. 772–792.

[40] Ahmed F.E., Lalia B.S., Hashaikeh R., (2015), "A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications," Desalination, vol. 356, pp. 15–30.

[41] Bjorge D., Daels N., De Vrieze S., Dejans P., Van Camp T., Audenaert W., Westbroek P., De Clerck K., Boeckaert C., Van Hulle S. (2010), "Initial testing of electrospun nanofibre filters in water filtration applications," Water SA, vol. 36, no. 1.

[42] Bosworth L.A., Downes S., (2011) Electrospinning for tissue regeneration. Woodhead Publishing Limited.

[43] Haghi A. K., (2012) Electrospinning of nanofibers in textiles. Toronto: Apple Acad. Press.

[44] Homaeigohar S., Elbahri M., (2014), "Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation," Materials, vol. 7, no. 2, pp. 1017–1045.

[45] Jiang H., Fang D., Hsiao B., Chu B., Chen W., (2004), "Preparation and characterization of ibuprofen-loaded poly(lactide-co-glycolide)/poly(ethylene glycol)-g-chitosan electrospun membranes," Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, vol. 15, no. 3, pp. 279–296.

[46] Khil M.-S., Cha D.-I., Kim H.-Y., Kim I.-S., Bhattarai N., (2003), "Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing," Journal of Biomedical Materials Research, vol. 67B, no. 2, pp. 675–679.

[47] Neves N.M., (2012) Electrospinning for advanced biomedical applications and therapies. Shawbury, Shrewsbury: Smithers Rapra Technology Ltd.

[48] Wutticharoenmongkol P., Pavasant P., Supaphol P., (2007), "Osteoblastic Phenotype Expression of MC3T3-E1 Cultured on Electrospun Polycaprolactone Fiber Mats Filled with Hydroxyapatite Nanoparticles," Biomacromolecules, vol. 8, no. 8, pp. 2602–2610.

[49] Zeng J., Xu X., Chen X., Liang Q, Bian X., Yang L., Jing X. (2003), "Biodegradable electrospun fibers for drug delivery," Journal of Controlled Release, vol. 92, no. 3, pp. 227–231.

[50] Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B. S., Chu B., (2002), "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes," Polymer, vol. 43, no. 16, pp. 4403–4412.

[51] Deniz D. Y., Kahraman M. V., Erdem Kuruca S., Suleymanoglu M., Gungor A., (2015), "4-Vinylbenzene Boronic Acid–Hydroxy Apatite/Polyvinyl Alcohol Based Nanofiber Scaffold Synthesized by UV-Activated Reactive Electrospinning," International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, vol. 64, no. 14, pp. 727–732.

[52] Jayaraman K., Kotaki M., Yanzhong Z., Xiumei M., Ramakrishna S., (2004), "Recent Advances in Polymer Nanofibers," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 4, pp. 52–65.

[53] Yoon K., Kim K., Wang X., Fang D., Hsiao B. S., Chu B., (2006), "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating," Polymer, vol. 47, no. 7, pp. 2434–2441.

[54] Oktay B., Toker R. D., Kayaman-Apohan N., (2015), "Superhydrophobic behavior of polyimide–siloxane mats produced by electrospinning," Polymer Bulletin, vol. 72, no. 11, pp. 2831–2842.

[55] Baştürk E., Demir S., Danış Ö., Kahraman M. V., (2013), "Covalent immobilization of α-amylase onto thermally crosslinked electrospun PVA/PAA nanofibrous hybrid membranes," Journal of Applied Polymer Science, vol. 127, no. 1, pp. 349–355.

[56] Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S., (2003), "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," Composites Science and Technology, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253.

[57] Abbasipour M., Khajavi R., (2013), "Nanofiber Bundles and Yarns Production by Electrospinning: A Review," Advances in Polymer Technology, vol. 32, no. 3, p. n/a-n/a.

[58] Wu S., Zhang Y., Liu P., Qin X., (2016), "Polyacrylonitrile nanofiber yarns and fabrics produced using a novel electrospinning method combined with traditional textile techniques," Textile Research Journal, vol. 86, no. 16, pp. 1716–1727.

[59] Catchpole H., "Knitting in nanometres," 2004. http://www.abc.net.au/science/news/stories/s1244935.htm [Erişim tarihi: 21-Apr-2018]

[60] Gao Y., Bach Truong Y., Zhu Y., Louis Kyratzis I., (2014), "Electrospun antibacterial nanofibers: Production, activity, and in vivo applications," Journal of Applied Polymer Science, vol. 131, no. 18, p.

[61] Dalton P. D., Klinkhammer K., Salber J., Klee D., Möller M., (2006), "Direct in Vitro Electrospinning with Polymer Melts," Biomacromolecules, vol. 7, no. 3, pp. 686–690.

[62] Place E. S., George J. H., Williams C. K., Stevens M. M., (2009), "Synthetic polymer scaffolds for tissue engineering," Chemical Society Reviews, vol. 38, no. 4, p. 1139.

[63] Fang J., Niu H., Lin T., Wang X., (2008), "Applications of electrospun nanofibers," Chinese Science Bulletin, vol. 53(15), pp. 2265–2286.

[64] S.-C. Xu, Quin, C-C., Yu M., Dong R-H., Yan X., Zhao H., Han W-P., Zhang H-D., Long Y-Z., (2015), "A battery-operated portable handheld electrospinning apparatus," Nanoscale, vol. 7, no. 29, pp. 12351–12355.

[65] Ma H., Hsiao B.S., Chu B., (2013), "Electrospun Nanofibrous Membrane for Heavy Metal Ion Adsorption," Current Organic Chemistry, vol. 17, pp. 1361–1370.

[66] Nasreen S., Sundarrajan S., Nizar S., Balamurugan R., Ramakrishna S., (2013), "Advancement in Electrospun Nanofibrous Membranes Modification and Their Application in Water Treatment," Membranes, vol. 3, no. 4, pp. 266–284.

[67] Wang R., Liu Y., Li B., Hsiao B. S., Chu B., (2012), "Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration," Journal of Membrane Science, vol. 392–393, pp. 167–174.

[68] Asmatulu R., (2016), “Highly Hydrophilic Electrospun Polyacrylonitrile/ Polyvinypyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment,” Journal of Membrane and Separation Technology, vol. 5, no. 2, pp. 38–56.

[69] Hong B., Jung H., Byun H., (2013), “Preparation of Polyvinylidene Fluoride Nanofiber Membrane and Its Antibacterial Characteristics with Nanosilver or Graphene Oxide,” Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 13, no. 9, pp. 6269–6274.

[70] Jung K.-H., Huh M-W., Meng W., Yuan J., Hyun S-H., Bae J-S., Hudson S-M., Kang I-K., (2007), “Preparation and antibacterial activity of PET/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 105, no. 5, pp. 2816–2823.

[71] Sato A., Wang R., Ma H., Hsiao B. S., Chu B., (2011), “Novel nanofibrous scaffolds for water filtration with bacteria and virus removal capability,” Journal of Electron Microscopy, vol. 60, no. 3, pp. 201–209.

[72] H. Yang et al., Gao P-F., Wu W-B., Yang X-X., Zeng Q-L., Li C., Huang C-Z. (2014), “Antibacterials loaded electrospun composite nanofibers: release profile and sustained antibacterial efficacy,” Polym. Chem., vol. 5, no. 6, pp. 1965–1975.

[73] M. Zhu, Hua D., Pan H., Wang F., Manshian B., Soenen S-J., Xiong R., Huang C., (2018), “Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 511, pp. 411–423.

[74] Ray S. S., Chen S.-S., Li C.-W., Nguyen N. C., Nguyen H. T., (2016), “A comprehensive review: electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application,” RSC Advances, vol. 6, no. 88, pp. 85495–85514.

[75] Li Y., Maynor B.W., Liu J., (2001), “Electrochemical AFM ‘Dip-Pen’ Nanolithography,” Journal of the American Chemical Society, vol. 123, no. 9, pp. 2105–2106.

[76] Nain’ A.S., Amon C., Sittit M., (2004) “Three-Dimensional Nanoscale Manipulation and Manufacturing using Proximal Probes: Controlled Pulling of Polymer Micro/Nanofibers,” p. 7.

[77] Duvail J. L., Rétho P., Garreau S., Louarn G., Godon C., Demoustier-Champagne S., (2002), "Transport and vibrational properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers," Synthetic Metals, vol. 131, no. 1–3, pp. 123–128.

[78] Martín J., Maiz J., Sacristan J., Mijangos C., (2012), "Tailored polymer-based nanorods and nanotubes by 'template synthesis': From preparation to applications," Polymer, vol. 53, no. 6, pp. 1149–1166.

[79] Yu B., Li H., (2002), "Morphology and photoluminescent properties of poly(p-phenylene) nanofibre arrays fabricated by template method," Materials Science and Engineering: A, vol. 325, no. 1–2, pp. 215–220.

[80] Ma P. X., Zhang R., (1999), "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix," Journal of Biomedical Materials Research, vol. 46, no. 1, pp. 60–72.

[81] Nam Y.S., Park T.G., (1999), "Porous biodegradable polymeric scaffolds prepared by thermally induced phase separation," Journal of Biomedical Materials Research, vol. 47, no. 1, pp. 8–17.

[82] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-C., Ma Z., (2005) An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

[83] Zhang Y., Lim C.T., Ramakrishna S., Huang Z.-M., (2005), "Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications," Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 16, no. 10, pp. 933–946.

[84] Acar H., Srivasta S., Chung E.J., Schnorenberg M.R., Barret J.C., LaBelle J.L., Tirrell M. (2017), "Self-assembling peptide-based building blocks in medical applications," Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 110–111, pp. 65–79.

[85] Masuda M., Hanada T., Okada Y., Yase K., Shimizu T., (2000), "Polymerization in Nanometer-Sized Fibers: Molecular Packing Order and Polymerizability," Macromolecules, vol. 33, no. 25, pp. 9233–9238.

[86] Matson J. B., Zha R. H., Stupp S. I., (2011), "Peptide self-assembly for crafting functional biological materials," Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 15, no. 6, pp. 225–235.

[87] G. Yan, Yu j., Qui Y., Yi X., Lu J., Zhou X., Bai X., (2011), "Self-Assembly of Electrospun Polymer Nanofibers: A General Phenomenon Generating Honeycomb-Patterned Nanofibrous Structures," Langmuir, vol. 27, no. 8, pp. 4285–4289.

[88] Barhate R., Ramakrishna S., (2007), "Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials," Journal of Membrane Science, vol. 296, no. 1–2, pp. 1–8.

[89] Wang X., Ding B., Yu J., Wang M., (2011), "Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials," Nano Today, vol. 6, no. 5, pp. 510–530.

[90] Gilbert W., (1958) De Magnete. Dover Publications, Londra.

[91] Zeleny J., (1914), "The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces," Physical Review, vol. 3, no. 2, pp. 69–91.

[92] Zhang X., (2009) "Processıng-Structure Relatıonshıps Of Electrospun Nanofıbers," in Nanofibers: Fabrication, Performance, and Applications, W. N. Chang, Ed. Nova Science Publishers, Inc.

[93] Andrady A. L., (2008) Science and Technology of Polymer Nanofibers. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

[94] Taylor G., (1969), "Electrically Driven Jets," Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 313, no. 1515, pp. 453–475.

[95] Taylor G., (1964), "Disintegration of Water Drops in an Electric Field," Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397.

[96] Wang T., Kumar S., (2006), "Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers," Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, no. 2, pp. 1023–1029.

[97] Baumgarten P. K., (1971), "Electrostatic spinning of acrylic microfibers," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 36, no. 1, pp. 71–79.

[98] Fong H., Chun I., Reneker D., (1999), "Beaded nanofibers formed during electrospinning," Polymer, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592.

[99] Yang H., Dong L.,(2010) “Smart drug delivery using electrospun hollow nanofibers,”, pp. 308–311.

[100] Liu M., Duan X.-P., Li Y.-M., Yang D.-P., Long Y.-Z., (2017), “Electrospun nanofibers for wound healing,” Materials Science and Engineering: C, vol. 76, pp. 1413–1423.

[101] Li D., Xia Y., (2004), “Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning,” Nano Letters, vol. 4, no. 5, pp. 933–938.

[102] Guo S., Ke Q., Wang H., Jin X., Li Y., (2013), “Poly(butylene terephthalate) electrospun/melt-blown composite mats for white blood cell filtration,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 128, no. 6, pp. 3652–3659.

[103] Larrondo L., St. John Manley R., (1981), “Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties,” Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 19, no. 6, pp. 909–920.

[104] Larrondo L., St. John Manley R., (1981), “Electrostatic fiber spinning from polymer melts. II. Examination of the flow field in an electrically driven jet,” Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 19, no. 6, pp. 921–932.

[105] Larrondo L., St. John Manley R., (1981), “Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt,” Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 19, no. 6, pp. 933–940.

[106] Lyons J., Li C., Ko F., (2004), “Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties,” Polymer, vol. 45, no. 22, pp. 7597–7603.

[107] Baştürk E., Oktay B., Kahraman M.V., (2015), “Dual-crosslinked thiol-ene/sol gel hybrid electrospun nanowires: preparation and characterization,” Journal of Polymer Research, vol. 22, no. 7.

[108] Hull P.J., Hutchison J.L., Salata O.V., Dobson P.J., (1997), “Synthesis of nanometer-scale silver crystallites via a room-temperature electrostatic spraying process,” Advanced Materials, vol. 9, no. 5, pp. 413–417.

[109] Deitzel J., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N., (2001), "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles," Polymer, vol. 42, no. 1, pp. 261–272.

[110] Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P., (2001), "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory," Physics of Fluids, vol. 13, no. 8, pp. 2201–2220.

[111] Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P., (2001), "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications," Physics of Fluids, vol. 13, no. 8, pp. 2221–2236.

[112] Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C., (2001), "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers," Applied Physics Letters, vol. 78, no. 8, pp. 1149–1151.

[113] Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C., (2001), "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities," Polymer, vol. 42, no. 25, pp. 09955–09967.

[114] Spivak A.F., Dzenis Y.A., (1999), "A Condition of the Existence of a Conductive Liquid Meniscus in an External Electric Field," Journal of Applied Mechanics, vol. 66, no. 4, p. 1026.

[115] Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S., (2000), "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning," Journal of Applied Physics, vol. 87, no. 9, pp. 4531–4547.

[116] Reneker D.H., Fong H., Eds., (2006) Polymeric Nanofibers, vol. 918. Washington, DC: American Chemical Society.

[117] Balogh A., Cselko R., Demuth B., Verreck G., Mensch J., Marosi G., Nagy Z.K., (2015), "Alternating current electrospinning for preparation of fibrous drug delivery systems," International Journal of Pharmaceutics, vol. 495, no. 1, pp. 75–80.

[118] Maheshwari S., Chang H.-C., (2009), "Assembly of Multi-Stranded Nanofiber Threads through AC Electrospinning," Advanced Materials, vol. 21, no. 3, pp. 349–354.

[119] Bisht G.S., Canton G., Mirsepassi A., Kulinsky L., Oh S., Dunn-Rankin D., Madou M. J., (2011), "Controlled Continuous Patterning of Polymeric Nanofibers on Three-Dimensional Substrates Using Low-Voltage Near-Field Electrospinning," Nano Letters, vol. 11, no. 4, pp. 1831–1837.

[120] Cronje L., Klumperman B., (2013), "Modified electrospun polymer nanofibers as affinity membranes: The effect of pre-spinning modification versus post-spinning modification," European Polymer Journal, vol. 49, no. 12, pp. 3814–3824.

[121] Deitzel J.M., Kosik W., McKnight S.H., Tan N.C.B., DeSimone J.M., Crette S., (2002), "Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry," p. 5.

[122] Kim T.G., Park T.G., (2006), "Surface Functionalized Electrospun Biodegradable Nanofibersfor Immobilization of Bioactive Molecules," Biotechnology Progress, vol. 22, no. 4, pp. 1108–1113.

[123] Agarwal S., Wendorff J.H., Greiner A., (2008), "Use of electrospinning technique for biomedical applications," Polymer, vol. 49, no. 26, pp. 5603–5621.

[124] Yao C., Li X., Neoh K.G., Shi Z., Kang E.T., (2008), "Surface modification and antibacterial activity of electrospun polyurethane fibrous membranes with quaternary ammonium moieties," Journal of Membrane Science, vol. 320, no. 1–2, pp. 259–267.

[125] Yoo H.S., Kim T.G., Park T.G., (2009), "Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery," Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 61, no. 12, pp. 1033–1042.

[126] Gopal R., Kaur S., Ma Z., Chan C., Ramakrishna S., Matsuura T., (2006), "Electrospun nanofibrous filtration membrane," Journal of Membrane Science, vol. 281, no. 1–2, pp. 581–586.

[127] Kaur S., Sundarrajan S., Rana D., Sridhar R., Gopal R., Matsuura T., Ramakrishna S., (2014), "Review: the characterization of electrospun nanofibrous liquid filtration membranes," Journal of Materials Science, vol. 49, no. 18, pp. 6143–6159.

[128] Ogawa T., Ding B., Sone Y., Shiratori S., (2007), "Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes," Nanotechnology, vol. 18, no. 16, p. 165607.

[129] Jaworek A., Krupa A., Lackowski M., Sobczyk A.T., Ramakrishna S., Sundarrajan S., Pliszka D., (2009), "Nanocomposite fabric formation by electrospinning and electrospraying technologies," Journal of Electrostatics, vol. 67, no. 2–3, pp. 435–438.

[130] Abdal-hay A., Mousa H.M., Khan A., Vanegas P., Lim J.H., (2014), "TiO2 nanorods coated onto nylon 6 nanofibers using hydrothermal treatment with improved mechanical properties," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 457, pp. 275–281.

[131] Tang H., Wang H., He J., (2009), "Superhydrophobic Titania Membranes of Different Adhesive Forces Fabricated by Electrospinning," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, no. 32, pp. 14220–14224.

[132] Zhang J.-F., Yang D.-Z., Xu F., Zhang Z.-P., Yin R.-X., Nie J., (2009), "Electrospun Core−Shell Structure Nanofibers from Homogeneous Solution of Poly(ethylene oxide)/Chitosan," Macromolecules, vol. 42, no. 14, pp. 5278–5284.

[133] Gupta D., Chaudhary H., Gupta C., (2015), "Topographical changes in polyester after chemical, physical and enzymatic hydrolysis," The Journal of The Textile Institute, vol. 106, no. 7, pp. 690–698.

[134] Barth M., Wei R., Oeser T., Then J., Schmidt J., Wohlgemuth F., Zimmermann W., (2015), "Enzymatic hydrolysis of polyethylene terephthalate films in an ultrafiltration membrane reactor," Journal of Membrane Science, vol. 494, pp. 182–187.

[135] Dimarogona M., Nikolaivits E., Kanelli M., Christakopoulos P., Sandgren M., Topakas E., (2015), "Structural and functional studies of a Fusarium oxysporum cutinase with polyethylene terephthalate modification potential," Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, vol. 1850, no. 11, pp. 2308–2317.

[136] Kanelli M., Vasilakos S., Nikolaivits E., Ladas S., Christakopoulos P., Topakas E., (2015), "Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from Fusarium oxysporum," Process Biochemistry, vol. 50, no. 11, pp. 1885–1892.

[137] O'Neill A., Araújo R., Casal M., Guebitz G., Cavaco-Paulo A., (2007), "Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres," Enzyme and Microbial Technology, vol. 40, no. 7, pp. 1801–1805.

[138] Sulaiman S., Mokhtar M.N., Naim M.N., Baharuddin A. S., Sulaiman A., (2015), "A Review: Potential Usage of Cellulose Nanofibers (CNF) for Enzyme Immobilization via Covalent Interactions," Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 175, no. 4, pp. 1817–1842.

[139] Wang Z.-G., Wan L.-S., Liu Z.-M., Huang X.-J., Xu Z.-K., (2009), "Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers: An overview," Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, vol. 56, no. 4, pp. 189–195.

[140] Borcia G., Anderson C.A., Brown N.M.D., (2006), "Surface treatment of natural and synthetic textiles using a dielectric barrier discharge," Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 6, pp. 3074–3081.

[141] Zaman M., Liu H., Xiao H., Chibante F., Ni Y., (2013), "Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish," Carbohydrate Polymers, vol. 91, no. 2, pp. 560–567.

[142] Periyasamy S., Gupta D., Gulrajani M.L., (2007), "Modification of one side of mulberry silk fabric by monochromatic VUV excimer lamp," European Polymer Journal, vol. 43, no. 10, pp. 4573–4581.

[143] Chronakis I. S., (2005), "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-A review," Journal of Materials Processing Technology, vol. 167, no. 2–3, pp. 283–293.

[144] Bognitzki M., Hou H., Ishaque M., Frese T., Hellwig M., Schwarte C., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A., (2000), "Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process)," Advanced Materials, vol. 12, no. 9, pp. 637–640.

[145] Lin L., Feng C., Lopez R., Coronell O., (2016), "Identifying facile and accurate methods to measure the thickness of the active layers of thin-film composite membranes – A comparison of seven characterization techniques," Journal of Membrane Science, vol. 498, pp. 167–179.

[146] Dar M.I., Green I.D., Naikoo M.I., Khan F.A., Ansari A.A., Lone M.I., (2017), "Assessment of biotransfer and bioaccumulation of cadmium, lead and zinc from fly ash amended soil in mustard–aphid–beetle food chain," Science of The Total Environment, vol. 584–585, pp. 1221–1229.

[147] Zhuang P., Zou H., Shu W., (2009), “Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: Field study,” Journal of Environmental Sciences, vol. 21, no. 6, pp. 849–853.

[148] Bartman A.R., Lyster E., Rallo R., Christofides P.D., Cohen Y., (2011), “Mineral scale monitoring for reverse osmosis desalination via real-time membrane surface image analysis,” Desalination, vol. 273, no. 1, pp. 64–71.

[149] Gu H., Bartman A.R., Uchymiak M., Christofides P.D., Cohen Y., (2013), “Self-adaptive feed flow reversal operation of reverse osmosis desalination,” Desalination, vol. 308, pp. 63–72.

[150] Mushtaq F., Guerrero M., Sakar M.S. Hoop M., Lindo A.M., Sort J., Chen X., Nelson B. J., Pellicer E., Pane S., (2015), “Magnetically driven Bi_2O_3/BiOCl-based hybrid microrobots for photocatalytic water remediation,” Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, no. 47, pp. 23670–23676.

[151] Reddy K.R., Hassan M., Gomes V.G., (2015), “Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis,” Applied Catalysis A: General, vol. 489, pp. 1–16.

[152] Reddy K.R., Gomes V.G., Hassan M., (2014), “Carbon functionalized TiO_2 nanofibers for high efficiency photocatalysis,” Materials Research Express, vol. 1, no. 1, p. 015012.

[153] Reddy K.R., Nakata K., Ochiai T., Murakami T., Tryk D.A., Fujishima A., (2011), “Facile Fabrication and Photocatalytic Application of Ag Nanoparticles-TiO2 Nanofiber Composites,” Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, no. 4, pp. 3692–3695.

[154] Reddy K.R., Sin B.C., Ryu K.S., Kim J.-C., Chung H., Lee Y., (2009), “Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties,” Synthetic Metals, vol. 159, no. 7–8, pp. 595–603.

[155] Fuchs W., Drosg B., (2010) Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs-und Verwertungskonzepten.

[156] Yan T., Ye Y., Ma H., Zhang Y., Guo W., Du B., Wei Q., Wei D., Ngo H.H., (2018), “A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater,” Chemical Engineering Journal, vol. 348, pp. 143–156.

[157] Haider S., Park S.-Y., (2009), “Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution,” Journal of Membrane Science, vol. 328, no. 1–2, pp. 90–96.

[158] Ghosal K., Chandra A., Praveen G., Snigdha S., Sudeep R., Agatemor C., Thomas S., Provaznik I., (2018), “Electrospinning over Solvent Casting: Tuning of Mechanical Properties of Membranes,” Scientific Reports, vol. 8, no. 1.

[159] Reddy K.R., Jeong H.M., Lee Y., Raghu A.V., (2010), “Synthesis of MWCNTs-core/thiophene polymer-sheath composite nanocables by a cationic surfactant-assisted chemical oxidative polymerization and their structural properties,” Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 48, no. 7, pp. 1477–1484.

[160] Lev J., Holba M., Kalhotka L., Mikula P., Kimmer D., (2012), “Improvements in the Structure of Electrospun Polyurethane Nanofibrous Materials Used for Bacterial Removal from Wastewater,” International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology.

[161] Zhou W., (2011), “Studies of Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes,” The Open Materials Science Journal, vol. 5, no. 1, pp. 51–55.

[162] Veleirinho B., Lopes-da-Silva J.A., (2009), “Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification,” Process Biochemistry, vol. 44, no. 3, pp. 353–356.

[163] More A.P., Kokate S.R., Rane P.C., Mhaske S.T., (2017), “Studies of different techniques of aminolysis of poly(ethylene terephthalate) with ethylenediamine,” Polymer Bulletin, vol. 74, no. 8, pp. 3269–3282.

[164] Akkaya A., Pazarlioglu N.K., (2012), “Thrombin immobilization to enzymatic modified PET and PAN fabrics and their applications,” Fibers and Polymers, vol. 13, no. 8, pp. 985–993.

[165] Nuraje N., Khan W.S., Lei Y., Ceylan M., Asmatulu R., (2013), “Superhydrophobic electrospun nanofibers,” J. Mater. Chem. A, vol. 1, no. 6, pp. 1929–1946.

[166] Ishizaki T., Saito N., (2010), “Rapid Formation of a Superhydrophobic Surface on a Magnesium Alloy Coated with a Cerium Oxide Film by a Simple Immersion Process at Room Temperature and Its Chemical Stability,” Langmuir, vol. 26, no. 12, pp. 9749–9755.

[167] Al-Amoudi A., Williams P., Al-Hobaib A. S., Lovitt R. W., (2008), "Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection," Applied Surface Science, vol. 254, no. 13, pp. 3983–3992.

[168] Hurwitz G., Guillen G.R., Hoek E.M.V., (2010), "Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements," Journal of Membrane Science, vol. 349, no. 1–2, pp. 349–357.

[169] Ahsan S., Rahman M.A., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., (2005), "Effect of temperature on wastewater treatment with natural and waste materials," Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 7, no. 3, pp. 198–202.

[170] Jian X., Dai Y., He G., Chen G., (1999), "Preparation of UF and NF poly (phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application," Journal of Membrane Science, vol. 161, no. 1–2, pp. 185–191.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yaşar Can Ayra

Doğum Yeri ve Tarihi : Istanbul, 1991.

Yabancı Dili : Ingilizce

E-Posta : canayra@gmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Hayrullah Kefoğlu Anadolu Lisesi	2009
Lisans	Kimya	Marmara Üniversitesi	2016

Ödüller

IKMIB 7. Kimya ARGE Proje Pazarı, Plastik ve Kauçuk Kategorisi Üçüncülük Ödülü, 2017.