

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE HALOYSİT KATKILI BİYO-BAZLI  
TERMOPLASTİK POLİÜRETAN NANOLİF ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecem AKIN

BİYOKOMPOZİT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2019

**İZMİR KATİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE HALOYSİT KATKILI BİYO-BAZLI**  
**TERMOPLASTİK POLİÜRETAN NANOLİF ÜRETİMİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ecem AKIN**  
**(Y140102005)**

**Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU**

**TEMMUZ 2019**

İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün ...Y140102005... numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi ...Ecem Akın..., ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE HALOYSİT KATKILI BİYO-BAZLI TERMOPLASTİK POLİÜRETAN NANOLİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**

**Prof. Dr. M. Özgür Seydibeyoğlu** .....  
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**

**Doç. Dr. Kutlay Sever** .....  
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

**Doç. Dr. Ü. Halis Erdoğan** .....  
Dokuz Eylül Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : 12.07.2019  
**Savunma Tarihi** : 25.07.2019

*Aileme,*

## **ÖNSÖZ**

Öncelikle uzun ve zorlu tez sürecim boyunca bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan, yaşamış olduğum kötü günlerde yanımda olduğunu bana hissettiren, güler yüzünü, samimiyetini ve desteğini benden hiç esirgemeyen kıymetli tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet Özgür Seydibeyoğlu'na sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğum her konuda bana yardımcı olan ve beni sürekli motive eden, zor günlerdeki en büyük destekçilerim, sevgili arkadaşlarım Dr. Sibel Demiroğlu Mustafov'a, Arş. Gör. Metehan Atagür'e ve Öğr. Gör. Saadet Güler'e değerli katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Aldığım her kararda arkamda duran, bugünlere gelmemde üzerimde büyük emeği olan, hakkını asla ödeyemeyeceğim ve bugünü görebilseydi benimle gurur duyacağına emin olduğum canım babama; her zaman beni koruyup kollayan, hatalarımı örterken bana doğru yolu gösteren ve babam gibi uzaklardan bana bakıp benimle grurur duyduğuna emin olduğum canım ağabeyime bütün yaramazlıklarımın baş kahramanı olduğu için çok ama çok teşekkür ederim. Sizi seviyorum.

Son olarak tez sürecim boyunca maddi manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen, bana güçlü olmayı ve dik durabilmeyi öğreten, dünyanın en güzel ve en güçlü annesine her daim yolumu aydınlattığı için minnetarım.

**Temmuz 2019**

**Ecem AKIN**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Biyokompozit .....	2
1.2 Biyopolimer.....	4
1.2.1 Biyolojik bazlı termoplastik poliüretan.....	6
1.3 Halosit .....	11
1.4 Nanolifler .....	13
1.5 Elektroğirme Yöntemi .....	14
1.5.1 Elektroğirme sürecine etki eden parametreler.....	17
1.5.1.1 Çözelti parametreleri.....	17
1.5.1.2 Proses parametreleri .....	19
1.5.1.3 Çevresel parametreler.....	21
<b>2. MATERYAL METOT</b> .....	<b>23</b>
2.1 Materyal .....	23
2.2 Metot .....	23
2.2.1 BioTPU çözeltilerinin hazırlanması .....	24
2.2.2 BioTPU nanolif üretimi .....	24
2.2.3 BioTPU/HST çözeltilerinin hazırlanması .....	25
2.2.4 BioTPU/HST nanolif üretimi .....	26
2.3 Karakterizasyon Yöntemleri .....	26
2.3.1 Çözeltilerin fizikokimyasal karakterizasyonu.....	26
2.3.1.1 İletkenlik ölçümü .....	26
2.3.1.2 Viskozite tayini .....	27
2.3.1.3 Reolojik testler .....	27
2.3.2 Lif karakterizasyon yöntemleri .....	27
2.3.2.1 FTIR analizi .....	27
2.3.2.2 Temas açısı analizi .....	28
2.3.2.3 SEM analizi.....	28
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>29</b>
3.1 Çözeltilerin Fizikokimyasal Analiz Sonuçları .....	29
3.1.1 .Çözeltilerin iletkenlik ve viskozite ölçümü sonuçları.....	29
3.1.2 Çözeltilerin reoloji analizi sonuçları .....	30
3.2 Liflerin Karakterizasyon Analizlerinin Sonuçları .....	33
3.2.1 FTIR analizi sonuçları.....	33
3.2.2 Temas açısı analiz sonuçları .....	35

3.2.3 SEM analizi sonuçları .....	36
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>44</b>
4.1 Sonuçlar.....	44
4.2 Öneriler.....	45
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>46</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>52</b>

## KISALTMALAR

<b>HST</b>	: Halosyt
<b>TPU</b>	: Termoplastik Poliüretan
<b>BioTPU</b>	: Biyo-bazlı Termoplastik Poliüretan
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>EDS</b>	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
<b>G'</b>	: Depolama Modülü
<b>G''</b>	: Kayıp Modül
<b>EUBP</b>	: Avrupa Plastik Birliği



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1 :</b> Elektroeğirme yönteminin diğer nanolif üretim yöntemleri ile karşılaştırılması [59].....	16
<b>Tablo 1.2 :</b> Elektroeğirme sürecine etki eden parametreler [61].....	17
<b>Tablo 1.3 :</b> Çözelti parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63] .....	17
<b>Tablo 1.4 :</b> Proses parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63] .....	20
<b>Tablo 1.5 :</b> Çevresel parametrelerin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63].....	22
<b>Tablo 2.1 :</b> BioTPU lif üretiminde uygulanan optimizasyon parametreleri.....	25
<b>Tablo 2.2 :</b> HST/BioTPU lif üretiminde kullanılan sistem parametreleri ve çözelti içerisindeki HST konsantrasyonu .....	26
<b>Tablo 3.1 :</b> BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin iletkenlik ve viskozite değerleri .....	29
<b>Tablo 3.2 :</b> BioTPU ve HST/BioTPU nanolif yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları .....	36
<b>Tablo 3.3 :</b> BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait ortalama lif çapı.....	42

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1</b> : Malzeme koordinat sistemi [17].....	4
<b>Şekil 1.2</b> : Biyopolimerlerin detaylı sınıflandırılması [18].....	5
<b>Şekil 1.3</b> : Kondensasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu ile elde edilen poliüretanların tepkime mekanizmaları [22]. ....	7
<b>Şekil 1.4</b> : Termoplastik poliüretanın genel kimyasal yapısı [23]. ....	7
<b>Şekil 1.5</b> : Termoplastik poliüretanın blok yapısı [24]. ....	8
<b>Şekil 1.6</b> : Termoplastik poliüretan sentezinde en yaygın kullanılan poliollerin genel yapısı. ....	8
<b>Şekil 1.7</b> : Termoplastik poliüretan sentezinde en yaygın kullanılan izosiyanatların genel yapısı.....	9
<b>Şekil 1.8</b> : Biyolojik tabanlı polimerlerin 2018 ve 2023 yılına ait küresel üretim kapasiteleri [29].....	10
<b>Şekil 1.9</b> : Halositin kristal yapısı [35]. ....	11
<b>Şekil 1.10</b> : Nanoliflerin kullanım alanları [49; 50]. ....	13
<b>Şekil 1.11</b> : Basit bir elektroçerme düzeneği [56]. ....	15
<b>Şekil 3.1</b> : Katkısız BioTPU çözeltisi ile farklı konsantrasyonlarda HST içeren BioTPU çözeltilerine ait kayma hızı–viskozite değişimi grafiği. ....	30
<b>Şekil 3.2</b> : Halosit konsantrasyonuna bağlı olarak G', G'' ve viskozite değerlerinin değişimi. ....	32
<b>Şekil 3.3</b> : Halosite ait FTIR spektrumu. ....	33
<b>Şekil 3.4</b> : BioTPU nanolifine ait FTIR spektrumu. ....	34
<b>Şekil 3.5</b> : HST, BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait FTIR spektrumları. ....	35
<b>Şekil 3.6</b> : Temas açısı ölçümlerinin görüntüleri: (a) BioTPU nanolif (b) % 0,3 HST katkılı BioTPU nanolif. ....	36
<b>Şekil 3.7</b> : Aynı elektroçerme şartlarında üretilen ve farklı polimer konsantrasyonlarına sahip nanolif yüzeylerine ait SEM görüntüleri. ....	37
<b>Şekil 3.8</b> : Katkısız BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0 HST x1000 (b) % 0 HST x25000. ....	38
<b>Şekil 3.9</b> : % 0,1 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,1 HST x1000 (b) % 0,1 HST x5000. ....	39
<b>Şekil 3.10</b> : % 0,3 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,3 HST x1000 (b) % 0,3 HST x5000. ....	39
<b>Şekil 3.11</b> : % 0,7 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,7 HST x1000 (b) % 0,7 HST x5000. ....	40
<b>Şekil 3.12</b> : % 1 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 1 HST x1000 (b) % 1 HST x5000. ....	40
<b>Şekil 3.13</b> : % 0,1 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.....	41
<b>Şekil 3.14</b> : % 0,3 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.....	41
<b>Şekil 3.15</b> : % 0,7 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.....	42
<b>Şekil 3.16</b> : % 1 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.....	42

# ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE HALOYSİT KATKILI BİYO-BAZLI TERMOPLASTİK POLİÜRETAN NANOLİF ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Bu çalışmada öncelikle haloysit (HST) katkıli biyo-bazlı termoplastik poliüretan (BioTPU) nanoliflerin üretimi amaçlanmıştır. Bu süreçte düzgün morfolojiye sahip nanolif üretimi için gerekli olan polimer çözeltisi ve elektroegirme parametreleri optimize edilmiştir. Farklı parametrelerde yapılan üretimler sonucunda, en uygun parametreye sahip polimer çözeltisi belirlenerek farklı konsantrasyonlarda haloysit katkıli biyo-bazlı termoplastik poliüretan nanolifleri üretilmiştir.

Çalışmalar sırasında, haloysitin lif morfolojisi üzerine etkilerini görmek için elektroegirme işleminden önce kullanılan polimer çözeltilerinin reolojik davranışları incelenmiştir. Elde edilen nanoliflerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmış olup yüzey morfolojilerini görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca nanoliflerin yapısına eklenen haloysitin, nanolif hidrofilitesi üzerinde yaptığı etkileri gözlemlemek için temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Reoloji sonuçlarına göre haloysitin çözelti viskozitesini belli bir konsantrasyona kadar arttırdığı daha sonra viskozite, depolama modülü (G') ve kayıp modül (G'') değerleri üzerinde düşmelere neden olduğu tespit edilmiştir. FTIR sonuçlarına göre haloysit ile biyo-bazlı termoplastik poliüretanın kimyasal bir bağ oluşturmadığı görülmüştür. SEM'den alınan görüntüler doğrultusunda, haloysit katkıli biyo-bazlı termoplastik poliüretan nanolif üretiminin başarıyla gerçekleştiği ve haloysitin nanoliflerin yapısına tutunduğu tespit gözlemlenmiştir. Ayrıca haloysitin lif çaplarını arttırdığı ve lif eksenini boyunca, lif kesitinin üniform olarak dağılmadığı tespit edilmiştir. Nanoliflere ait temas açısı analizi sonuçlarına göre elde edilen nanoliflerin hidrofobik bir yüzeye sahip olduğu ve eklenen haloysitin, nanoliflerin temas açılarını azalttığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektroegirme, Biyokompozit, Nanolif, Biyo-bazlı termoplastik poliüretan, Haloysit.

# **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HALLOYSITE FILLED BIO-BASED THERMOPLASTIC POLYURETHANE NANOFIBERS VIA ELECTROSPINNING METHOD**

## **ABSTRACT**

In this study, the production of bio-based thermoplastic polyurethane (BioTPU) nanofibers filled with halloysite (HST) is primarily aimed. Polymer solution which is required for the production of nanofibers with smooth morphology and electrospinning parameters are optimized during this process. As a result of productions made in different parameters, polymer solution with the optimal parameter was determined and bio-based thermoplastic polyurethane nanofibers filled with halloysite were produced in different concentrations.

During the studies, rheological behaviors of the polymer solutions used before the electrospinning process were examined to observe the effects of halloysite on fiber morphology. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis is carried out to determine the chemical composition of acquired nanofibers, and scanning electron microscopy (SEM) is used to monitorize surface morphologies. Also contact angle measurements were carried out to observe the effects of halloysite which was added to nanofiber structure on nanofiber hydrophility.

According to rheology results, it has been found out that the solution viscosity, storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of halloysite increased up to a certain concentration, but later caused falls on viscosity. According to FTIR results, it has been seen that halloysite and bio-based thermoplastic polyurethane did not form a chemical bond. With the displays from SEM, it has been observed that the production of bio-based thermoplastic polyurethane nanofibers filled with halloysite is actualized successfully, and it has been determined that halloysite hold on to the structure of nanofibers. Also it has been determined that halloysite increased fiber diameters and fiber cross section did not fall apart along fiber axis, but became uniform distribution. According to the results of contact angle analysis belongs to nanofibers, it is concluded that acquired nanofibers have hydrophobic surface and the added halloysite decreases contact angles of nanofibers.

**Key words:** Electrospinning, Biocomposite, Nanofiber, Bio-based thermoplastic polyurethane, halloysite.

## 1. GİRİŞ

Petrokimyasal kaynakların azalması, çevresel sorunların artması ve buna bağlı olarak 1990'lı yıllarda doğan yeşil kimya akımının etkisiyle birlikte çevreye dost, insana ve doğaya zararı en az boyutta olan yeni malzemeler üzerine arayışlar artmış ve günümüzde bu konuyla ilgili çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır [1]. Yaşanan bu çevreci dönüşümler, kompozit malzeme sanayisine de yansımış olup “biyo-”, “doğal”, “sürdürülebilir” ve “yenilenebilir” gibi sıfatların bu sektör içinde daha sık kullanılmasına ve biyokompozit kavramının önemini giderek arttırmasına olanak sağlamıştır. Kompozit sektörü, değişime ayak uydurabilmek ve dinamikleri yakalayabilmek adına biyokompozit malzeme üretimi için gerekli biyolojik kökenli, yeni malzeme arayışına girmişlerdir ve araştırmacılar çalışmalarını sürdürülebilir kaynaklardan gelen matris ve takviye malzeme kullanımını üzerine yoğunlaştırmıştır [2]. Bu noktada, fosil kökenli sentetik polimerlerin yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyolojik kökenli biyopolimerlerin matris malzeme olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Biyopolimerler, sentetik polimerler ile karşılaştırıldığında biyobozunur olmaları, doğada bozduklarında karbondioksit ve su gibi basit moleküllere kadar ayrışabilmelerinden dolayı kompozit sektörü için ilgi odağı haline gelmişlerdir [3]. Polimer sektöründeki toplam pazar paylarını, her yıl arttıran termoplastik poliüretan (TPU) üreticileri de bu çevreci dönüşüm hareketine katılarak petrol kimyasal kökenli geleneksel TPU'ya alternatif olarak BioTPU üretmeyi başarmışlardır. Atılan bu başarılı adım, ayakkabı tabanından yara örtüsü yapımına kadar oldukça farklı alanlarda kullanılabilen ve tüm polimer sektörü içerisinde sürekli artan bir eğilimde büyüme gösteren TPU pazarı için önemli bir adım olmuştur [4].

Kompozit malzemeleri oluşturmak için organik veya inorganik yapılı birçok farklı takviye malzemesi kullanılabilir ancak ucuz, doğal ve çevre dostu olmaları sebebiyle inorganik yapıdaki kil türevli bileşikler, kompozit malzeme sanayisinde daha geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Özellikle HST kili, morfolojik yapıları bakımından karbon nanotüplere olan benzerlikleri ve karbon nanotüplere oranla oldukça ucuz olmaları sebebiyle nanoteknoloji çalışmalarında kullanımı araştırmaya ve

geliştirilmeye açık bir konu olmuştur [5]. Nanoteknolojinin araştırmaya açık bir diğer konusu da nano boyutlara sahip liflerdir. Nanoliflerin üstün mekanik özellikleri ve yüksek yüzey alanı/hacim oranları sağlıktan, enerjiye, savunmadan, tekstile birçok alanda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [6]. Farklı sektörlerde kullanılan bu nanolifleri ihtiyaçlar doğrultusunda fonksiyonel hale getirebilmek ve kısıtlı üretim miktarlarını artıracak üretim yöntemleri geliştirmek üzerinde yoğun çalışmaların gerçekleştirildiği konuların başında gelmektedir.

Nanolif üretiminde bilinen pek çok yöntem olmasına rağmen içlerinden en kabul göreni ve uygulanabilirliği en kolay olan yöntem elektroğirme tekniğidir. Bu tekniğin fonksiyonel lif üretimine olanak sağlaması ve lif morfolojisini kontrol edebilme şansı vermesi açısından birçok araştırmacı için heyecan verici bir alan oluşturmuştur [7].

Bu bilgiler ışığında, tez kapsamında elektroğirme tekniği kullanılarak biyokompozit yapılı nanolif üretimi ve elde edilen nanoliflerden uygun morfolojide olanlarla, nanoteknolojinin kullanıldığı farklı uygulamalar için kullanım alanı oluşturma amaçlanmıştır.

Biyokompozit nanolif üretiminde matris malzeme olarak biyolojik bazlı TPU seçilmiştir. Nanolifleri fonksiyonlandırabilmek ve mekanik olarak desteklemek amacıyla takviye malzeme olarak da yerli ve milli kaynaklardan elde edilen HST kullanılmıştır. Çalışmalar kapsamında, HST'in lif morfolojisi üzerine etkilerini belirlemek için elektroğirmede kullanılan polimer çözeltilerinin reolojik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan nanolif örneklerinin kimyasal yapılarını incelemek için FTIR, yüzey morfolojilerini görüntülemek için SEM kullanılmıştır. Ayrıca nanoliflerin yapısına eklenen HST'in, nanolif hidrofilitesi üzerine yaptığı değişiklikleri belirlemek için temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

## **1.1 Biyokompozit**

Kompozitler, kimyasal veya fiziksel bakımdan birbirinden farklı en az iki malzemenin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak amacıyla oluşturdukları yeni malzemelerdir. Kompozit yapıyı oluşturan temel bileşenlerden olan matris ve takviye elemanlarının en az birinin biyolojik kökenli olduğu durumlarda ise malzeme biyokompozit olarak adlandırılır [8].

Biyokompozit üretiminde; matris malzeme olarak biyokütle tarafından doğal süreç içerisinde meydana gelen veya modern biyoteknoloji sayesinde sentezlenmiş biyopolimerler, takviye malzeme olarak ise yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve bitkisel, hayvansal veya mineral kaynaklı olabilen doğal lifler tercih edilir [9].

Biyokompozit malzemelerin tarihsel gelişim süreçleri incelendiğinde aslında kullanımlarının oldukça eskilere dayandığı görülmektedir. MÖ X. yüzyılda Mezopotamya'da kullanılan, killi toprak ve saman lifleri ile hazırlanan kerpiç malzemeler insanlık tarihinin bilinen en eski biyokompozitlerinden biridir [10]. Modern anlamda kullanılan ilk biyokompozit malzeme ise Henry Ford'un 1941 yılında soya fasulyesi esaslı reçine kullanarak ürettiği araba gövdesi panelidir [9].

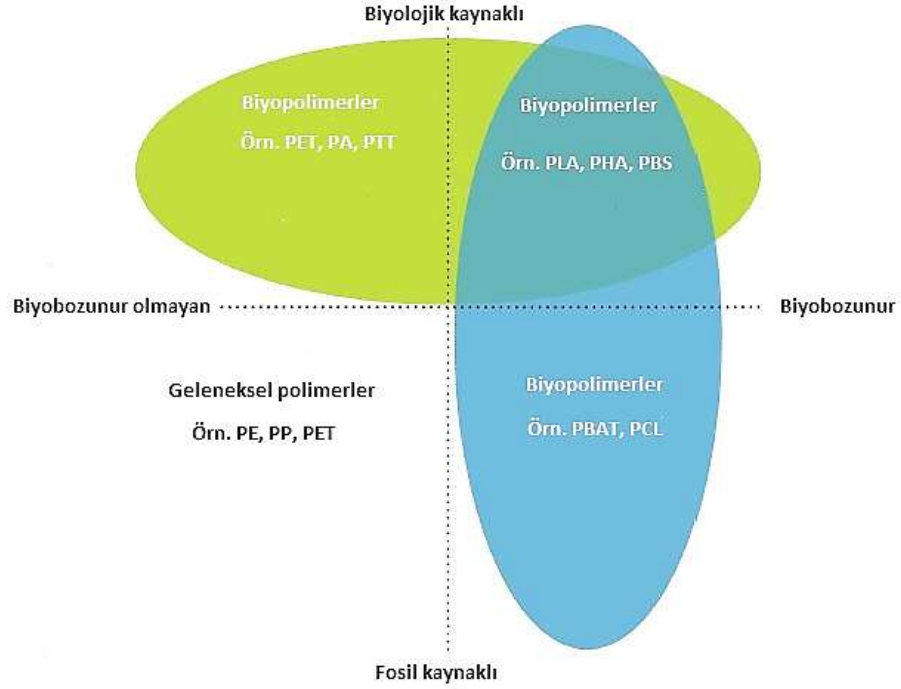
Binlerce yıldır insanlar tarafından kullanılan biyokompozit malzemelerin ancak son yıllarda ciddi bir önem kazanmasının en büyük sebeplerinden biri, geleneksel kompozit malzemelerin gündelik hayatlarımıza kadar girerek onlara ait atıkların bertarafını önemli bir sorun haline getirmiş olmasıdır. Kullanım ömürlerini tamamlayan kompozit ürünler içerisindeki matris ve takviye malzemelerin yapısal olarak birbirlerinden farklı olmaları geri dönüşümlerini de önemli ölçüde zorlaştırmaktadır [11]. Kompozitlerin geri dönüşümünde yaşanan sorunlara bağlı olarak çevreye verilen zararlar ve ham petrole olan bağımlılık göz önünde bulundurulduğunda, biyolojik esaslı ve yenilenebilir malzemelerden üretilen biyokompozitlere olan talebin arttığı görülmektedir. Amerika'daki bir araştırma şirketinin 2016 yılı verilerine göre küresel çaptaki biyokompozit pazarının yaklaşık 16 milyar \$ değere sahip olduğu ve 2025 yılına kadar % 12,5'lük bir oranda yıllık bileşik büyüme kaydetmesi beklenmektedir [12]. Biyokompozitler geleneksel kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında, biyokompozitlerin

- ✓ düşük maliyet,
- ✓ biyobozunurluk,
- ✓ termal ve boyutsal kararlılık,
- ✓ biyoyumluluk,
- ✓ hafiflik

gibi birçok avantaja sahip olması otomotiv, havacılık ve doku mühendisliği gibi farklı sektörlerde kendilerine kullanım alanı bulmalarına olanak sağlamaktadır [13].

## 1.2 Biyopolimer

Biyopolimerler, canlıların temel yapıtaşlarında bulunan ve yaşam döngüleri sırasında doğal olarak üretilen ya da canlı metabolizmalarının ürettiği, ara/ana ürünlerin sentetik olarak polimerizasyonu ile elde edilen bir polimer türüdür [14; 15]. Uluslararası kabul görmüş Avrupa Standardı EN 13432’de yer alan biyopolimer tanımı ise biyobozunurluk ile ilişkilendirilmiş ve biyopolimerleri belirli bir zaman aralığında, mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonu ile birlikte karbondioksit, su ve metan gibi çevrede bulunan basit moleküllere kadar parçalanabilen polimerler olarak tanımlamıştır [16].



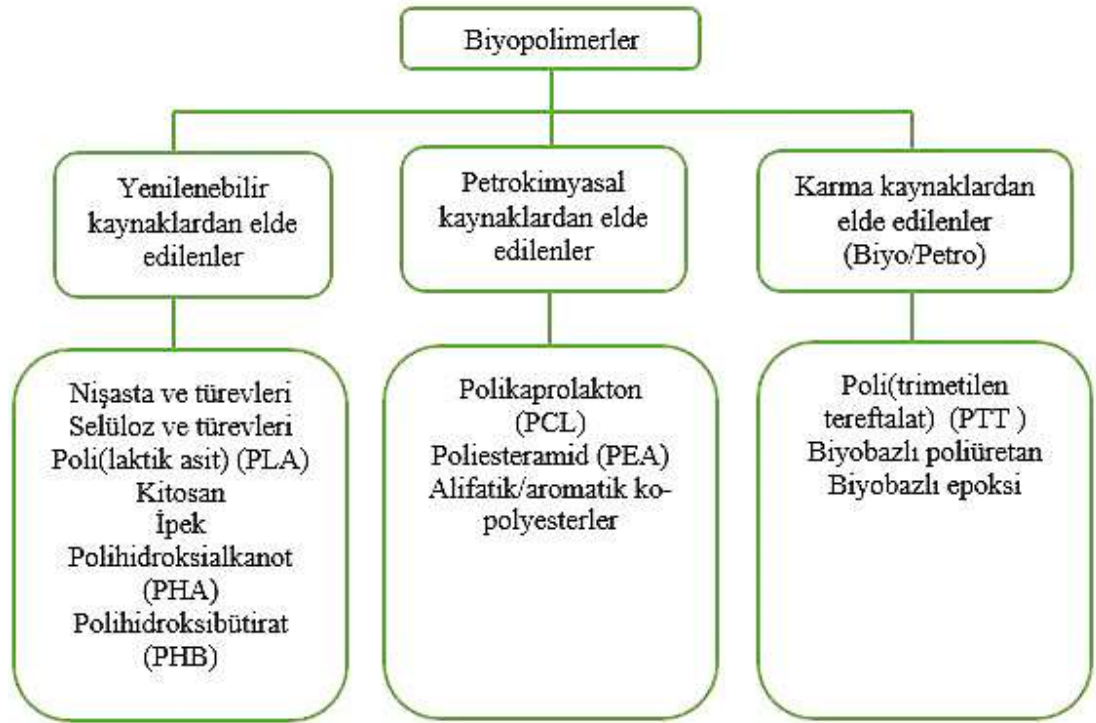
**Şekil 1.1** : Malzeme koordinat sistemi [17].

Avrupa Biyoplastik Birliği (EUBP), farklı çevrelerce yapılan her iki tanımı da göz önünde bulundurarak yeni bir tanımlama yapmış ve biyolojik kökenli, biyobozunur ya da her iki özelliğe sahip polimerleri biyopolimer olarak kabul etmiştir [17]. Biyopolimerler yapılarına, içeriklerine ve buldukları ortama bağlı olarak biyobozunurluk özelliği taşımaktadırlar [18]. Şekil 1.1’de verilen biyopolimerlere ait malzeme koordinat sisteminde, malzemelerin biyobozunurluk özelliklerine ve kökenlerine göre sınıflandırılması yapılmış olup biyolojik bazlı bütün polimerlerin biyobozunur olmadığı görülmektedir.



Şekil 1.2’de de biyopolimerlere ait detaylı bir sınıflandırma görülmektedir. Buna göre biyopolimerler elde edildikleri kaynaklara göre üç ana grupta incelenmektedir:

- i. Yenilenebilir kaynaklı biyopolimerler: Bitkiler, hayvanlar ve çeşitli mikroorganizmalardan elde edilirler.
- ii. Petrol kaynaklı biyopolimerler: Tamamen petrokimyasal kaynaklar kullanılarak elde edilirler.
- iii. Karma kaynaklı biyopolimerler: Biyolojik ve petrol bazlı monomerlerin kombinasyonlarıyla elde edilirler.



**Şekil 1.2 :** Biyopolimerlerin detaylı sınıflandırılması [18].

Biyopolimerlerin üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanımı, kütle-enerji döngülerinin kapalı olması yani doğada çeşitli mikroorganizmalar yardımıyla bileşenlerine ayrıldıktan sonra tekrar karbon döngüsüne katılmaları ekolojik dengenin korunması adına en büyük avantajlarının başında gelmektedir. Ayrıca kompostlanabilir olmaları sebebiyle tarım arazilerinde kimyasal gübreye duyulan ihtiyacın azalmasında da önemli bir rol üstlenmektedirler [19].

Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği üyesi ülkeleri, kullanılan bütün kimyasalların bitkisel kaynaklardan elde edilmesini hedefleyerek dünyanın içinde bulunduğu çevresel krizle savaşmaktadır. Bu kapsamda, Amerika Birleşik Devletleri

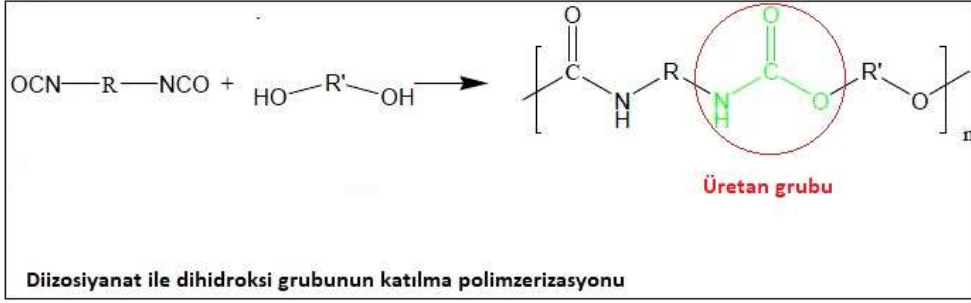
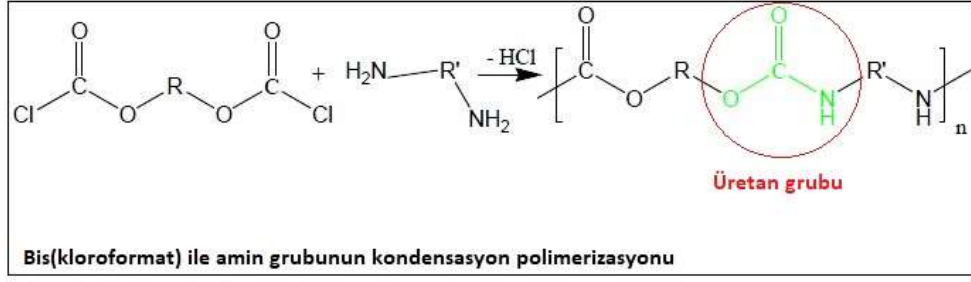
Enerji Bakanlığı kullanılan bütün kimyasalların 2020 yılında en az % 10'unu, 2050 yılında ise en az % 50'sini bitkisel kaynaklardan elde etmeyi hedeflemektedir [20]. Bu hedefler doğrultusunda, biyopolimerlerin 2020 yılında plastik üretim sektörünün % 25-30'unu oluşturacağını ve küresel ölçekli toplam üretim miktarının 2023 yılında 2,616 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir [19; 21]. Biyopolimerler başta ambalaj sektörü olmak üzere tekstil, kozmetik, otomotiv, beyaz eşya ve medikal sektörlerinde yaygın olarak kullanılmakta ve her geçen gün petrol kaynaklı polimerlere oranla daha fazla tercih edilir hale gelmektedirler. Özellikle gıda sektöründe, çeşitli ambalaj malzemelerinin yapımında; otomotiv sektöründe, otomobil iç ve dış aksamalarının tasarımında; biyomedikal sektöründe, cerrahi operasyon malzemeleri ile çeşitli implantların yapımında; tarım alanlarında toprak erozyonunu önleyen filmlerin üretiminde ve kozmetik sektöründe kullanılan çeşitli katkı malzemelerinde biyopolimerlerden yararlanılmaktadır.

### **1.2.1 Biyolojik bazlı termoplastik poliüretan**

Poliüretanlar, ilk olarak 1937 yılında Alman Doktor Otto Bayer'in diizosiyanat ile diolün katılma polimerizasyonundan elde ettiği ve ana zincir omurgasında önemli miktarda üretan bağı içeren makromoleküllerdir [22].

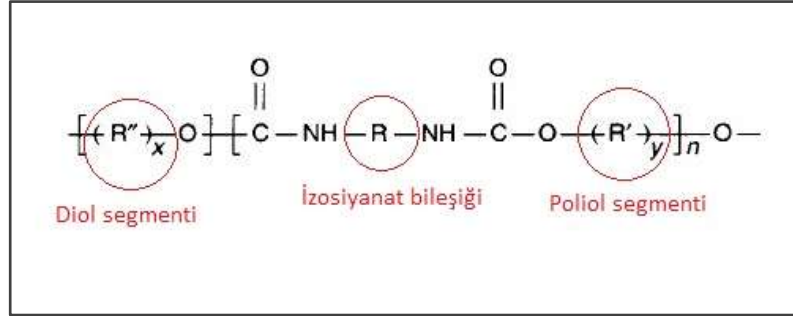
Sentez sırasında kullanılan reaktanların fonksiyonallitesi, elde edilecek olan poliüretan yapının termoset veya termoplastik karakterini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Tepkimeye katılan alkol ya da izosiyanatın fonksiyonallitesi artırıldığında zincirler arası çapraz bağlar kurularak termoset yapıya sahip poliüretanlar elde edilmektedir [18].

Genellikle bir zincir uzatıcı ajan veya katalizör varlığında, fonksiyonel gruplara sahip çeşitli izosiyanatlar ve poliollerin katılma polimerizasyonu ile sentezlenen poliüretanlar ayrıca, bisklorformat ve diamin grubu bileşiklerin kondensasyon polimerizasyonundan da elde edilebilirler. Şekil 1.3'te kondensasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu ile elde edilen poliüretanlara ait tepkime mekanizmaları görülmektedir. Katılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen poliüretanlarda, reaksiyon sırasında hiçbir yan ürün oluşmadığı için endüstriyel açıdan çok daha önemlidir [22].



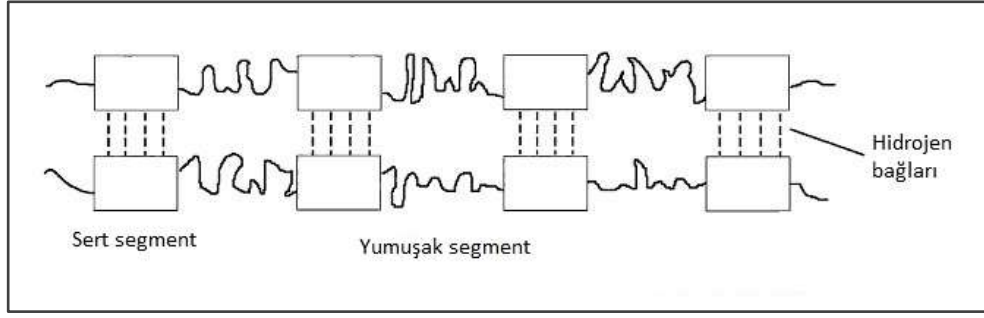
**Şekil 1.3 :** Kondensasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu ile elde edilen poliüretanların tepkime mekanizmaları [22].

Termoplastik poliüretanlar, iki fonksiyonel gruba sahip izosiyanat ve polioli bileşiklerinin tepkimesiyle elde edilen, doğrusal zincir yapısına sahip blok kopolimerlerdir. Şekil 1.4'te termoplastik poliüretanların genel kimyasal yapısı görülmektedir.



**Şekil 1.4 :** Termoplastik poliüretanın genel kimyasal yapısı [23].

TPU sentezi sırasında kimyasal ve termodinamik açıdan birbirinden uyumsuz monomerler, faz ayrımına uğrayarak benzer monomerlerin beraber durdukları kümeleri yani poliüretanın sert ve yumuşak segmentlerini meydana getirmektedirler. Şekil 1.5'te termoplastik poliüretanların blok yapılarına ait basit bir gösterim yer almaktadır.

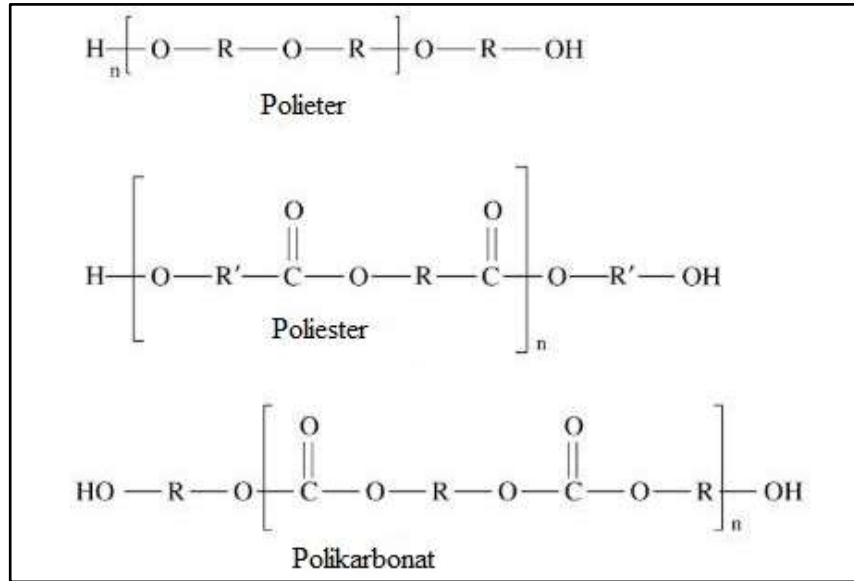


**Şekil 1.5 :** Termoplastik poliüretanın blok yapısı [24].

Poliol zincirleri yumuşak segmentleri oluştururken, diizosiyanat ve zincir uzatıcının bulunduğu bölgeler ise sert segmentleri oluşturmaktadır. Termoplastik üretanların iki fazlı morfolojiye sahip olmaları onlara birçok özellik kazandırmaktadır.

Zincir üzerinde amorf yapıda bulunan yumuşak segmentler, polimere yumuşaklık ve kauçuğumsu özellik, düşük camsı geçiş sıcaklığı sağlarlar. Buna karşılık sert segmentler; düzenli kristal yapıları, yakında bulunan diğer sert segmentlerle aralarında hidrojen bağı oluşturmaları ve yumuşak segment içerisinde gömülü dolgu parçacıkları gibi görev yapmaları sebebiyle termoplastik poliüretanın elastik modül, sertlik ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özelliklerini etkilerler [25; 26].

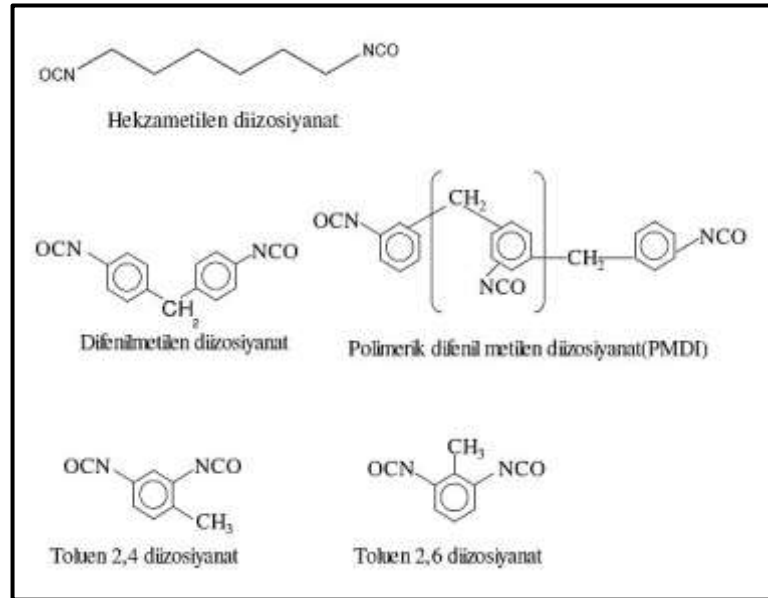
Şekil 1.6’da, endüstride TPU sentezi sırasında en çok kullanılan poliollerin yapıları görülmekte olup her bir polioller, kullanıldığı termoplastik poliüretanın yapısına farklı özellikler kazandırmaktadır.



**Şekil 1.6 :** Termoplastik poliüretan sentezinde en yaygın kullanılan poliollerin genel yapısı.

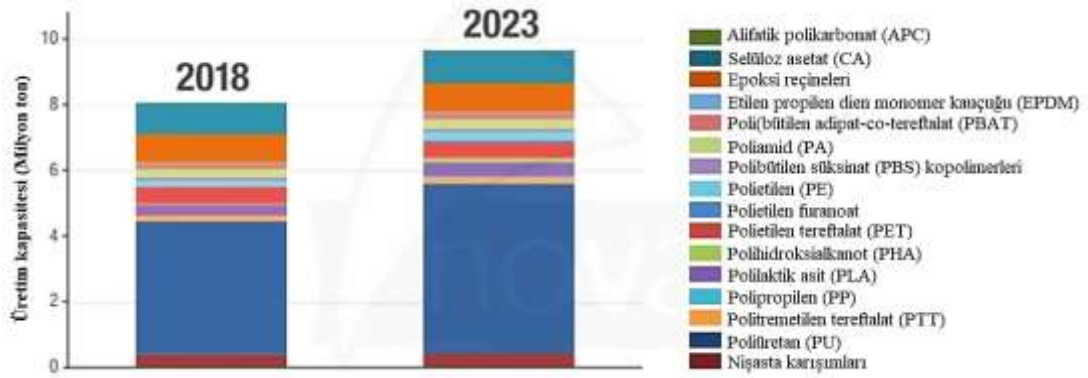
Ticari termoplastik poliüretanların % 90'dan fazlası polieter bazlı polioller kullanılarak hazırlanmakta ve bu polioller yapıya hidroliz direnci ve düşük sıcaklıklara uyum yeteneği sağlamaktadır. Poliester polioller, termoplastik poliüretanın çeşitli yağ ile hidrokarbonlara karşı direncini ve mekanik dayanımını arttırmakta olup ticari termoplastik poliüretanların % 10'a yakını poliester polioller kullanılarak sentezlenmektedir. Polikarbonat polioller ile hazırlanan termoplastik poliüretanlar ise pazarın yaklaşık % 1'lik bir kısmını oluşturmakta ve polikarbonat poliollerinin yapıya katılması ile birlikte termal ve UV direnci sağlanmaktadır [18; 27].

TPU sentezinin bir diğer önemli ana girdisi olan izosiyanatlar, yapılarında -NCO fonksiyonel grubu içeren bileşiklerdir. İzosiyanatlar kimyasal yapılarına göre alifatik ve aromatik olmak üzere iki temel grupta incelenmektedir. Bu izosiyanatlar farklı reaktivitelere sahip olup, aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlara göre daha hızlı tepkimeye girmektedirler [27]. Şekil 1.7'de TPU endüstrisinde en yaygın kullanılan aromatik ve alifatik izosiyanat çeşitlerinin temel kimyasal yapıları görülmekte olup kimyasal yapısındaki bu farklılıklar nihai ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol üstlenmektedir. Aromatik izosiyanatlar kullanılarak hazırlanan termoplastik poliüretanlar rijit bir yapıya sahiptirler ancak içerdikleri aromatik gruplardan dolayı da güneş ışığı altında sararma yapmaktadırlar. Alifatik izosiyanatlar ise yapıya esneklik ve UV direnci kazandırmanın yanı sıra malzemenin biyouyumluluğunu da artırmaktadır [28].



**Şekil 1.7 :** Termoplastik poliüretan sentezinde en yaygın kullanılan izosiyanatların genel yapısı.

Şekil 1.8’de verilen biyolojik tabanlı polimerlerin küresel üretim kapasitesilerine bakıldığında, poliüretan ailesinin 2018 yılında yaklaşık 4,5 milyon ton ile sektöre lider olduğu görülmekte olup 2023 yılında üretim kapasitesilerinin yaklaşık 6 milyon tona çıkacağı tahmin edilmektedir.



**Şekil 1.8 :** Biyolojik tabanlı polimerlerin 2018 ve 2023 yılına ait küresel üretim kapasiteleri [29].

Son yıllarda yaşanan çevre sorunları ve petrol kaynaklı kimyasalların sürdürülebilirliği konusundaki endişelerin artması nedeniyle polimerik malzeme üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanımı önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Özellikle temel girdileri petrokimyasal kökenli olan TPU üretiminde, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliollerin ve izosiyanatların kullanımı oldukça önem kazanmıştır. Ticari olarak üretimi gerçekleştirilen BioTPU’ların biyolojik içeriklerini çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilen polioller oluşturmakta olup bu poliollerin düşük maliyetleri, yenilenebilirlikleri, biyoyumlulukları ve biyobozunurluk süreçlerinin kontrol edilebilir olmaları BioTPU’ların ticari olarak markalaşmasında önemli bir etken olmuştur [30]. Yoğun olarak hint yağı, soya yağı ve pamuk yağı gibi çeşitli bitkisel yağlardan elde edilen biyo-polioller, aynı zamanda nişasta ve selüloz türevli çeşitli karbonhidratlar ile odunsu yapılarda yüksek miktarlarda bulunan ligninden de elde edilmektedirler [18]. Poliüretan kaplama sistemleri için tasarlanmış ve biyokütleden üretilmiş yeni bir alifatik izosiyanat olan pentametilen diizosiyanatın 2015 yılında ticari olarak piyasaya sürülmesi, termoplastik poliüretan sistemleri için de biyo-bazlı izosiyanatların geliştirilmesi ve % 100 biyolojik içeriğe sahip BioTPU’ların ticarileştirilmesi adına önemli bir adımdır [31].

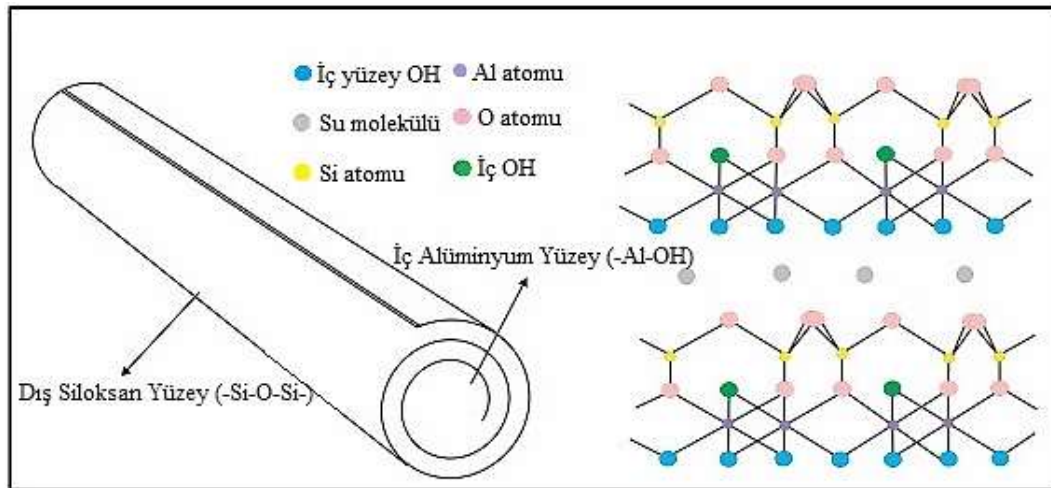
BioTPU'lar petrokimyasal kimyasal kökenli TPU'lar ile karşılaştırıldıklarında benzer mekanik özelliklere sahip olmanın yanı sıra düşük yoğunluğa, yüksek hidroliz direncine, adhezyon kabiliyetine, UV ve termal dayanıklılığa da sahiptirler [23; 32].

Sentezleri sırasında kullanılan hammaddelerin seçimine göre istenilen özelliklerde üretilebilmeleri ve segmentli yapının kazandırdığı farklı mekanik özellikler, TPU'ların oldukça farklı sektörlerde kendilerine kullanım alanı oluşturmalarına imkân sağlamıştır. En yaygın kullanım alanlarını otomotiv, ayakkabıcılık ve hortum sektörleri oluşturmaktadır. Ayrıca sahip oldukları biyouyumlulukları sebebiyle biyomedikal sektöründe de yoğun olarak kullanılmaktadırlar [33].

### 1.3 Halosiyt

İlk olarak 1826 yılında Berthier tarafından tanımlanan halosiyt, kaolin grubunda yer alan ve monoklinik yapıya sahip bir kil türüdür. Halosiyt üzerine detaylı çalışmalar 1940'larda başlamış olup, son yıllarda malzeme biliminde nanoparçacıklara olan ilginin yoğunlaşmasıyla birlikte halosiytlerle yapılan çalışmalar da artış göstermiştir.

$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$  kimyasal formülüne sahip halosiyt, Şekil 1.8'de görüldüğü üzere kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle oluşmaktadır [34].



Şekil 1.9 : Halosiyt kristal yapısı [35].

Buldukları yatak ve oluşum koşullarına göre doğada farklı boyutlarda ve şekillerde (küre ve tüp) bulunabilen halosiytlerin en sık karşılaşılan türü, içi boş silindirik forma sahip olan halosiyt nanotüpleridir. İki katmanlı tüpsü bir yapıdan oluşan ve katman kalınlığı 1,0 nm olan bu halosiyt nanotüplerinin, buldukları coğrafyaya göre çapları 10-150 nm ve uzunlukları ise 1-15 µm arasında değişiklik göstermektedir [36; 37].

HST nanotüplerin dış yüzeyleri tetrahedral silika, iç yüzeyleri ise oktahedral alümina tabakalarından oluşmaktadır ve tüplerin bu farklı iç/dış kimyası, yüzey ve iç kısımlarının modifikasyonuna izin vermektedir [38]. Ayrıca yüzeylerinde diğer nanokillere göre daha az hidroksil grubu bulundurması, haloysitleri nispeten daha hidrofobik kılmakta ve tüpler ile polimer omurgası arasındaki kayma etkileşimleri nedeniyle apolar polimerler içerisinde kolayca dağılmasını sağlamaktadır [39].

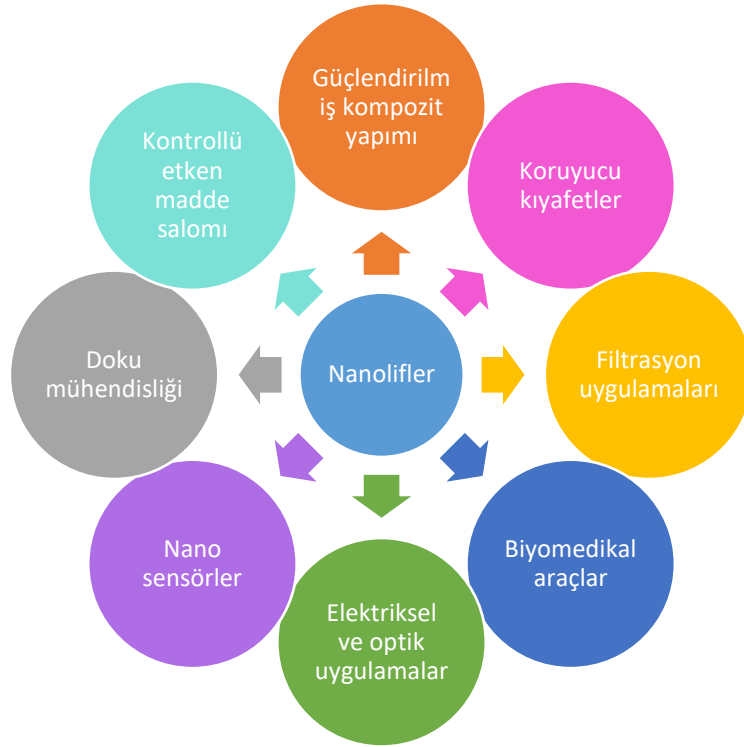
HST oluşumlarına Amerika, Avrupa, Afrika ve Asya kıtalarının tamamında rastlanılmakta ancak ekonomik açıdan değere sahip yataklar sadece Yeni Zelanda, Japonya, Güney Kore ve ABD’de bulunmaktadır. Bu ülkeler arasında dünyanın en büyük haloysit rezervine sahip Yeni Zelanda, dünya haloysit üretiminin tamamına yakını tek başına karşılamakta ve buradan çıkarılan haloysit dünya üzerinde çıkarılan en beyaz kil olarak kabul edilmektedir. Yeni Zelanda haloysiti, oluşum özellikleri ve mineral içerikleri bakımından Kuzeybatı Anadolu’dan çıkarılan haloysitler ile benzerlikler göstermekte hatta Çanakkale ve Balıkesir dolaylarından çıkarılan Türk haloysitinin yüksek saflıkta olması, çeşitli işlemlerden geçmiş benzerlerine oranla daha üstün özelliklere sahip olmasına neden olmaktadır [40; 41].

Son yıllarda karbon nanotüplerin potansiyel toksik yapıları, insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri konusundaki artan endişeler sebebiyle haloysitlerin, karbon nanotüplere iyi bir alternatif olabileceği öngörülmektedir [42]. Haloysitler, morfolojik olarak karbon nanotüplere benzetildiklerinden dolayı yeşil nanoteknolojide trend belirleyiciler olarak ortaya çıkmakta ve doğadan elde edilen haloysitlerin kullanılmasıyla oluşturulan polimerik kompozit yapılar, biyokompozit olarak kabul görmektedir [43]. Doğal ve biyouyumlu olmaları, toksik etki göstermemeleri, yüksek termal ve mekanik özellikleri, modifikasyona elverişli olmaları, düşük maliyetleri, yüksek uzunluk/çap oranları, geniş yüzey alanları ve yüksek katyon değişim kapasiteleri haloysitlerin, birçok farklı alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [44]. Kullanıldığı her malzemede farklı görevler üstlenen haloysitler, ilaç salınım sistemlerinde kimyasal ve biyolojik ajanların kontrollü serbest bırakılmasına yardımcı olurken, boyalarda aktif içeriğin taşınmasında, membran filtrasyon sistemlerinde adsorban malzeme, kaplamalarda ise antikorozyon olarak rol almaktadır [44].



## 1.4 Nanolifler

Nanolifler genel olarak, çapları 1 µm'den daha az ve uzunlukları çaplarına oranla oldukça fazla olan ipliksi yapılar olarak tanımlanmaktadır [45; 46]. Lif çapının mikrometrelerden nanometre düzeyine düşürülmesiyle birlikte geniş yüzey alanına sahip, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri gelişmiş nanolifler elde edilmektedir. Oldukça küçük boyutlardaki lif çapları sebebiyle yüzeylerinde daha az yapısal kusur taşıyan nanolifler, konvansiyonel liflere göre çok daha iyi mekanik performans sergilemektedirler. Özellikle sahip oldukları küçük boyutlar nanoliflerin yüzey alanı/hacim oranlarını artırarak spesifik yüzey alanlarının genişlemesine sebep olmakta ve genişleyen bu yüzey alanları nanoliflere fonksiyonel gruplar, iyonlar ve çeşitli nano seviyedeki partiküller ile bağlanma yeteneği kazandırmaktadır [47]. Yine sahip oldukları küçük çaplarından dolayı yüksek biyo-aktivite, elektro-aktivite ve iletkenlik göstermektedirler [48].



**Şekil 1.10** : Nanoliflerin kullanım alanları [49; 50].

Yüksek moleküler oryantasyona sahip nanolifler, son yıllarda dikkat çekici mikro ve nano yapısal özellikleri nedeniyle mevcut teknolojiyi geliştirme ve farklı alanlarda kullanılma potansiyeline sahip malzemelerdir [51]. Nanoliflerin geniş yüzey alanları, yüksek poroziteli yapıları, modifiye edilebilir olmaları, mekanik olarak dayanıklı

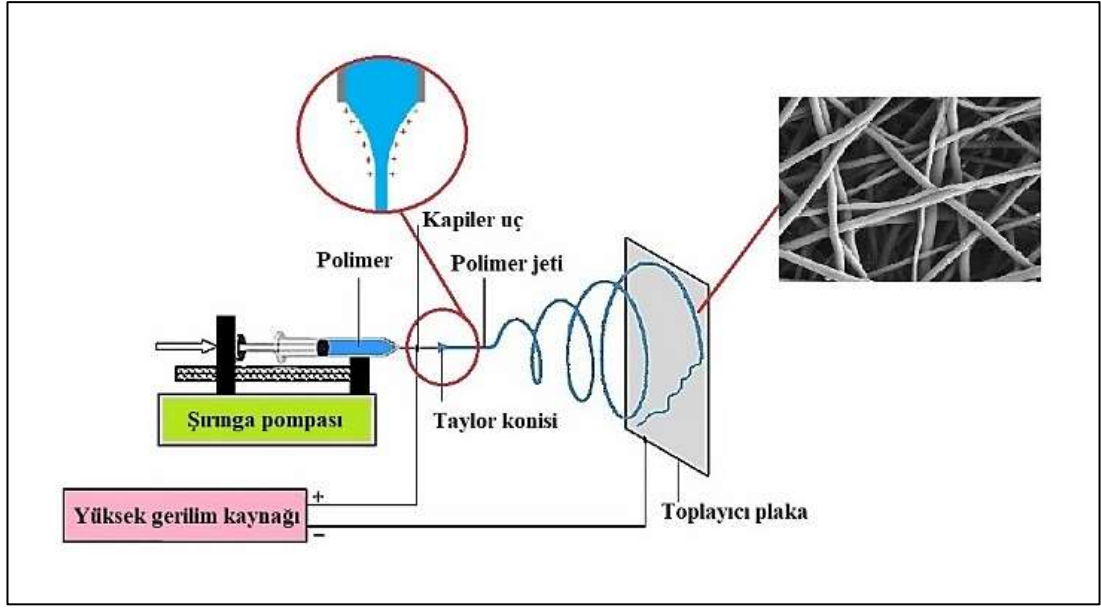
ancak esnek bir yapıya sahip olmaları kullanım alanlarının artmasına neden olmaktadır [51; 52]. Şekil 1.9' da nanoliflerin kullanıldığı alanlarla ilgili örnekler gösterilmekte olup özellikle yara örtülerinde, filtrasyon sistemlerinde ve pillerin ana bileşeni olan elektrotların yapımında nanolifler sıklıkla tercih edilmektedir. Polimerik malzemeler kullanılarak üretilen nanoliflerin üretim teknolojisi mikro lif üretiminden oldukça farklı olup, son yıllarda nanomalzemelerin önem kazanmasıyla birlikte oldukça hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Çekme, kalıp sentezi, kendiliğinden birleşme, faz ayrımı ve elektroğirme yöntemleriyle üretilen nanoliflerin en cazip üretim metodu sağladığı birçok avantaj sebebiyle elektroğirme yöntemidir [53].

### 1.5 Elektroğirme Yöntemi

Elektroğirme, elektrostatik kuvvetler yardımıyla polimer çözeltisinden ya da polimer eriyiğinden boyutları nanometre ile mikrometre seviyesinde değişkenlik gösteren liflerin elde edilmesini sağlayan çok yönlü ve kolay bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [54]. 16. yüzyılın başlarında İngiliz fizikçi William Gilbert'in elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini incelerken temelini attığı elektroğirme tekniği, endüstriyel anlamda ilk kez 1934 yılında Anton Formhals tarafından patentlenmiş olup geçen yıllar içerisinde de birçok bilim insanı elektroğirme tekniğinin gelişimine katkıda bulunmuştur [55]. Özellikle Geoffrey Ingram Taylor'ın elektriksel alan içerisindeki sıvı damlacıklarının oluşturduğu koni şeklinin matematiksel modellemesi hakkında yaptığı çalışmalar ile elektroğirme teorisinin anlaşılmasına önemli katkılarda bulunmuştur.

Elektroğirme yöntemi için gerekli deney düzeneği Şekil 1.10'da görüldüğü gibi temel olarak üç ana parçadan oluşmaktadır:

- i. Pozitif veya negatif polaritede yüksek voltaj sağlayan bir gerilim kaynağı,
- ii. Polimer çözeltinin/eriyiğinin yerleştirildiği bir şırınga, polimerin elektriksel alana maruz kalacağı iletken kapiler bir uç ve polimeri kapiler uca besleyecek şırınga pompasından oluşan bir besleme ünitesi,
- iii. Liflerin biriktirileceği iletken ve topraklanmış bir metal toplayıcı plaka.



**Şekil 1.11** : Basit bir elektroğirme düzeneği [56].

Elektroğirme sisteminin işleyişi kısaca şu şekilde özetlenebilir: Eriyik veya çözülmüş halde bulunan polimer, besleme ünitesine yerleştirilir. Yüksek gerilim kaynağı aracılığıyla kapiler uç ile toplayıcı plaka arasında bir elektriksel alan oluşturulur ve yüklü polimer çözeltisinin/eriğiğinin toplayıcıya doğru yönelmesi sağlanır. Bu sırada besleme ünitesindeki kapiler uçta asılı şekilde duran polimer damlası, kritik bir voltaj değerine ulaşıncaya kadar yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetler neticesinde küresel bir formda bulunur. Ancak uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığında, çözelti üzerindeki elektrostatik kuvvetler ve yüzey gerilimi kuvvetleri birbirine eşitlenerek Taylor konisini oluşturur. Ulaşılan kritik gerilim değeri aşıldığında ise koni ucundaki yüklerin uyguladığı itme kuvvetleri polimer çözeltisinin/eriğiğinin viskoelastik ve yüzey gerilim kuvvetlerini yenerek Taylor konisinin ucunda ince bir polimer jeti meydana getirir. Taylor konisinin ucundan ayrılıp toplayıcı yüzeye doğru ilerleyen polimer jeti, bu hareket sırasında uzayıp incelerek önce kararlı ve doğrusal daha sonra ise kararsız ve helezonik bir yol izleyerek toplayıcı plaka üzerine ulaşır. Toplayıcı levha üzerine ulaştığında çözücüsünü kaybeden polimer, yüzeyde sürekli ve gelişigüzel şekilde dağılmış bir nanolif yüzeyi oluşturur [55; 57].

Elektroğirme yöntemi diğer nanolif üretim teknikleri ile karşılaştırıldığında; birçok polimer ile çalışma imkânı vermesi, birkaç nanometreden mikrometreye kadar değişen boyutlarda mekanik olarak dayanıklı ve esnek lif elde edilmesine olanak sağlaması, sistem kurulumunun kolay ve ucuz olması tekstil endüstrisinden doku mühendisliğine

kadar birçok alanda uygulanabilirliğini arttıran avantajların başında gelmektedir. Ancak elektroğirme tekniği, sahip olduğu birçok avantajın yanı sıra dezavantajlara da olan bir tekniktir. Özellikle sistemin kullanım kolaylığı sağlamasına rağmen stabil olmayan jet oluşumu ve birçok parametrenin lif boyutu ile yapısını önemli ölçüde etkilemesi elektroğirme yönteminin en önemli dezavantajları olarak kabul edilmektedir [53; 58]. Tablo 1.1’de elektroğirme ve diğer nanolif üretim tekniklerinin avantajlı ve dezavantajlı yönleri kısaca özetlenmektedir.

**Tablo 1.1 :** Elektroğirme yönteminin diğer nanolif üretim yöntemleri ile karşılaştırılması [59].

<b>Nanolif üretim yöntemleri</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
<b>Elektroğirme</b>	Kullanım kolaylığı	Lif yapılarının merkezinde düşük hücrel infiltrasyon
	Ekonomik	İki boyutlu gözenek ya da yapı oluşumu
	Lif çapını, morfolojisini ve oryantasyonunu kontrol edebilme	Genellikle zehirli çözücü kullanımı
	Geniş malzeme seçeneği	
<b>Çekme</b>	Basit işlem	Verim düşüklüğü
	Geniş malzeme seçeneği	Tutarsız lif çapı oluşumu
<b>Kalıp sentezi</b>	Lif çapı ve uzunluk kontrolü	Malzemede kayıp
	Malzeme seçeneğinin geniş olması	Lif boyutları ve diziliminde sınırlama
<b>Kendiliğinden birleşme</b>	Lif oluşumu sırasında hücrelerin birbiriyle kolay kaynaşması	Lif yönelimi ve dizilimi hakkında kontrolsüzlük
	3-boyutlu gözenek oluşumu	Sınırlı aralıkta lif çapı ve boyu
	Vücut içi aktarıma uygun	Karmaşık süreç
<b>Faz ayrımı</b>	Üç boyutlu gözenek oluşumu	Lif diziliminde kontrolsüzlük Karmaşık süreç

### 1.5.1 Elektroğirme sürecine etki eden parametreler

Akışkanlar mekaniği, polimer kimyası, temel fizik ve elektrik gibi birçok bilim dalını birleştiren multidisipliner çalışma prensibine sahip olan elektroğirme tekniğinde, sürece etki eden birçok parametre bulunması sistemin kontrol edilebilirliğini oldukça güçleştirmektedir [60]. Ancak Tablo 1.2’de sınıflandırılan parametrelerin lif morfolojisi üzerine etkilerinin iyi anlaşılması ve optimize edilmesi sayesinde istenilen morfolojiye sahip düzgün nanolifler elde etmek mümkündür.

**Tablo 1.2 :** Elektroğirme sürecine etki eden parametreler [61].

<b>Çözelti parametreleri</b>	<b>Proses parametreleri</b>	<b>Çevresel parametreler</b>
Çözelti viskozitesi	Uygulanan gerilim	Sıcaklık
Polimerin moleküler ağırlığı	İğne ile toplayıcı arası uzaklık	Nem
Çözelti sıcaklığı	Çözelti akış hızı	Basınç
Çözeltinin yüzey gerilimi	Toplayıcı geometrisi	
Çözücünün dielektrik sabiti		
Çözelti iletkenliği		

#### 1.5.1.1 Çözelti parametreleri

Elektroğirme sürecini ve elde edilen nanoliflerin yüzey morfolojilerini doğrudan etkileyen parametrelerin başında, polimer çözeltisinin sahip olduğu özellikler gelmektedir. Lif morfolojisini etkileyen en önemli çözelti parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri kısaca Tablo 1.3’te özetlenmektedir.

**Tablo 1.3 :** Çözelti parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63].

<b>Çözelti parametreleri</b>	<b>Lif morfolojisine etkileri</b>
Polimerin Moleküler Ağırlığı ↑	Boncuk ve damlacık miktarı ↓
Çözelti Viskozitesi ↑	Çap ↑ Daha önceki boncuklar kaybolur.
Çözelti İletkenliği ↑	Çap ↓ (Çap değerlerinde geniş bir dağılım olur.)
Çözeltinin Yüzey Gerilimi ↑	Boncuk ve damlacık miktarı ↑ Polimer jetinde kararsızlık
Çözücü Uçuculuğu ↑	Lif yüzeylerinde mikro dokular oluşur.

Çözelti hazırlanırken kullanılan polimerin molekül ağırlığı; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve elektriksel özellikleri nanoliflerin yüzeyinde oluşabilecek olan boncuklanmanın önlenmesinde ve lif çaplarının kontrol edilmesinde önemli bir etkiye sahiptir.

*a) Polimerin molekül ağırlığı*

Bir polimerin molekül ağırlığı ile zincir uzunlukları arasında doğrusal bir ilişki olup, polimerin molekül ağırlığının artması zincir uzunluklarının artması anlamına gelmektedir. Uzunluğu artan polimer zincirleri, birbirlerine çok daha kolay dolanarak zincir dolaşıklıklarının artmasına dolayısıyla zincirler arası etkileşimlerin artmasına sebep olmaktadır. Polimer zincirleri arasında meydana gelen bu dolaşıklıklar, elektroğirme yönteminde çözeltinin kapiler uçtan toplayıcı plakaya hareketi süresince, polimer jetin devamlılığını ve dağılmasını önlemektedir. Bu nedenle çok düşük molekül ağırlığına sahip polimerler lif oluşturmaya yatkın olmayıp, polimerin molekül ağırlığı arttıkça lif yüzeyindeki boncuklanmalarda azalmalar, lif çapında ise artışlar görülmektedir [64; 65].

*b) Çözelti viskozitesi*

Elektroğirme işleminde kullanılan çözelti viskozitesinin lif boyutları üzerine önemli etkileri olup, istenilen morfolojide nanolif oluşturabilmesi için viskozitenin optimize edilmesi gerekmektedir.

Çözelti viskozitesinin çok düşük olduğu durumlarda zincir dolaşıklıklarının yetersiz düzeyde kalması, polimer jetinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın gelerek sürekli jet oluşumuna engel olmakta ve oluşan lif yüzeylerinde ise boncuklu yapının daha sık görülmesine sebep olmaktadır. Çözelti viskozitesinin arttırılmasıyla da polimer jetin sürekliliği sağlanarak boncuklu yapı oluşumunun önüne geçilmektedir [66]. Ayrıca çözelti viskozitesindeki bu artış, jetin whipping kararsızlığını önleyerek alacağı yolun kısılmasına böylece çözeltinin daha az uzayarak lif çaplarının artmasına neden olmaktadır [53]. Çözelti viskozitesinin çok yüksek olduğu durumlarda ise damlacık üzerindeki elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini yenemeyerek polimer jetin oluşumunu ve iğne ucunda oluşan damlanın pompalanmasını güçleştirmektedir. Bu süreçte toplayıcıya ulaşamayan damla, çözücüsünü kaybederek kapiler uçta kurumalara ve tıkanmalara yol açmaktadır [66].

#### *c) Çözelti iletkenliği*

Çözelti iletkenliği, çözeltinin elektrik akımını taşıma kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır ve bir polimerik çözeltinin, elektroğirme yönteminde kullanılabilmesi için belli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir. Eğer polimer çözeltisi yeterli iletkenliğe sahip değilse, bir miktar tuz veya polielektrolit eklenerek çözeltinin iletkenliği yükseltilerek elektroğirme yönteminde kullanılabilmesi sağlanmakta ve yük taşıma kapasitesi artan polimer jeli elektriksel alan içerisinde daha büyük gerilme kuvvetlerine maruz kalarak lif çapının küçülmesine neden olmaktadır [63]. Ancak iletkenlik çok yüksek değerlere ulaşırsa, polimer jeli toplayıcı plakaya ulaştığı mesafe içerisinde büyük bükülme kararsızlığına girerek yapıda büyük çap değişimlerine yol açabilmektedir [67].

#### *d) Çözeltinin yüzey gerilimi*

Yüzey gerilimi, sıvının birim kütledeki yüzey alanının azalmasına sebep olan ve elektroğirme işlemini zorlaştıran önemli bir faktör olup aynı zamanda çözeltideki çözücü moleküllerinin bir araya gelerek küresel bir form alma eğilimini arttırmaktadır. Elektroğirmenin başlayabilmesi için polimerik çözelti üzerinde oluşan elektriksel yüklerin, çözeltinin yüzey gerilimini aşması gerekmektedir. Ancak yüksek yüzey gerilimine sahip polimer çözeltisi içerisindeki çözücü moleküllerinin de oranının yüksek olması, lif yüzeylerinde boncuklanmalara ve polimer jetinde kararsızlıklara yol açmaktadır [66].

#### *e) Çözücü uçuculuğu*

Çözücü seçimi, lif porozitesi ve lif oluşumu üzerinde oldukça kritik bir öneme sahip olup iğne ile toplayıcı arasında yeterli miktarda çözücünün buharlaşabilmesi sağlanmalıdır. Katı polimer lifleri toplayıcıya ulaşmadan önce, polimer jeli toplayıcıya doğru hareket ederken faz ayrılması meydana gelmekte ve bu süreç çözücünün uçuculuğundan oldukça etkilenmektedir [58]. Yüksek uçuculuğa sahip çözücülerden elde edilen liflerin yüzeyinde gözeneklerin oluştuğu ve bu oluşan gözeneklerin, liflerin yüzey alanı / hacim oranlarını artırdığı görülmektedir [63; 68].

### **1.5.1.2 Proses parametreleri**

Lif yapısını ve morfolojisini etkileyen çözelti parametrelerinden sonra bu sürece etki eden bir diğer önemli parametre, proses şartlarıdır. Tablo 1.4'te elektroğirme

prosesinin kendisinden gelen ve optimize edilmesi gereken belli başlı proses parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri görülmektedir.

**Tablo 1.4 :** Proses parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63].

Proses parametreleri	Lif morfolojisine etkileri
Uygulanan gerilim ↑	Önce çap ↓ sonra ↑
Çözelti besleme hızı ↑	Çap ↑
Toplayıcı ile kapiler uç arası uzaklık ↑	Çap ↓

*a) Uygulanan gerilim*

Elektroegirme işleminde çözeltiye uygulanan voltaj oldukça önemli bir parametre olup sadece belirli bir eşik değerin üzerine çıkıldığında lif oluşumu gözlenmektedir. Taylor konisinin oluşması ve sıvının yüzey gerilimine baskın gelip jet oluşturabilmesi için kritik gerilim değerinin 6 kV olduğu, bu voltaj değerinin altında polimer damlasının Taylor konisi formunu alamadığı ve nanoliflerin oluşturulamadığı görülmektedir [45]. Genellikle minimum voltaj değerlerinde çapları daha büyük, yüzeyleri boncuklu nanoliflerin elde edildiği ve gerilimin artırılmasıyla birlikte polimer çözeltisini etkileyen elektriksel kuvvetlerin artışına bağlı olarak polimer jetinin uzayıp incelerek lif çaplarında düşüşler yaşanmasına neden olduğu ifade edilmektedir [45]. Ancak gerilimdeki bu artış, liflere belli bir noktaya kadar incelmeye sağlamakta olup optimum voltaj değerinin üzerinde çıkılması liflerin tekrar kalınlaşmasına yol açmaktadır [63]. Optimum voltaj değerinin üzerinde, polimer jeti kararsızlaşarak birden fazla jet oluşturur ve oluşan polimer jetin hızını arttırması, jet üzerindeki yüklerin birbirini iterek radyal bir tork oluşturmasını geciktirmektedir. Yaşanan bu gecikme whipping kararsızlığının geç başlamasına, jetin havada uzayıp incelmek için yeterli zaman ve yol bulamamasına dolayısıyla lif çaplarında artışa ve yüzeylerde boncuklanmalara sebep olmaktadır [69].

*b) Akış hızı*

Polimer çözeltisinin toplayıcıya gönderilme hızı, lif çapını ve morfolojisini etkileyen bir diğer önemli parametre olup kararlı bir Taylor konisi oluşturabilmek için uygun bir akış hızı gerekmektedir. Akış hızının gereğinden düşük olması, kapiler uçta elektriksel kuvvetlerden tarafından çekilen polimerik çözeltinin, aynı hızla kapiler uca beslenememesi sonucunda kesikli bir Taylor konisinin oluşmasına yol açmaktadır



[63]. Besleme hızının artırılmasıyla birlikte iğne ucunda oluşan damla kütlesinin artışına bağlı olarak lif çaplarında kalınlaşmalar görülmekte ve akış hızı kritik değerin üzerine çıktığında iğne ucundan çekilen çözelti miktarının fazla olması, çözücünün buharlaşması için ihtiyaç duyulan zamanı artırarak jetin kuruma zamanının yetersiz kalmasına dolayısıyla lif yüzeylerinde boncuklanmalara neden olmaktadır [70]. Toplayıcıya vardığında halen çözücüsünden kurtulamayan nanoliflerin, toplayıcı plaka üzerinde kururken birbirlerine temas ettikleri noktalarda kaynaşmalar ve yapışmaların meydana geldiği, oluşturulan elektriksel alanın da etkisiyle lifin yapısında yassılaşıma olduğu ve lifin şerit benzeri bir görünüm aldığı görülmektedir [62].

*c) İğne ile toplayıcı arası uzaklık*

Elektroeğirme sürecinde elektriksel alan kuvvetini ve polimer jetin hareket süresini etkileyen bir diğer kritik parametre, iğne ile toplayıcı arası uzaklık olup lif çapının ve morfolojisinin kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Polimer jeti, whipping kararsızlık bölgesine girdikten sonra toplayıcıya ulaşana kadar çözücüsünün tamamen buharlaşıp kuruması için minimum bir toplayıcı-uç uzaklığına gerek duymakta ve mesafenin gerekenden daha kısa veya uzun olması durumunda, lif yüzeylerinde boncuklanmalar gözlemlenmektedir [69; 71; 72].

İğne ucuyla toplayıcı plaka arasındaki mesafenin azalması, artan elektriksel alan kuvveti ile birlikte jetin toplayıcıya doğru ivmelenmesini hızlandırarak polimer jetin hareket mesafesini kısaltmakta ve çözücünün buharlaşabilmesi için yeterli zamanı sağlayamamaktadır. Böylece, toplayıcı plaka üzerinde biriken liflerde yapışmaya ve lif yüzeylerinde boncuk oluşumuna neden olmaktadır [66]. İğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki uzaklık arttırıldıkça lif çaplarında azalmalar yaşanmakta ve mesafenin maksimum seviyelere çıkmasıyla birlikte lif oluşumu için gerekli elektrostatik kuvvetlerin yetersiz kaldığı görülmektedir [73].

### **1.5.1.3 Çevresel parametreler**

Elektroeğirme işleminin gerçekleştiği çevre şartları, lif morfolojisini belirleyen yan parametreler olup üzerinde çok fazla araştırmanın yapılmadığı bir konudur. Tablo 1.5'te çevresel parametrelerin lif morfolojisi üzerine etkileri kısaca özetlenmektedir.

**Tablo 1.5 :** Çevresel parametrelerin lif morfolojisi üzerine etkileri [62; 63].

<b>Çevresel parametreler</b>	<b>Lif morfolojisine etkileri</b>
Bağıl nem ↑	Lif yüzeyinde dairesel gözenekler oluşur.
Sıcaklık ↑	Lif çapı ↓

*a) Bağıl nem*

Elektroegirme süresince ortamda bulunan nem, polimer çözeltisini etkileyerek lif morfolojisinin belirlenmesine katkıda bulunmakta ve yüksek nem oranı, nanolifler üzerinde su moleküllerinin birikmesine neden olarak gözenekli yapıda lif oluşumuna yol açmaktadır. Artan nem, polimer jetin uzamasını azaltan elektriksel alan kuvvetini arttırarak elektrostatik kuvvetlerin polimer jeti üzerindeki hareketini kısıtlar ve lif çaplarında artışa neden olmaktadır [74]. Ayrıca ortam nemi, nanolifler üzerinden çözücünün uzaklaşma hızını da yavaşlatırken nemsiz ortamlar, buharlaşma hızını yükseltmektedir [66].

*b) Sıcaklık*

Ortam sıcaklığı, polimer çözeltisinin reolojik özelliklerini değiştireceği için lif çapının değişiminde de oldukça etkili olmaktadır. Özellikle sıcaklığın artmasıyla birlikte çözelti viskozitesi ve yüzey geriliminde yaşanan düşüşler, polimer jetinin uzamasını kolaylaştırarak daha ince lifler elde edilmesini sağlamakta olup eş dağılımlı liflerin elde edilmesine olanak tanımaktadır [75].

## **2. MATERYAL METOT**

Bu tez kapsamında, elektroğirme yöntemi kullanılarak HST katkılı nanolifler üretildi. Üretimin iki aşamada gerçekleştiği bu çalışmada, öncelikle katkısız nanoliflerin üretimi ve sistem parametrelerinin optimizasyonu tamamlandı. Çalışmanın ikinci aşamasında ise HST katkılı nanolifler üretilerek elde edilen nanoliflerin kimyasal, morfolojik ve fizikokimyasal özellikleri incelendi.

### **2.1 Materyal**

Bu çalışmada nanolif üretmek için, Lubrizol firmasına ait % 46 oranında biyolojik kökene sahip Pearlthane ECO D12T85 ürün kodlu BioTPU kullanıldı. Elektroğirme işleminde kullanılacak olan BioTPU çözeltilerini hazırlamak için, Sigma-Aldrich firması tarafından üretilen ve % 99 saflık derecesine sahip dimetilformamid (DMF) organik çözücüsü tercih edildi. Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen liflerin yapısına eklenen ve ortalama tanecik boyutu 7 mikron olan HST kili, Eczacıbaşı Esan firmasından temin edildi.

### **2.2 Metot**

Bu çalışmada öncelikle uygun morfolojide nanolif elde etmek için, aynı çözücü kullanılarak farklı polimer konsantrasyonlarında saf BioTPU çözeltileri hazırlandı ve elektroğirme sisteminin proses parametreleri sistematik olarak değiştirilerek katkısız nanolifler üretildi. Üretilen nanoliflerin SEM'de incelenmesinin ardından uygun polimer konsantrasyonuna ve sistem parametresine karar verildi. Daha sonra farklı kil oranlarına sahip BioTPU/HST çözeltileri hazırlanarak nanolifler üretildi.

Bu çalışmadaki bütün nanolifler, Inovenso firmasına ait yatay iğneli NE100 model elektroğirme cihazı kullanılarak üretildi. Kapiler uç olarak iç çapı 0,8 mm olan iğne ucu ve besleme ünitesi olarak 1,2 mm iç çapa sahip 10 mm'lik plastik şırınga kullanıldı. Nanolifler, 10x30 cm boyutlarındaki sabit konumlu dikdörtgen plaka

üzerine biriktirildi ve her elektroğirme denemesinde, nanoliflerin plaka üzerinden daha kolay alınıp karakterize edilebilmesi için plaka, alüminyum folyo ile kaplandı.

### **2.2.1 BioTPU çözeltilerinin hazırlanması**

Sistem optimizasyonuna, en önemli çözeltiler parametrelerinden biri olan konsantrasyon değişimi ile başlanarak uygun morfolojide nanoliflerin üretilebilmesi için ağırlıkça % 5, 7,5, 10, 12,5 ve 15 oranında polimer içeren, beş farklı konsantrasyonda katkısız BioTPU çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan her bir çözeltili, homojen bir çözünme sağlamak için yaklaşık 40 °C'de 300 rpm hıza sahip manyetik karıştırıcı üzerinde 6 saat boyunca karıştırıldı.

### **2.2.2 BioTPU nanolif üretimi**

Yapılan ön denemeler ve literatür taramaları sonucunda, lif çekiminde her bir çözeltili için başlangıç parametresi olarak akış hızı 1 ml/sa, gerilim 15 kV ve iğne ucu ile toplayıcı arası uzaklık 17 cm olarak belirlendi. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bütün çözeltilerle oda sıcaklığında, en az altı saat çalışılarak nanoliflerin üretimi gerçekleştirildi. Başlangıç parametresi baz alınarak, lif morfolojisini etkileyen polimer konsantrasyonu, çözeltili akış hızı, gerilim ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklık sistematik olarak değiştirilerek elektroğirme sistemi optimize edildi. Farklı konsantrasyonlardaki BioTPU çözeltilerine ait optimizasyon parametreleri Tablo 2.1'de görülmektedir.

Liflerin morfolojik yapılarını görüntülemek için farklı proses şartlarında üretilen bütün lifler SEM ile incelendi. % 12,5 polimer konsantrasyonuna sahip çözeltilerin iğne ucu ve plaka arası uzaklığın 20 cm, akış hızınının 1 ml/sa, ve uygulanan gerilimin 15 kV olduğu proses şartlarında düzgün bir lif yapısı oluşturduğu görüldü ve böylece çalışmanın ikinci aşamasında içerisine HST eklenecek polimer çözeltilisi konsantrasyonunun % 12,5, proses şartlarınının 20 cm, 1 ml/sa, 15 kV olması gerektiğine karar verildi.

**Tablo 2.1 : BioTPU lif üretiminde uygulanan optimizasyon parametreleri.**

Konsantrasyon (% wt)	Akış Hızı (ml/sa)	Voltaj (kV)	Uzaklık (cm)
5,0	1,0	15	17
	1,25	15	17
	1,50	15	17
	1,0	18	17
	1,0	21	17
	1,0	15	14
	1,0	15	20
7,5	1,0	15	17
	1,25	15	17
	1,50	15	17
	1,0	18	17
	1,0	21	17
	1,0	15	14
	1,0	15	20
10,0	1,0	15	17
	1,25	15	17
	1,50	15	17
	1,0	18	17
	1,0	21	17
	1,0	15	14
	1,0	15	20
12,5	1,0	15	17
	1,25	15	17
	1,50	15	17
	1,0	18	17
	1,0	21	17
	1,0	15	14
	1,0	15	20
15,0	1,0	15	17
	1,25	15	17
	1,50	15	17
	1,0	18	17
	1,0	21	17
	1,0	15	14
	1,0	15	20

### 2.2.3 BioTPU/HST çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmanın ikinci aşamasına geçildiğinde, % 12,5 BioTPU konsantrasyonuna sahip temel çözelti içerisine eklenecek olan HST'ler öncelikle 80 °C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra kurutulan HST'ler, temel çözelti içerisindeki katı madde miktarı baz alınarak çözeltiye ağırlıkça % 0,1, 0,3, 0,7, 1 olmak üzere dört farklı

oranda eklendi. Hazırlanan her bir çözelti, homojen karışımı sağlamak için 48 saat boyunca 300 rpm dönme hızına sahip 37 °C'lik manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve HST'lerin çözücü içerisinde dağılımını arttırmak amacıyla elektroğirme işlemi öncesi çözeltiler, vorteks karıştırıcıyla birkaç dakika daha karıştırılarak elektroğirmeye hazır hale getirildi.

#### 2.2.4 BioTPU/HST nanolif üretimi

Üretimin son aşamasında, optimum proses şartları kullanılarak elektroğirme için hazır hale getirilen HST katkılı çözeltilerden nanolif üretimi gerçekleştirildi. HST katkılı lif üretimine ait sistem parametreleri ve çözelti içerisindeki HST konsantrasyonları Tablo 2.2'de görülmektedir.

**Tablo 2.2 :** HST/BioTPU lif üretiminde kullanılan sistem parametreleri ve çözelti içerisindeki HST konsantrasyonu.

Halosit Konsantrasyonu (%wt)	Akış Hızı (ml/sa)	Voltaj (kV)	Uzaklık (cm)
0,1			
0,3			
0,7	1,0	15	20
1,0			

#### 2.3 Karakterizasyon Yöntemleri

% 12,5 polimer konsantrasyonuna sahip BioTPU çözeltisi ile farklı halosit konsantrasyonlarına sahip BioTPU/HST çözeltilerinin fizikokimyasal özelliklerini incelemek ve yapıya katılan HST'in lif morfolojisi üzerine etkilerini görmek için HST katkılı nanoliflerin üretiminden önce hazırlanan toplam beş çözeltiye iletkenlik, viskozite ve reoloji analizleri yapıldı. Üretim aşaması tamamlandıktan sonra elde edilen nanoliflerin morfolojik ve kimyasal yapılarını incelemek için de FTIR, temas açısı ve SEM analizleri gerçekleştirildi.

##### 2.3.1 Çözeltilerin fizikokimyasal karakterizasyonu

###### 2.3.1.1 İletkenlik ölçümü

% 12,5 polimer konsantrasyonuna sahip BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin elektriksel iletkenlik değerleri, WTW InoLab marka Multi 9310 model iletkenlik ölçer cihazı ile 25 °C sıcaklıkta ölçüldü.

### 2.3.1.2 Viskozite tayini

% 12,5 polimer konsantrasyonuna sahip BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin viskozite ölçümleri, 25 °C sıcaklıkta Thermo Scientific marka Haake Viscotester C model viskozimetre ile gerçekleştirildi ve ölçümler sırasında 30 rpm devir hızında çalışan L<sub>3</sub> tipi ölçüm ucu kullanıldı.

### 2.3.1.3 Reolojik testler

% 12,5 polimer konsantrasyonuna sahip BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin reoloji analizleri, TA Instruments marka Discovery HR-2 model rotasyonel reometre cihazında yapıldı. Analizler sırasında 20 mm çapında paralel plakalar kullanıldı ve plakalar arası açıklık 1 mm olarak ayarlandı. Her bir çözelti örneği için 25 °C sıcaklıkta uzama taraması, frekans taraması ve akış testleri gerçekleştirildi [76].

#### a) Uzama tarama testi

Çözeltilerin doğrusal viskoelastik bölgelerini belirlemek ve frekans taraması testi için doğrusal bölge içinde kalan uygun gerinim değerini saptamak için yapılan bu test, hazırlanan bütün çözeltiler için 1 Hz frekans değerinde ve %0,01–1000 gerinim aralığında gerçekleştirildi. Test süresince, sabit frekansta uygulanan artan gerinim değerlerine karşı çözeltilerin G' değerindeki değişimler kaydedildi.

#### b) Frekans tarama testi

Çözeltilerin viskoelastik özelliklerini belirlemek ve deformasyon hızlarını takip etmek için yapılan bu test, uzama tarama testinde belirlenen doğrusal viskoelastik bölge içinde kalan %0,4 gerinme değerinde, 0,1 Hz–100 Hz frekans aralığında gerçekleştirildi. Çözeltilerin G', G'' ve dinamik viskozite değerleri ölçüldü.

#### c) Akış testi

Dinamik viskozitenin farklı kayma hızlarındaki değişimini inceleyebilmek için yapılan bu test, 0,01–1000 s<sup>-1</sup> kayma hızı aralığında gerçekleştirildi ve ölçüm alınırken her noktada denge durumunun sağlanabilmesi için en fazla 120 saniye beklenildi.

## 2.3.2 Lif karakterizasyon yöntemleri

### 2.3.2.1 FTIR analizi

Halositin ve üretilen nanoliflerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için Thermo Scientific marka Nicolette IS5 model FTIR cihazı kullanıldı ve yapılan tüm analizler,

ATR modunda 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığının 16 kez taranmasıyla gerçekleştirildi [77].

### **2.3.2.2 Temas açısı analizi**

Üretilen liflerin su emme davranışlarını ve farklı konsantrasyonlarda yapıya eklenen haloysitin, lif hidrofilitesi üzerindeki değişimini incelemek için Biolin Scientific marka Attension Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Durağan damla (sessile drop) tekniği kullanılarak gerçekleştirilen ölçümler sırasında, oda sıcaklığında lif yüzeylerine yaklaşık 4  $\mu\text{l}$  distile su damlatıldı ve saniyede on fotoğraf alındı. Temas açısı, sıvı ile temas yüzeyi arasında çizilen bir ana çizgi ile Young-Laplace yöntemine göre belirlendi ve her bir numune için beş adet ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplandı [78].

### **2.3.2.3 SEM analizi**

Haloysitin lif yüzeyleri üzerindeki dağılımını, nanoliflerin çaplarını ve yüzey morfolojilerini görüntülemek için 5 kV'ta çalıştırılan Carl Zeiss marka 300VP model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Analizi yapılacak numuneleri iletken hale getirmek için Quorum marka Q150RES model kaplama cihazı kullanılarak lif yüzeyleri altın ile kaplandı. Ayrıca taramalı elektron mikroskobunun farklı bir modu olan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yöntemi ile liflerinin elemental analizleri yapıldı.

Elde edilen nanoliflerin ortalama çap değerleri ImageJ programı kullanılarak hesaplandı ve her bir numune için otuz farklı lif incelendi.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Çözeltilerin Fizikokimyasal Analiz Sonuçları

##### 3.1.1 .Çözeltilerin iletkenlik ve viskozite ölçümü sonuçları

Tablo 3.1’de, % 12,5 BioTPU konsantrasyonuna sahip BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerine ait iletkenlik ve viskozite ölçümleri verilmektedir.

Ölçülen en yüksek iletkenlik değeri, 1,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ile % 12,5 BioTPU çözeltisine ait olup çözelti içerisinde haloysitin eklenmesiyle birlikte elektriksel iletkenlikte düşüşlerin yaşandığı ve çözelti içerisindeki haloysit oranının % 0,1’den % 1’e artırılması sonucunda elektrik iletkenliğinin 1,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ’den 1,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ’ye düştüğü görülmektedir. Haloysitin yalıtkan özelliğe sahip her bir silikat tabakası, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi engelleyerek polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olmaktadır [79; 80].

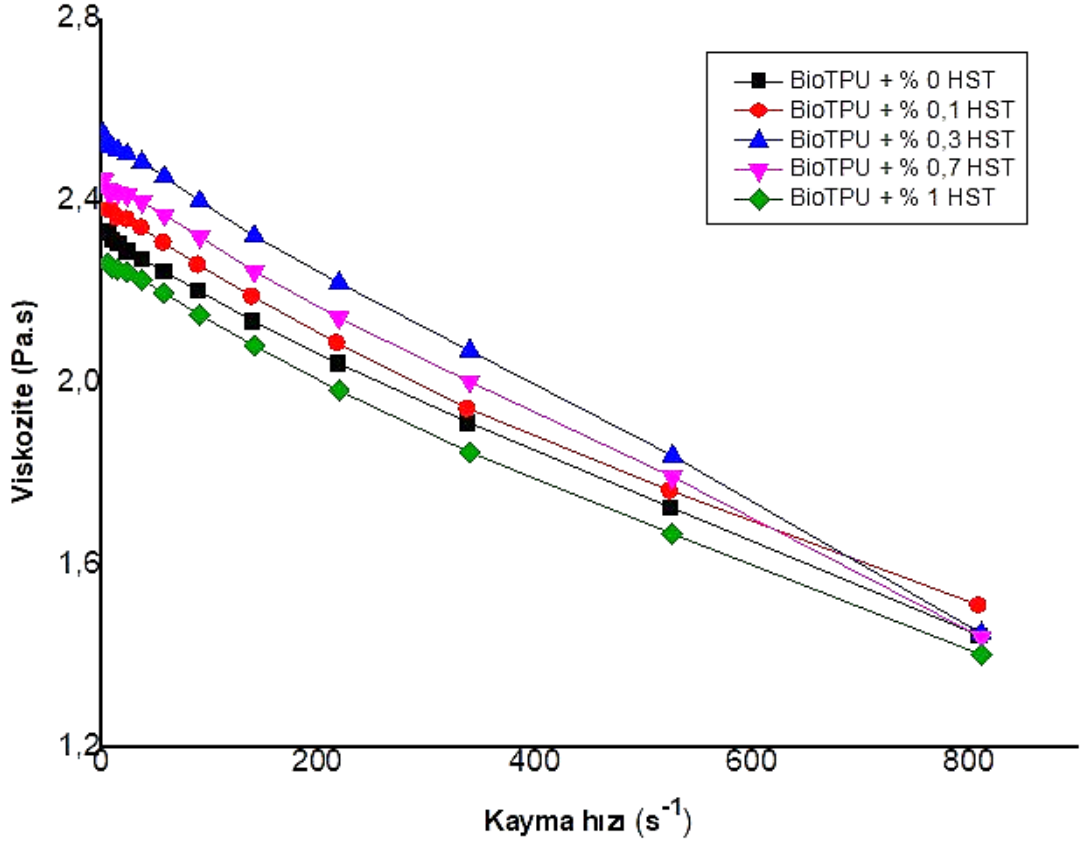
**Tablo 3.1 :** BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin iletkenlik ve viskozite değerleri.

Çözelti	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Viskozite (Pa.s)
BioTPU + % 0 HST	1,8	2,1
BioTPU + % 0,1 HST	1,7	2,2
BioTPU + % 0,3 HST	1,6	2,5
BioTPU + % 0,7 HST	1,5	2,7
BioTPU + % 1 HST	1,5	2,9

Çözeltilere ait viskozite değerleri incelendiğinde, haloysit içermeyen BioTPU çözeltisinin viskozite değeri 2,1 Pa.s ölçülürken en yüksek haloysit konsantrasyonuna sahip çözeltinin viskozite değerinin 2,9 Pa.s olduğu görülmektedir. Haloysitin beklenildiği üzere katkısız çözelti viskozitesini bir miktar arttırdığı ancak viskozite artışında ciddi farklar yaratmadığı sonucuna varılmaktadır [81].

### 3.1.2 Çözeltilerin reoloji analizi sonuçları

Reoloji, farklı kesme kuvvetleri ve deformasyon şartları altında malzemelerin akış davranışlarını inceleyen bilim dalıdır. Reolojik ölçümler sadece tek noktalı viskozite tayini ile sınırlı olmayıp, malzemenin yapısal deformasyon özelliklerinin belirlenmesinde osilasyon testleri de kritik önem taşımaktadır. Bu çalışmanın bir önceki aşamasında, viskozimetre cihazı kullanılarak sabit kayma hızında çözeltilerin dinamik viskozite değerleri belirlenmiş olup bu aşamada da reometre cihazı ile çözeltilerin artan kayma hızlarındaki viskozite değişimleri ölçülmüştür. Şekil 3.1’ de katkısız BioTPU çözeltisi ile haloysit katkılı BioTPU çözeltilerine ait kayma hızı–viskozite değişimi grafiği verilmektedir.



Şekil 3.1 : Katkısız BioTPU çözeltisi ile farklı konsantrasyonlarda HST içeren BioTPU çözeltilerine ait kayma hızı–viskozite değişimi grafiği.

Akış eğrileri incelendiğinde, katkısız BioTPU çözeltisi ile farklı haloysit konsantrasyonlarına sahip BioTPU çözeltilerinin kayma hızı arttıkça viskozitelerinin azaldığı ve çözeltilerin kayma incelmesine uğrayarak Newtonian olmayan akış sergilediği açıkça görülmektedir [76]. Yüksek kayma hızlarına çıkıldıkça viskoziteleri azalan akışkanlar psödoplastik olarak tanımlanmakta olup bu davranışın temelinde,

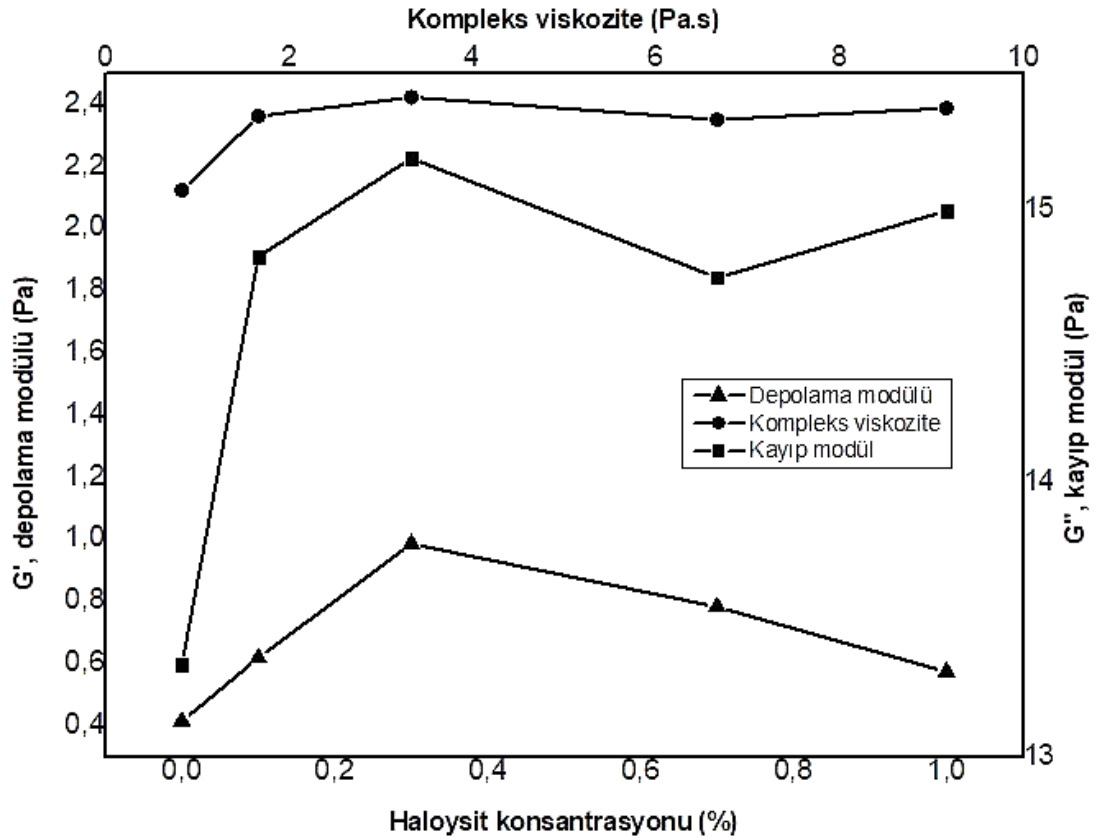
kayma geriliminin polimer zincirlerinin akış yönünde meydana getirdiği yönlenme etkisi ile zincirlerin birbirleri üzerinden kayma hareketlerinin kolaylaşması yatmaktadır [82].

Halosyt katkılı BioTPU çözeltileri ile katkısız BioTPU çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkları çok az olduğundan, elektroegirme öncesi hazırlanan çözeltilerin kayma viskoziteleri arasındaki farklar da çok belirgin değildir. Şekil 3.1’de verilen grafiğe göre, çözeltilerin kayma viskozitesi değerlerinin, halosyt konsantrasyonu artışına bağlı olarak doğrusal bir artış göstermediği ve yapıya eklenen halosytin belli bir konsantrasyondan sonra kayma viskozitesini düşürdüğü görülmektedir. Kayma hızının artmasıyla birlikte katkısız BioTPU çözeltisinin sıfır kayma viskozitesi değerinin 2,33 Pa.s’den 1,44 Pa.s’ye düştüğü tespit edilmiştir. Halosyt içeren çözeltiler arasında en yüksek sıfır kayma viskozite değerinin 2,54 Pa.s ile % 0,3 HST içeren BioTPU çözeltisine ait olduğu kayma hızının artmasıyla birlikte bu değer 1,45 Pa.s’ye düştüğü gözlemlenmektedir. Halosyt içeren çözeltiler arasında ölçülen en düşük sıfır kayma viskozite değerinin ise % 1 HST içeren BioTPU çözeltisine ait olduğu ve kayma hızının yüksek değerlere ulaşmasıyla birlikte bu değer 2,26 Pa.s’den 1,40 Pa.s’ye düştüğü görülmektedir.

Bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere psödoplastik özellik gösteren polimer çözeltilerinin, sıfır kayma viskozite değerlerinin % 0,3 HST konsantrasyonuna kadar arttığı ancak çözelti içerisindeki halosytin yüksek konsantrasyonları ulaşmasıyla birlikte sıfır kayma viskozite değerlerinde azalmaların yaşandığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.2’de verilen grafik eğrilerine göre halosyt içeren BioTPU çözeltilerinin sahip olduğu modül ve kompleks viskozite değerlerinin halosyt içermeyen BioTPU çözeltisine göre yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Katkısız BioTPU çözeltisi içerisinde halosyt eklenmesiyle birlikte G', G'' ve viskozite değerlerinin % 0,3 halosyt konsantrasyonuna kadar arttırdığı ancak bu noktadan sonra çözeltiye eklenen halosytin modül ve viskozite değerlerinde düşmelere sebep olduğu görülmektedir. En yüksek viskozite değeri 2,42 Pa.s ile % 0,3 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU çözeltisinde, en düşük viskozite değeri ise 2,12 Pa.s ile halosyt içermeyen BioTPU çözeltisinde ölçülmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, çözelti içerisindeki halosyt konsantrasyonunun artmasıyla birlikte halosytin yapısı gereği topaklanma eğiliminde artışın meydana geldiği, çözelti içerisinde homojen olarak dağılmayan, halosytin topaklanma yaptığı ve polimer zincirlerinin arasına girerek zincirler

arasındaki mesafenin açılmasına böylece polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak çözelti viskozitesini düşürdüğü öngörülmektedir [83].



Şekil 3.2 : Halloysit konsantrasyonuna bağlı olarak G', G'' ve viskozite değerlerinin değişimi.

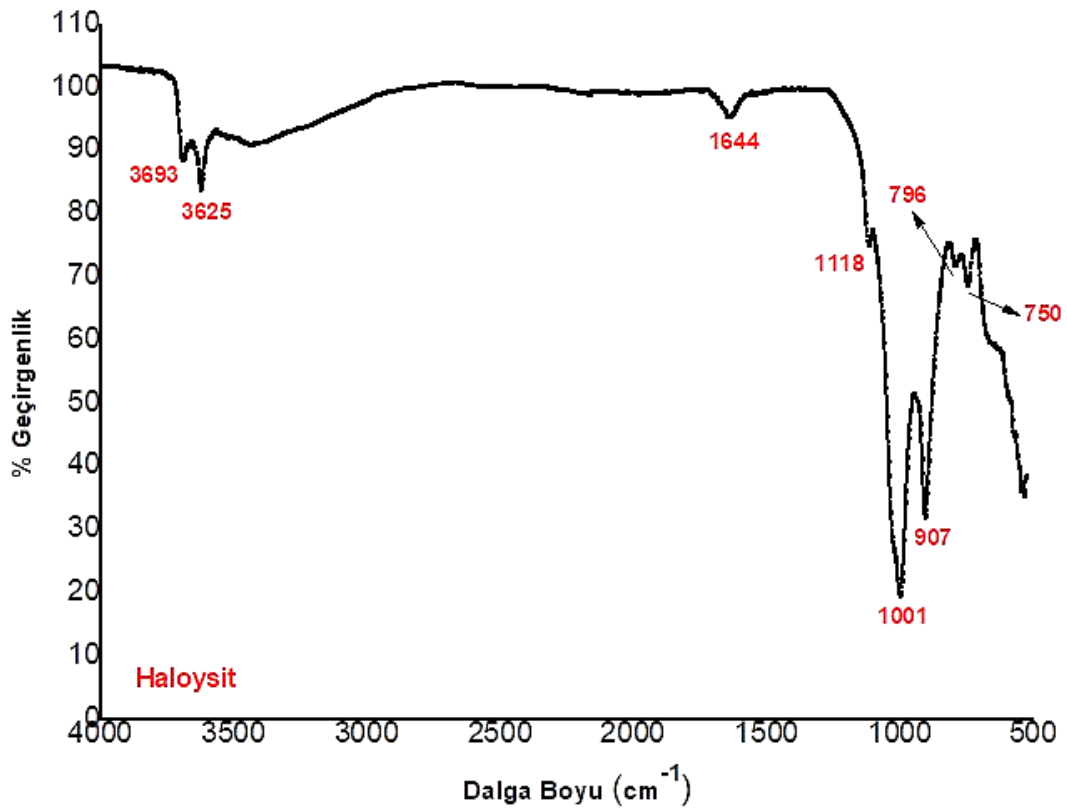
Çözeltilerin modül grafikleri incelendiğinde, halloysit katkılı bütün çözeltilerin G'' değerleri her zaman G' değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Depolama modülü eğrileri incelendiğinde, en yüksek G' modül değerinin 0,98 Pa ile % 0,3 HST konsantrasyonuna ait olduğu en düşük G' modül değerinin 0,41 Pa ile halloysit içermeyen BioTPU çözeltisine ait olduğu gözlemlenmektedir. Kayıp modül eğrileri incelendiğinde ise en yüksek G'' modül değerinin 15,19 Pa ile % 0,3 HST konsantrasyonuna ait olduğu en düşük G'' modül değerinin 13,34 Pa ile halloysit içermeyen BioTPU çözeltisine ait olduğu görülmektedir. Çözelti içerisine farklı konsantrasyonlarda halloysitin eklenmesiyle birlikte modül değerlerinde yaşanan bu artışlar, elektroçirme prosesi sırasında oluşan polimer jetin sürekliliğinin korunmasını önemli ölçüde etkilemektedir [76; 84].

## 3.2 Liflerin Karakterizasyon Analizlerinin Sonuçları

### 3.2.1 FTIR analizi sonuçları

FTIR, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki bağ titreşimlerinin ölçülmesine dayanan bir analiz olup bağların dalga boylarına karşılık ışığın geçirgenlik veya absorbans değerleri tespit edilmektedir. Bu çalışmada, elektroçirime yöntemi ile üretilen HST katkısız ve HST katkılı nanoliflerin absorbans sonuçları karşılaştırılmaktadır.

Şekil 3.3'te haloysit kiline ait FTIR sonuçları verilmektedir. Haloysitin FTIR spektrumu incelendiğinde  $3693\text{ cm}^{-1}$  ve  $3625\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında görülen Al–OH absorpsiyonuna ait pikler, haloysitin kristal örgüsündeki iç yüzey hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

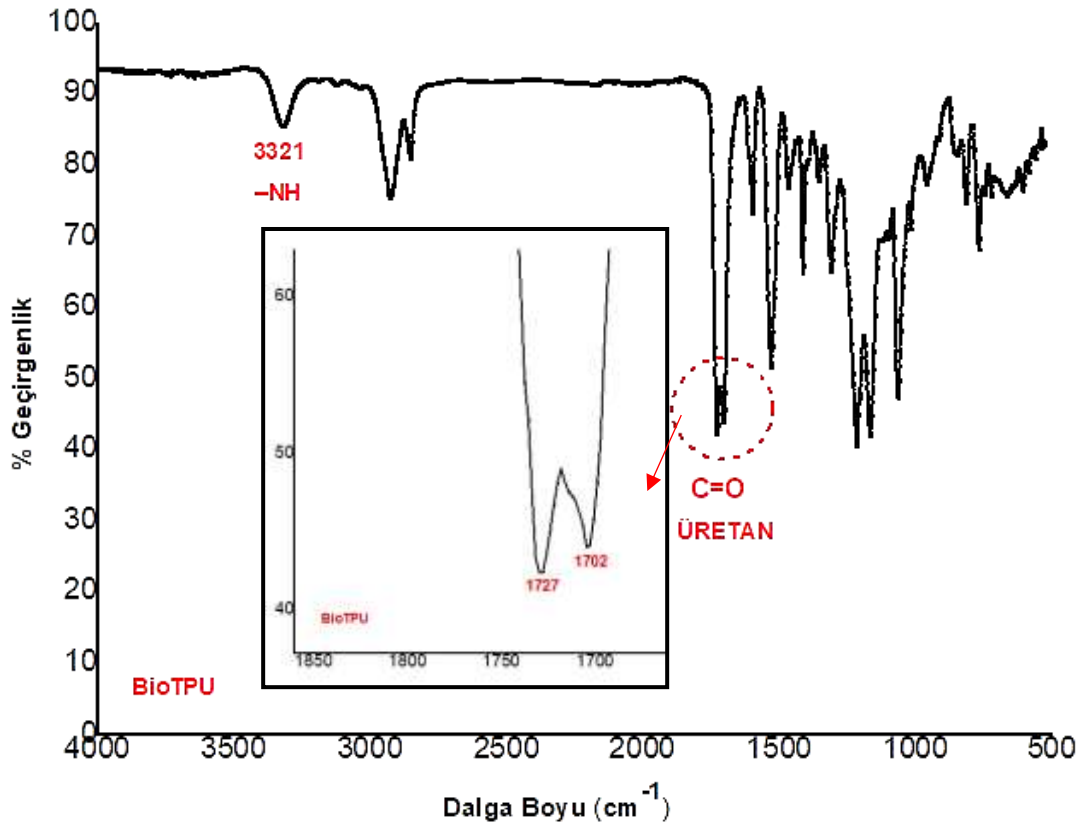


Şekil 3.3 : Haloysite ait FTIR spektrumu.

$1644\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik ise haloysitin tabakaları arasında bulunan su moleküllerine işaret etmektedir.  $1118\text{--}907\text{ cm}^{-1}$  bandında ise haloysitin karakteristik pikleri yer almaktadır.  $1118\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pik haloysitin zayıf Si-O titreşim bandını,  $1001$  ile  $907\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik ise haloysitin düzlem

içi Si–O–Si gerilmelerini temsil etmektedir. Al–O–Si deformasyonuna ait pikler ise 796 ve 750  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlemlenmektedir [85].

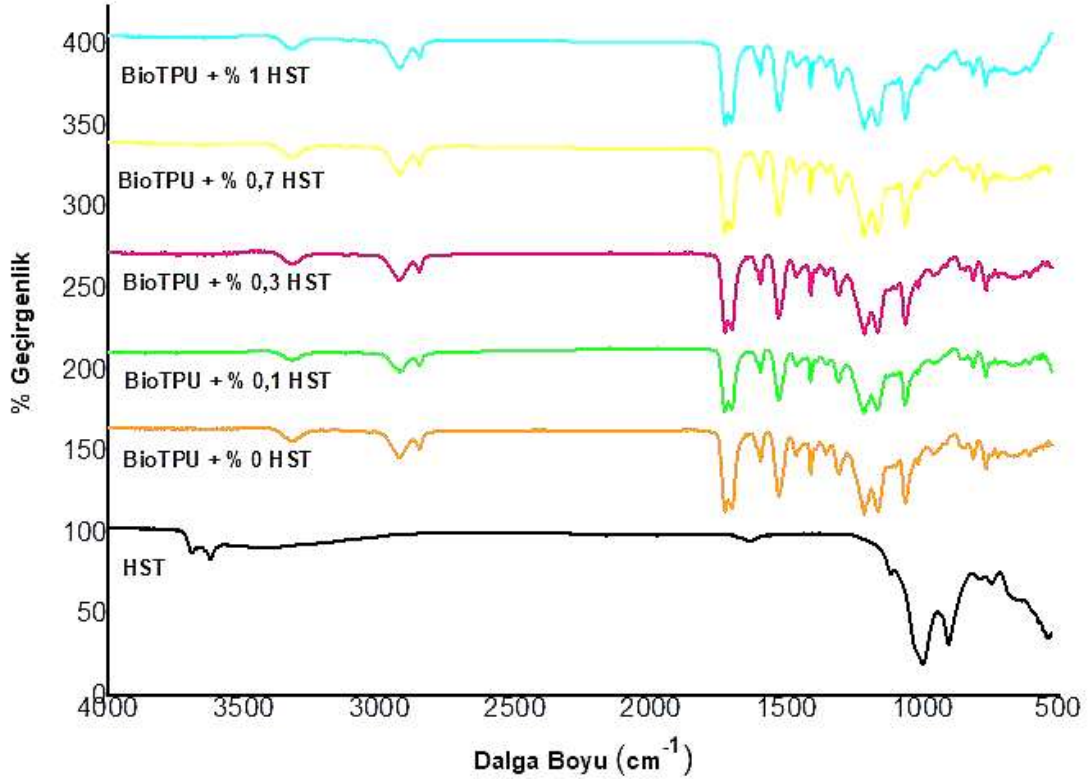
Şekil 3.4'te katkısız BioTPU nanolif yüzeyine ait FTIR spektrumu görülmektedir. 3321  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik –NH titreşimlerini temsil etmektedir. 1702  $\text{cm}^{-1}$  ve 1727  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında, TPU'nun en karakteristik piki olan ürean bağı oluşturarak karbonil gruplarına ait pikler görülmektedir. TPU için en önemli iki fonksiyonel grup olan ve TPU'nun sert segmentlerini oluşturan amin ve karbonil grupları birbirleriyle etkileşime girerek moleküller arası hidrojen bağlarını oluşturmaktadır. Buna göre, 1727  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pik hidrojen bağlanmasında yer almayan serbest karbonil grubunu temsil ederken 1702  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pik, hidrojen bağlarının oluşumunda yer alan karbonil grubunu temsil etmektedir [33].



Şekil 3.4 : BioTPU nanolifine ait FTIR spektrumu.

Şekil 3.5'te verilen BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde, haloysit spektrumunun 3693 ile 3625  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında tespit edilen ve haloysitin karakteristik pikleri olan –OH gerilme titreşimleri, HST katkı nanoliflerde zayıflayarak pik oluşturamamaktadır [86]. HST katkı nanoliflere ait

FTIR spektrumlarında yeni pik oluşumlarının görülmemesi ve mevcut piklerde kaymaların yaşanmaması, yapıya eklenen haloysitin polimerin moleküler yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.



Şekil 3.5 : HST, BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait FTIR spektrumları.

### 3.2.2 Temas açısı analiz sonuçları

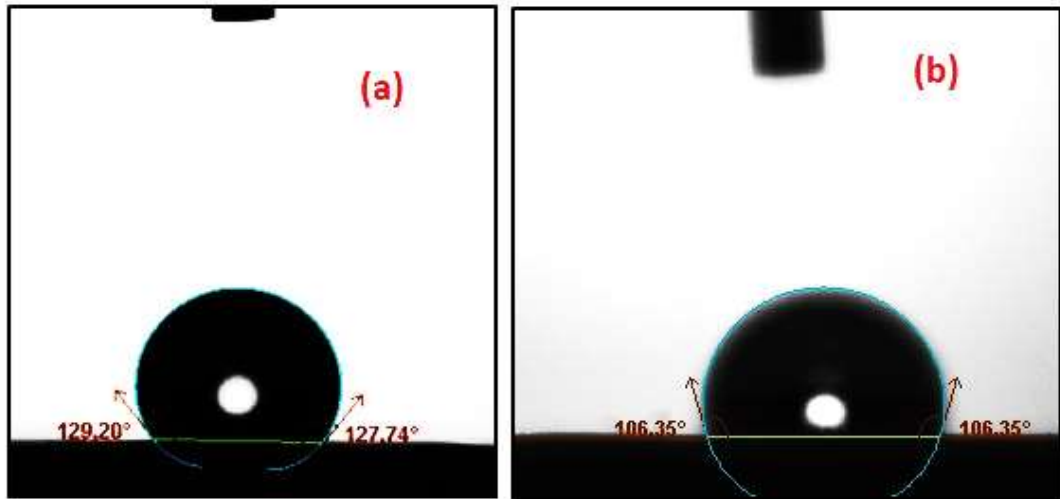
Katı yüzey ile temas eden bir sıvı, adezyon ve kohezyon kuvvetlerine bağlı olarak yüzey üzerinde belli miktarda bir açı oluşturur ve oluşturduğu bu açı, yüzeyin ıslanabilirlik derecesini ifade etmektedir. Temas açısı 0-5° arasında olan yüzeyler “süperhidrofil”, 5-90° arasında olan yüzeyler “hidrofil”, 90-150° arasında olan yüzeyler, “hidrofob” nitelendirilmekte olup katı yüzey üzerinde duran su damlasının temas açısının 150°'yi geçmesiyle birlikte yüzeyler “süperhidrofob” olarak adlandırılmaktadır [87; 88].

Elde edilen HST katkısız ve HST katkılı nanoliflerin temas açısı ölçümlerine ait sonuçlar Tablo 3.2’de verilmektedir. Yapılan analizler sonucunda, Şekil 3.6’da (a) resminde gösterildiği üzere en yüksek temas açısı değerinin 128° ile HST içermeyen BioTPU nanolifine ait olduğu ve nanolif yüzeylerinin hidrofobik özellik taşıdığı görülmektedir.

**Tablo 3.2 :** BioTPU ve HST/BioTPU nanolif yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları.

Numune	Temas açısı (°)
BioTPU + % 0 HST	128
BioTPU + % 0,1 HST	128
BioTPU + % 0,3 HST	106
BioTPU + % 0,7 HST	107
BioTPU + % 1 HST	109

Nanoliflerin yapısına hidrofilik özelliğe sahip HST kilinin eklenmesiyle birlikte elde edilen tüm HST katkılı nanoliflerin temas açısı değerlerinde anlamlı düşüşlerin yaşandığı gözlemlenmektedir [89]. Ancak Şekil 3.6'da (b) resminde görüldüğü üzere, en düşük temas açısının  $106^\circ$  ile % 0,3 HST içeren nanolifte ölçülmesi, temas açısı değişimi ile HST konsantrasyon değişimi arasında bir bağlantı olmadığını göstermektedir.



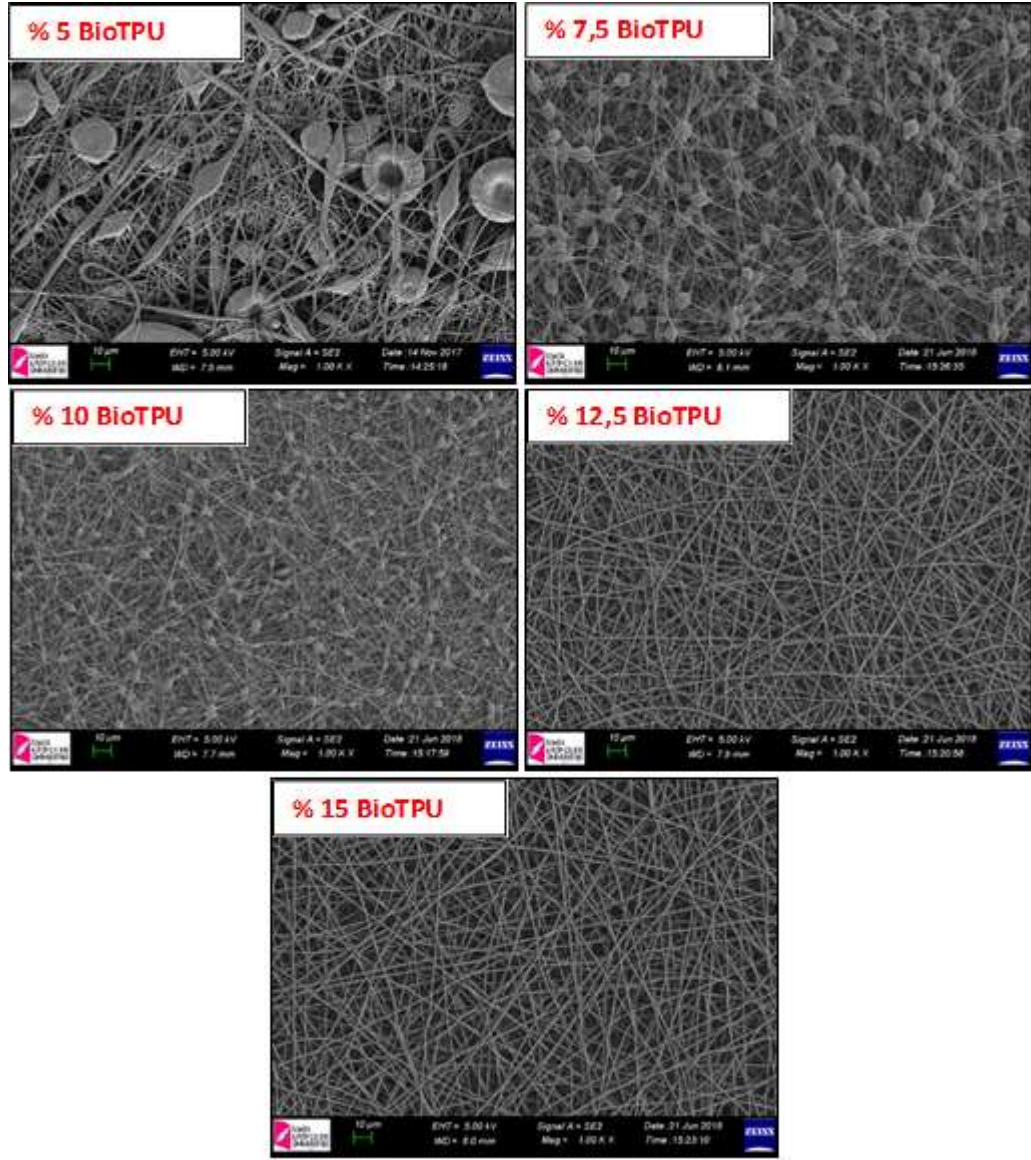
**Şekil 3.6 :** Temas açısı ölçümlerinin görüntüleri: (a) BioTPU nanolif (b) % 0,3 HST katkılı BioTPU nanolif.

### 3.2.3 SEM analizi sonuçları

Sistem optimizasyonları tamamlanan beş farklı konsantrasyona sahip BioTPU nanoliflerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, % 5, % 7,5 ve % 10 polimer içeren nanolif yüzeylerinin tamamına yakınında ciddi bir boncuklanma problemi yaşanmaktadır. Düşük polimer konsantrasyonlarında, polimer molekülleri yeterince zincir dolaşıklığı sağlayamadığından çözücü molekülleri kendi içlerinde etkileşime geçerek damla oluşumuna neden olmaktadır. Şekil 3.7'de optimum proses



şartlarında (20 cm, 1 ml/sa, 15 kV) üretilen farklı polimer konsantrasyonuna sahip nanoliflere ait SEM görüntüleri verilmektedir.

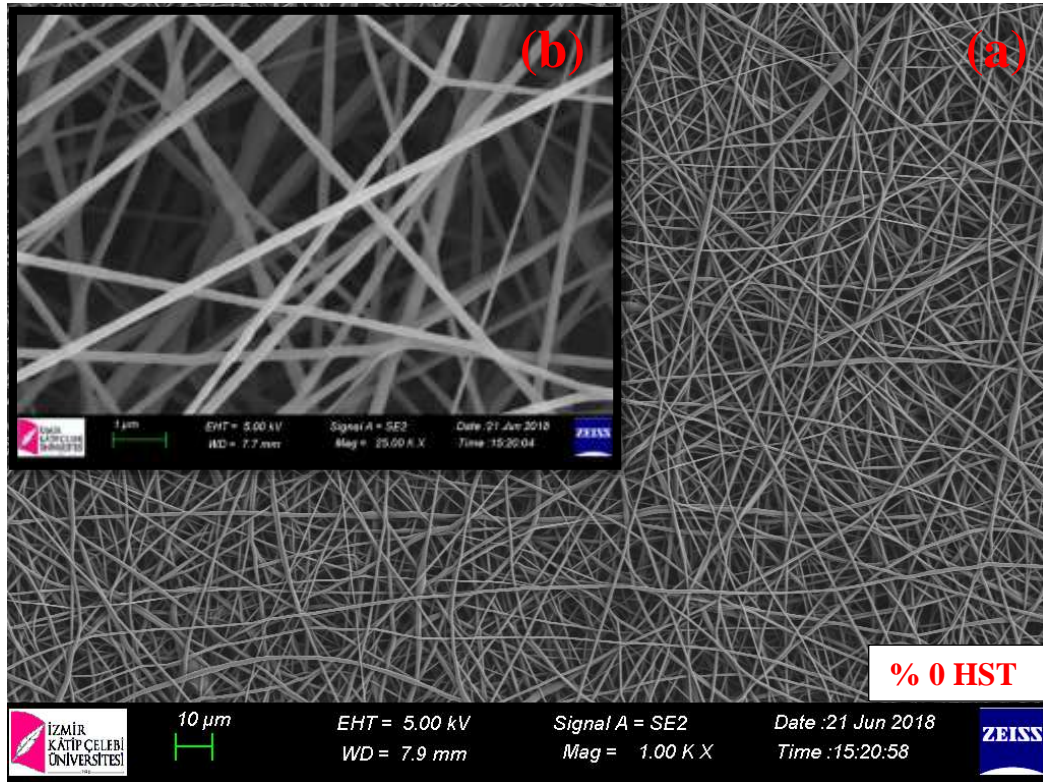


**Şekil 3.7 :** Aynı elektroğirme şartlarında üretilen ve farklı polimer konsantrasyonlarına sahip nanolif yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

Burada polimer konsantrasyonunun artmasıyla lif yüzeylerindeki boncuk çaplarının giderek düştüğü, boncuk oluşumunun küresel biçimden yassı biçime dönüştüğü görülmektedir [69]. % 12,5 ile % 15 polimer konsantrasyonuna sahip nanoliflerde boncuklanma probleminin ortadan kalktığı ve düzgün yüzeylere sahip nanoliflerin elde edildiği gözlemlenmektedir. Yüksek polimer konsantrasyonlarına çıkılmadan elektroğirme şartları optimize edilerek boncuklanmanın önüne geçilmek istenirse de başarılı olunamadığı ve lif yüzeylerinde boncuklu yapının gözlemlenmediği en uygun

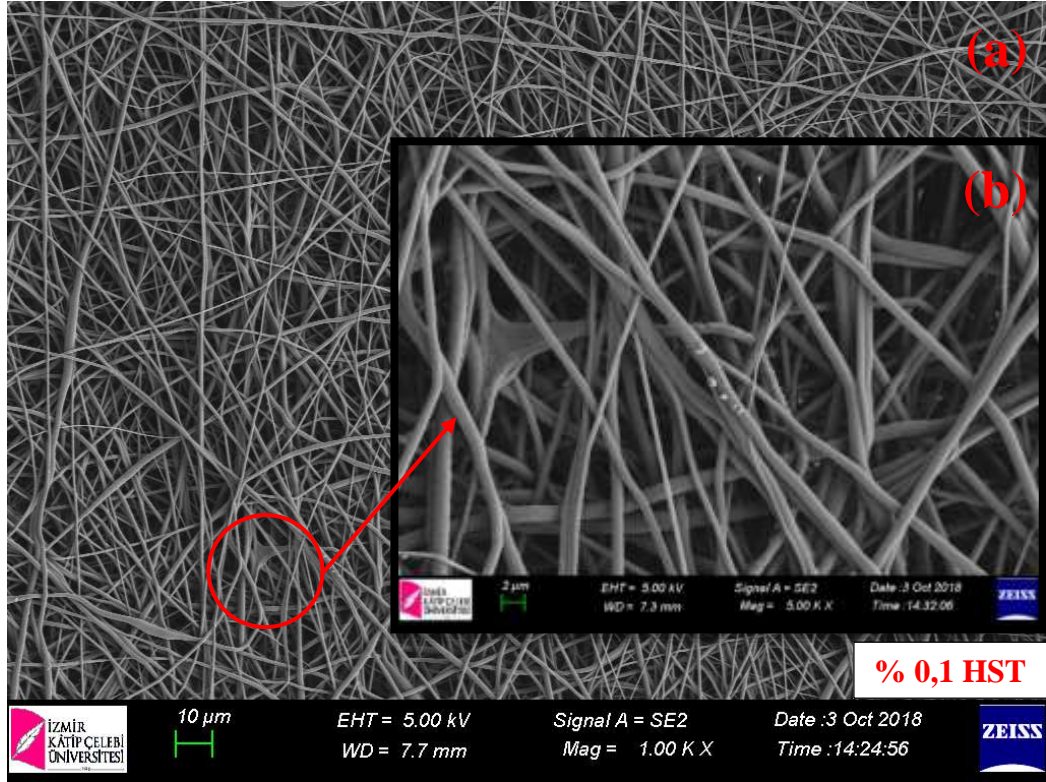
polimer konsantrasyonunun % 12,5 olduğu görülmektedir. Optimum proses şartlarında çekilen % 15 BioTPU konsantrasyonuna sahip nanolif yüzeylerinin de oldukça düzgün olduğu ancak çalışmanın ikinci aşmasında yapıya eklenecek olan haloysitin çözelti viskozitesini arttıracığı öngörüldüğünden optimum polimer konsantrasyonu olarak seçilmemiştir [81].

Şekil 3.8’de HST katkısız BioTPU nanolifine ait 1000x ve 25000x büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde, lif ekseni boyunca lif kesitinin üniform, lif çapları dağılımının dengeli ve lif yüzeylerinin pürüzsüz olduğu görülmektedir.

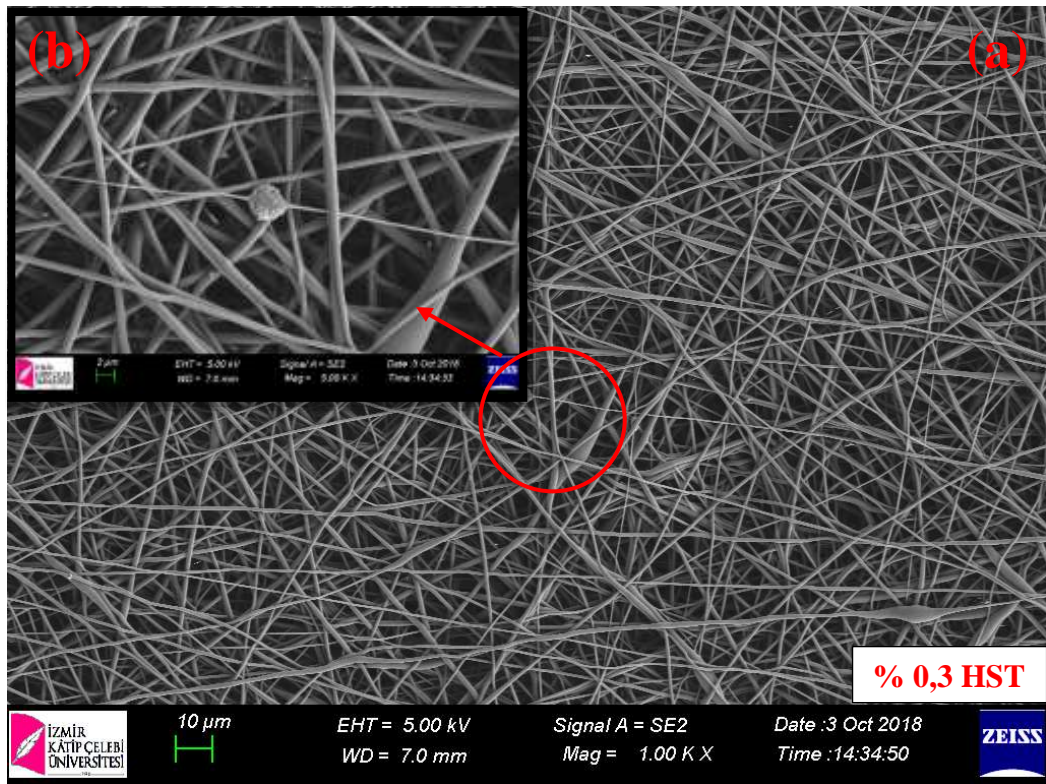


**Şekil 3.8 :** Katkısız BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0 HST x1000 (b) % 0 HST x25000.

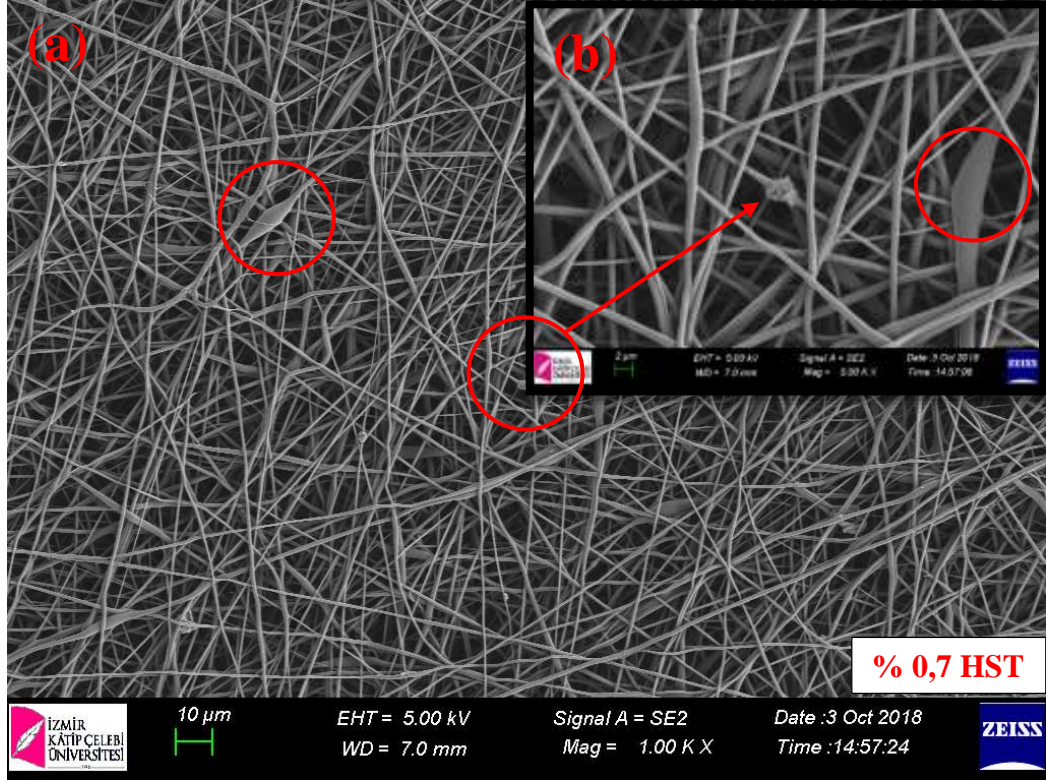
Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12’de HST katkılı BioTPU nanoliflerine ait 1000x ve 5000x büyütmedeki SEM görüntüleri verilmektedir. Yapıya haloysitin eklenmesiyle birlikte lif morfolojisinde bozulmaların yaşandığı, çözelti viskozitesindeki artışa bağlı olarak lif çaplarında kalınlaşmaların meydana geldiği ve lif çaplarının dağılımında düzensizliklerin başladığı görülmektedir. SEM görüntüleri dikkatle incelendiğinde haloysitlerin nanoliflerin yapısına tutunduğu ancak haloysit tabakalarının yeteri kadar açılmadığı ve lif yüzeylerinde topaklandığı görülmektedir.



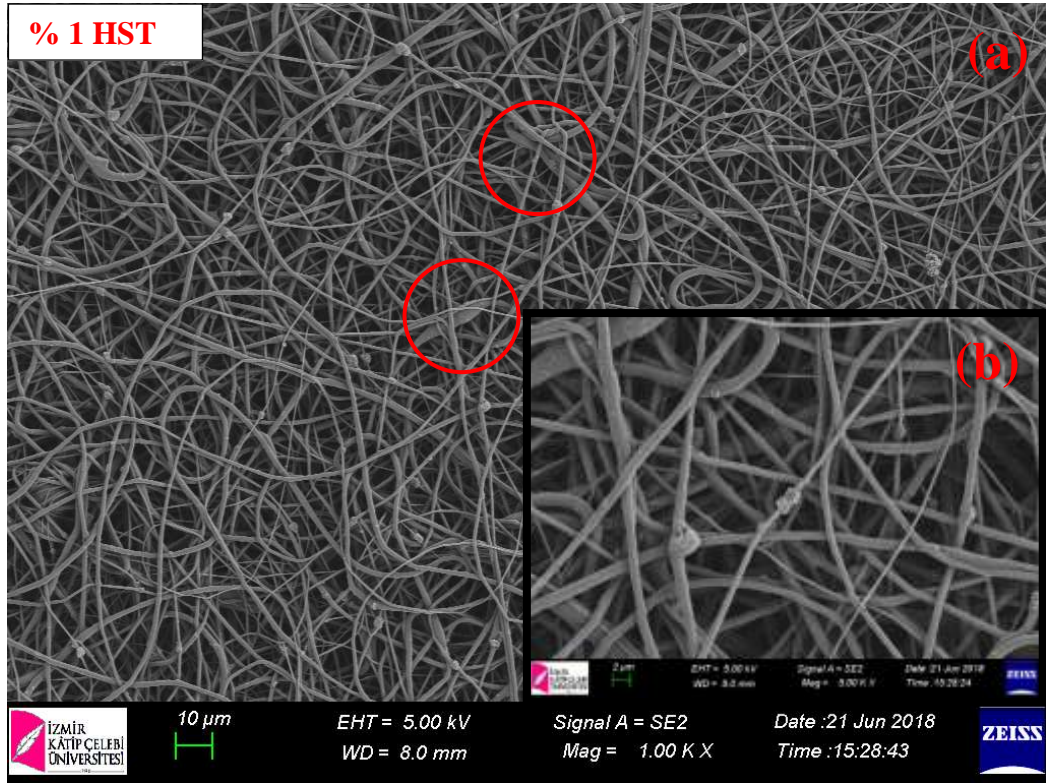
**Şekil 3.9 :** % 0,1 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,1 HST x1000 (b) % 0,1 HST x5000.



**Şekil 3.10 :** % 0,3 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,3 HST x1000 (b) % 0,3 HST x5000.



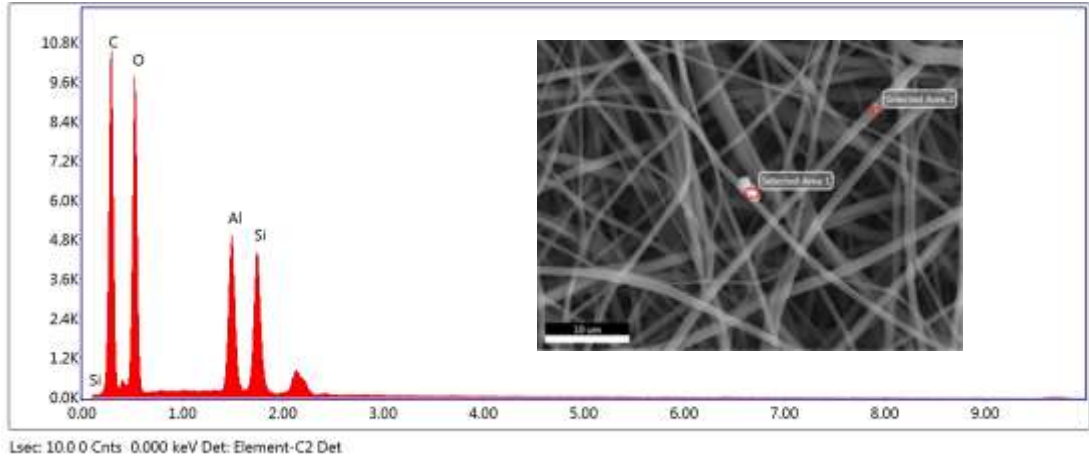
**Şekil 3.11 :** % 0,7 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 0,7 HST x1000 (b) % 0,7 HST x5000.



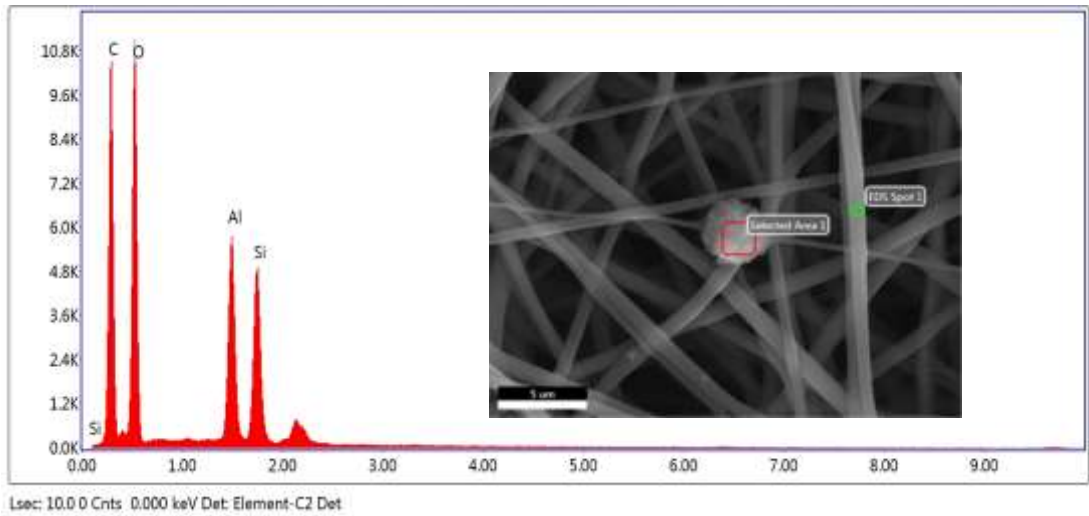
**Şekil 3.12 :** % 1 HST konsantrasyonuna sahip BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri (a) % 1 HST x1000 (b) % 1 HST x5000.

Halloysit katkılı BioTPU çözeltilerinin reolojik davranışları göz önünde bulundurulduğunda, çözelti içerisindeki halloysit konsantrasyonun ağırlıkça % 0,3'ün üzerine çıkmasıyla birlikte viskozite, depolama modül ve kayıp modül değerlerinde yaşanan azalmalar, elektroçirime sırasında oluşan polimer jetin stabilitesini olumsuz etkilediğinden Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görüldüğü gibi lif yüzeylerinde morfolojik bozulmaların başlamasına sebep olmaktadır [76].

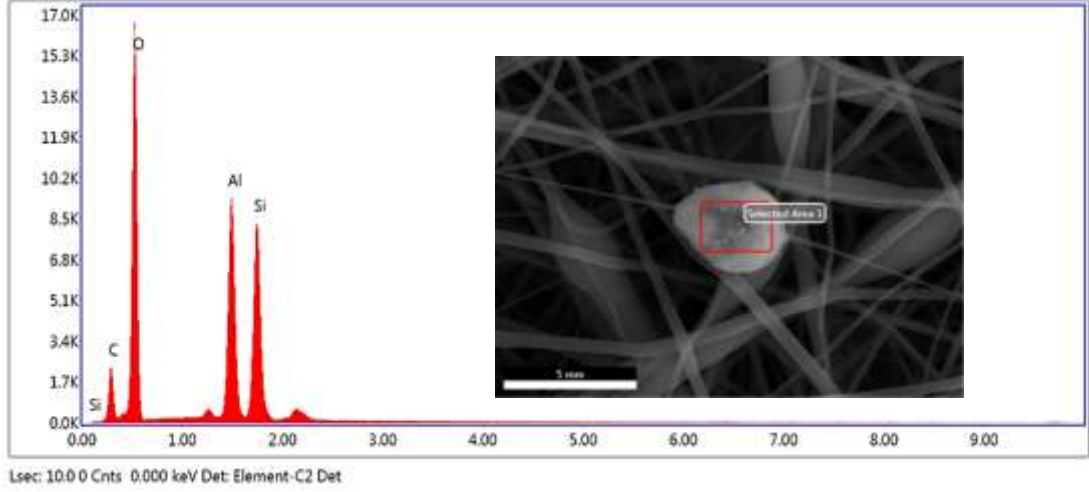
Halloysitin, liflerin yapısına tutunduğu yapılan elemental analizler ile desteklenmekte olup Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16'da EDS analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. EDS spektrumlarında, halloysitin dış yüzeylerinde bulunan tetrahedral silika tabakalarından gelen Si atomuna ve iç yüzeylerinde bulunan oktahedral alümina tabakalarından gelen Al atomuna ait pikler görülmektedir [90].



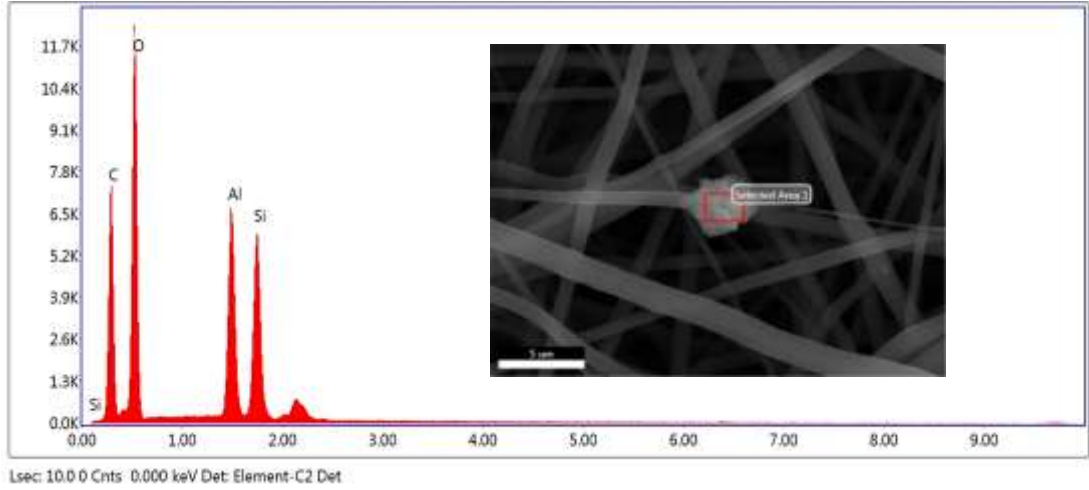
Şekil 3.13 : % 0,1 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.



Şekil 3.14 : % 0,3 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.



Şekil 3.15 : % 0,7 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.



Şekil 3.16 : % 1 HST içeren nanolife ait EDS spektrumu.

ImageJ programı kullanılarak ortalama lif çapları belirlenen nanoliflere ait çap değerleri Tablo 3.3'te verilmektedir.

**Tablo 3.3 :** BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait ortalama lif çapı.

Haloyisit Konsantrasyonu (% wt)	Kompleks viskozite (Pa.s)	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Ortalama lif çapı (nm)
0	2,12	1,8	570
0,1	2,36	1,7	578
0,3	2,42	1,6	621
0,7	2,35	1,5	730
1	2,38	1,5	735

En düşük lif çapı 570 nm ile HST içermeyen BioTPU nanolifinde, en yüksek lif çapı ise 765 nm ile % 1 HST içeren nanolifte ölçülmüştür. Yapıya eklenen haloysitin viskoziteyi arttırmasıyla birlikte lif çaplarında artışlar meydana geldiği ancak % 0,3 HST konsantrasyonundan sonra çözelti viskozitelerinde, düşüşlerin yaşanmasına rağmen lif çaplarında azalmaların olmaması, artan haloysit konsantrasyonuna bağlı olarak çözelti iletkenliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [63].

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 4.1 Sonuçlar

- Bu tez kapsamında, Türkiye'nin kendi öz kaynaklarından elde edilen haloysit minerali ile biyo-bazlı termoplastik poliüretan kullanılarak yüksek katma değere sahip biyokompozit yapıları nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen haloysit katkıları nanoliflerin ortalama lif çapının 578 nm ile 735 nm arasında değiştiği görülmüştür.
- BioTPU çözeltisi içerisindeki haloysit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözeltilerin viskozite ve modül değerlerinin, % 0,3 HST içeren BioTPU çözeltisine kadar arttığı ve bu eşik HST konsantrasyonundan sonra viskozite ve modül değerlerinde azalmaların yaşandığı gözlemlenmiştir.
- Haloysit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözelti iletkenliği azalmış ve düşen viskozite değerlerine rağmen nanolif çaplarında artışlar tespit edilmiştir.
- Haloysit katkıları BioTPU çözeltilerinin, viskozite ve modül değerlerinde bir noktadan sonra yaşanan azalmalara rağmen nanoliflerin çaplarında artışlar görülmesi, çözelti iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir.
- % 0,3 HST konsantrasyonundan sonra viskozite ve modül değerlerinde yaşanan bu azalmaların, haloysitin çözelti içerisinde homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmüş ve SEM görüntüleri ile bu görüş desteklenmiştir.
- Lif içerisindeki haloysit konsantrasyonunun % 0,3'ü aşmasıyla birlikte lif morfolojilerinde bozulmalar ve lif çaplarında düzensizlikler tespit edilmiştir.
- Yapılan FTIR analizlerinde, üretilen haloysit katkıları nanolif yüzeylerinde biyo-bazlı termoplastik poliüretan ile haloysitin karakteristik pikleri dışında herhangi yeni bir fonksiyonel gruba rastlanmadığı ve haloysitin, nanolif yüzeylerine kimyasal bağlarla tutunmadığı sonucuna varılmıştır.



- Lif yüzeyine fiziksel bağlarla tutunan nanoliflerin, dolgu ve polimer matris arasında kimyasal bağın gerekmediği ve güçlü etkileşimlere ihtiyaç duyulmayan alanlarda kullanılabileceğine karar verilmiştir.
- BioTPU nanolif yüzeylerinin hidrofobik özellik gösterdiği ve yapıya eklenen haloysitin, lif yüzeylerinin saf su ile yapmış olduğu temas açısı değerlerini bir miktar azalttığı ancak liflerin hidrofobik özelliğinde değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.
- Lif içinde topaklanma davranışı gösteren haloysitin dağıtılabilmesi için elektroegirme işlemi öncesi sonikatör cihazı kullanılmıştır. Ancak hazırlanan su banyosuna rağmen cihazın yaymış olduğu kavitasyon ve ultrasonik dalgalar sebebiyle çözeltilerde ısınmalar meydana gelmiştir. Yükselen sıcaklık çözücü uçuculuğunu dolayısıyla viskoziteyi etkilediği için sonikatör ile etkili bir çalışma gerçekleştirilememiştir.

#### 4.2 Öneriler

- Bir sonraki çalışmalarda topaklanmanın iyileştirilebilmesi için haloysit modifikasyonu ya da uygun dispersiyon ajanları varlığında haloysit tabakalarının birbirinden ayrılması planlanmıştır.
- Haloysitlerin yüksek tutma kapasitesine sahip olmaları ve filtrasyon sistemlerinde adsorbent madde olarak tercih edilmelerinden dolayı bundan sonraki aşamada endüstriyel atık sulardan tekstil boyar maddelerinin renk giderimi için çalışmalar planlanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] De Marco, B. A., Rechelo, B. S., Totoli, E. G., Kogawa, A. C., & Salgado, H. R. N. (2019). Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: a review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(1), 1–8.
- [2] Correa, J. P., Montalvo-Navarrete, J. M., & Hidalgo-Salazar, M. A. (2019). Carbon footprint considerations for biocomposite materials for sustainable products: a review. *Journal of Cleaner Production*, 208, 785–794.
- [3] Niaounakis, M. (Ed.) (2015). *Biopolymers: applications and trends*. New York: William Andrew Publishing.
- [4] <https://www.zionmarketresearch.com/news/thermoplastic-polyurethane-market>
- [5] Massaro, M., Lazzara, G., Milioto, S., Noto, R., & Riela, S. (2017). Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(16), 2867–2882.
- [6] Kenry, & Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science*, 70, 1–17.
- [7] Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 5670–5703.
- [8] Fowler, P. A., Hughes, J. M., & Elias, R. M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1781–1789.
- [9] Çavuş, M., Dayı, M., Ulusu, H., & Aruntaş, Y. (2015). *Sürdürülebilir bir yapı malzemesi olarak kerpiç*. 2. Uluslararası Sürdürülebilir Yapılar Sempozyumu, Ankara.
- [10] Bledzki, A. K., Jaszkiwicz, A., Urbaniak, M., & Stankowska-Walczak, D. (2012). Biocomposites in the past and in the future. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 96(6), 15–22.
- [11] Netravali, A. N., & Chabba, S. (2003). Composites get greener. *Materials Today*, 6(4), 22–29.
- [12] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biocomposites-market>
- [13] Jawaid, M., Sapuan, S. M., & Alothman, O. Y. (Eds.) (2017) *Green biocomposites manufacturing and properties*. Gewerbestrasse: Springer International Publishing.
- [14] Rao, M. G., Bharathi, P., & Akila, R. M. (2014). A comprehensive review on biopolymers. *Scientific Reviews & Chemical Communications*, 4(2), 61–68.
- [15] Sarı, O. (2017). *Peyniraltı suyundan polilaktik asit (PLA) biyopolimeri üretim potansiyelinin araştırılması*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [16] Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. A., & Kenny, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38, 1720–1747.
- [17] European Bioplastics, (2018). What are bioplastics? Material types, terminology, and labels – an introduction. Berlin.

- [18] Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (Eds.) (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. USA: CRC Press and Taylor & Francis Group.
- [19] Hamamcı, B., Çiftçi M., & Aktaş, T. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 12–24.
- [20] Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1), 19–26.
- [21] European Bioplastics, (2018). Bioplastics market data 2018, Global production capacities of bioplastics 2018-2023. Berlin.
- [22] Zafar, F. (Ed.) (2012). *Polyurethane*. Rijeka: InTech.
- [23] Pilla, S. (Ed.) (2011). *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. USA: Scrivener Publishing.
- [24] De Avila Bockorny, G., Forte, M. M. C., Stamboroski, S., Noeske, M., Keil, A., & Cavalcanti, W. L. (2016). Modifying a thermoplastic polyurethane for improving the bonding performance in an adhesive technical process. *Applied Adhesion Science*, 4(4), 1–16.
- [25] Hepburn, C. (Ed.) (1992). *Polyurethane elastomers*. New York: Elsevier Science Publishing.
- [26] Marini, J., Pollet, E., Averous, L., & Bretas, R. E. S. (2014). Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids. *Polymer*, 55(20), 5226–5234.
- [27] Sonnenschein, M. F. (2015). *Polyurethanes science, technology, markets and trends*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- [28] Balcıoğlu, S. (2015). *Alifatik yapıdaki izosiyanatlarla şeker temelli yapılandırıcı poliüretan sentezi ve in-vitro biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [29] <http://bio-based.eu/markets/>
- [30] Liu, Z., & Kraus, G. (Eds.) (2015). *Green materials from plant oils*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [31] Madbouly, S. A., Zhang C., & Kessler, M. R. (Eds.) (2016). *Bio-based plant oil polymers and composites*. Oxford: William Andrew Publishing.
- [32] Salvatella, D. (2016, Ocak) BioTPU. *Bioplastics Magazine*, s.56
- [33] Luong, N. D., Sinh, L. H., Minna, M., Jürgen, W., Torsten, W., Matthias, S., & Jukka, S. (2016). Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. *European Polymer Journal*, 81, 129–137.
- [34] Pattanayak, A., & Jana, S. C. (2005). Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. *Polymer*, 46, 3275–3288.
- [35] Zahidah, K. A., Kakoei, S., Ismail, M. C., & Raja, P. B. (2017). Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: a review. *Progress in Organic Coatings*, 111, 175–185.
- [36] Churchman, G. J., & Carr, R. M. (1972). Stability fields of hydration states of a halloysite. *American Mineralogist*, 57, 914–923.
- [37] Rooj S., Das A., Thakur V., Mahaling R. N., Bhowmick A. K., & Heinrich, G. (2010). Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural

- rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Materials and Design*, 31(4), 2151–2156.
- [38] Yah, W. O., Xu, H., Soejima, H., Ma, W., Lvov, Y., & Takahara, A. (2012). Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen. *Journal of the American Chemical Society*, 134(29), 12134–12137.
- [39] Yüksekdağ, A. (2016). *Halloysit katkılı hollow fiber ileri osmoz membranlarının üretimi ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Gebze Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [40] Uygun, A. (1999). Anadolu’da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu. *MTA Dergisi*, 121, 141–151.
- [41] Eser, N. (2010). *Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [42] Du, M., Guo, B., & Jia, D. (2006). Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *European Polymer Journal*, 42, 1362–1369.
- [43] Üner, G. (2017). *3-Aminopropiltrioksilan (APTS) ile modifiye polimer/halloysit nanotüplerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [44] Kamble, R., Ghag, M., Gaikwad, S., & Panda, B. K. (2012). Halloysite nanotubes and applications: a review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25–29.
- [45] Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (Eds.) (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Singapore: World Scientific Co.
- [46] Goddard III, W. A., Brenner, D., Lyshevski, S. E., & Iafrate, G. J. (2012). *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. Boca Raton, FL: CRC press.
- [47] Celep, Ş. (2007). *Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [48] Buer, A., Ugbolue, S. C., & Warner, S. B. (2001). Electrospinning and properties of some nanofibers. *Textile Research Journal*, 71(4), 323–328.
- [49] Qufu, W. (Ed.) (2012). *Functional nanofibers and their applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing.
- [50] Ko, F. K., & Wan, Y. (Eds.) (2014). *Introduction to nanofiber materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [51] Sunar, B. S., & Hasçıçek, C. (2017). Elektroeğrilmiş nanoliflerin ilaç taşıyıcı sistem olarak ve doku mühendisliğinde kullanımı. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(3), 425–435.
- [52] Hagewood, J. (2004). Production of polymeric nanofibers. *International Fiber Journal*, 2, 11–14.
- [53] Barnes, C. P., Scott, A. S., Sell, S. A., Boland, E. D., Simpson, D. G., & Bowlin, G. L. (2007). Nanofiber technology: designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59(14), 1413–1433.
- [54] Chronakis, I. S. (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—a review. *Journal of Materials Processing Technology*, 167, 283–293.

- [55] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253.
- [56] Güçlü, S. (2012). *İki farklı polimerden simultane olarak elektrospinning yöntemiyle nanolif ve membran üretimi*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [57] Thenmozhi, S., Dharmaraj, N., Kadirvelu, K., & Kim, H. C. (2017). Electrospun nanofibers: new generation materials for advanced applications. *Materials Science and Engineering: B*, 217, 36–48.
- [58] Reneker, D. H., & Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49, 2387–2425.
- [59] Beachleya, V., & Wena, X. (2010). Polymer nanofibrous structures: fabrication, biofunctionalization, and cell interactions. *Progress in Polymer Science*, 35, 868–892.
- [60] Dinç, H. (2013). *Polivinil borat sentezi; elektrospin yöntemiyle nanofiber hazırlanması ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [61] Schiffman, J. D., & Schauer, C. L. (2008). A Review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer Reviews*, 48, 317–352.
- [62] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- [63] Sill, T. J., & Von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989–2006.
- [64] Haghi, A. K., & Akbari, M. (2007). Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204(6), 1830–1834.
- [65] Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, 46(16), 6128–6134.
- [66] Fong, H., Chun, D., & Reneker, H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585–4592.
- [67] Hayati, I., Bailey, A. I., & Tadros, T. F. (1987). Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(1), 205–221.
- [68] Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2002). Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456–8466.
- [69] Kiremitler, N. B. (2016). *Elektroçirime yöntemiyle nano gümüş katkılı polikaprolakton hidroksiapatit (PCL/HA-AG) nanolif üretimi ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Erciyes Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [70] Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., & Sheng, J. (2004). Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 53, 1704–1710.
- [71] Geng, X. Y., Kwon, O. H., & Jang, J. H. (2006). Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26(27), 5427–5432.

- [72] Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., Lee, K. H., Um, I. C., & Park, Y. H. (2005). Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, 46(14), 5094–5102.
- [73] Doshi, J., & Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, 151–160.
- [74] Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573–578.
- [75] Mit-Uppatham C., Nithitanakul, M., & Supaphol, P. (2005) Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter, *Macromolecular Chemical Physics*, 205(17), 2327–2338.
- [76] Rošic, R., Pelipenko, J., Kocbek, P., Baumgartner, S., Bešter-Rogač, M., & Kristl, J. (2012). The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. *European Polymer Journal*, 48, 1374–1384.
- [77] Chen, R., Huang, C., Kea, Q., He, C., Wang, H., & Mo, X. (2010). Preparation and characterization of coaxial electrospun thermoplastic polyurethane/collagen compound nanofibers for tissue engineering applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 315–325.
- [78] Düzyer, Ş. (2014). *Elektro çekim (Electrospinning) yöntemiyle üretilen polyester nanoliflerin medical alanda kullanılabilirliklerinin araştırılması*. (Yayımlanmamış doktora tezi). Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [79] Kaplaner, S. (2010). *Farklı montmorillonit tipi killer kullanılarak polianilin nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80] Nascimento, G. M., Constantino, V. R. L., Landers, R., & Temperini, M. L. A. (2006). Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. *Polymer*, 47, 6131–6139.
- [81] Wang, M., Yu, J. H., Hsieh, A. J., & Rutledge, G. C. (2010). Effect of tethering chemistry of cationic surfactants on clay exfoliation, electrospinning and diameter of PMMA/clay nanocomposite fibers. *Polymer*, 51, 6295–6302.
- [82] Osswald, T., & Rudolph, N. (Eds.) (2014). *Polymer rheology fundamentals and applications*. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- [83] Liu, M., Li, W., Rong, J., & Zhou, C. (2012). Novel polymer nanocomposite hydrogel with natural clay nanotubes. *Colloid Polymer Science*, 290, 895–905.
- [84] Yu, J. H., Fridrikh, S. V., & Rutledge, G. C. (2006). The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer*, 47, 4789–4797.
- [85] Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J., Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X., & Lau, K. T. (2015). Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: influence of HNT content and modification. *Composites: Part A*, 76, 28–36.
- [86] Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2013). Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. *Polymer Letters*, 7(10), 852–862.
- [87] Jung, Y. C., & Bhushan, B. (2009). Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/phillicity and oleophobicity/phillicity. *Langmuir*, 25(24), 14165–14173.

- [88] Nosonovsky, M., & Bhushan, B. (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4), 270–280.
- [89] Çalış, T. (2007). *Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [90] Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, H., Zhang, B., & Liu, J. (2013). Potent antibacterial activity of a novel silver nanoparticle-halloysite nanotube nanocomposite powder. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 118, 59–64.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ecem AKIN**

**Adres** : Evka-2 Mah. 6860/1 Sok. No: 3, Çiğli/İzmir

**Cep telefonu** : +90 543 249 20 52

**E-posta** : ecem.akinn@gmail.com

## KİŞİSEL BİLGİLER

---

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Samsun, 11.01.1991

**Medeni Durumu** : Bekâr

## EĞİTİM BİLGİLERİ

---

**Yüksek lisans** 2015 – 2019 İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi  
Biyokompozit Mühendisliği

**Lisans** 2009 – 2014 Yalova Üniversitesi  
Polimer Mühendisliği

## İŞ TECRÜBELERİ

---

**Ağustos – Eylül 2013** Stajyer Mühendis  
Dyo Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.,  
İzmir  
Reçine ve Boya Üretim Bölümü

**Haziran – Temmuz 2012** Stajyer Mühendis  
Petkim Petrokimya Holding A.Ş., İzmir  
Kalite Kontrol Bölümü



## TEZ ÇALIŞMALARI

---

**Lisans Tezi:** “Sürekli Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozitlerin Üretim Yöntemleri ve Uygulamaları”, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2014.  
Danışman: Prof. Dr. Mustafa AKAY

**Yüksek Lisans Tezi:** “Elektroçirime Yöntemi İle Halosit Katkılı Biyo-bazlı Termoplastik Poliüretan Nanolif Üretimi Ve Karakterizasyonu”, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.  
Danışman: Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

## BİLDİRİLER

---

### Uluslararası Araştırma Bildirileri

1. Sibel Demiroğlu, Fatma Erdoğan, **Ecem Akın**, Aynur Ayvalık, , Ömer Mindivanlı, M. Özgür Seydibeyoğlu, “Polyurethane Foam Reinforced Natural Fibers”, 1st International Conference on Green Chemistry and Sustainable Technologies, 30 Eylül-3 Ekim, 2015.
2. Serhat Oran, **Ecem Akın**, M. Atilla Taşdelen, Kutlay Sever, Metehan Atagür, M. Özgür Seydibeyoğlu, “Preparation Of Recycled PP/Reclaimed EPDM Composites Reinforcement Nut Cob As Filler”, 5th International Polymeric Composites Symposium And Workshops, 02-04 Kasım, 2017.

### Sözlü Bildiriler

1. M. Özgür Seydibeyoğlu, Sibel Demiroğlu, **Ecem Akın**, “Nanofibers Obtained from Natural Resources for Value Added Applications”, 8th International Congress on Advances in Chemistry, Chemical Engineering and Polymer, 22-23 Ekim, 2018.

## YAYINLAR

---

1. Sibel Demiroğlu, Fatma Erdoğan, **Ecem Akın**, Hüseyin Ata Karavana, M. Özgür Seydibeyoğlu, “Natural Fiber Reinforced Polyurethane Rigid Foam”, Gazi University Journal of Science, Vol 30 (2), Pages 97-109, 04 April 2017.

## YETKİNLİKLER

---

<b>Bilgisayar becerisi</b>	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint) Solidworks 3D cad Autodesk Simulation Moldflow
<b>Yabancı dil</b>	İngilizce
<b>Sürücü Belgesi</b>	B sınıfı
<b>Sertifikalar</b>	Plastik Sektöründe Çevre ve Atık Yönetimi PAGEV - 03.2012  REACH PAGEV - 03.2012

## ÜYELİKLER

---

Polimer Mühendisliği Derneği

## REFERANSLAR

---

### **Prof. Dr. M. Özgür Seydibeyoğlu**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi  
Cep Telefonu: +90 532 547 52 17 | E-posta: seydebey@gmail.com

### **Prof. Dr. M. Atilla Taşdelen**

Polimer Mühendisliği, Yalova Üniversitesi  
Cep Telefonu: +90 532 408 38 48 | E-Posta: tasdelen@yalova.edu.tr