



# TEKSTİL VE MÜHENDİS

## (Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

### Elektro Çekim Yöntemi ile Halloysit Katkılı Biyo-Bazlı Termoplastik Poliüretan Nanolif Üretimi ve Karakterizasyonu

#### Production and Characterization of Halloysite Filled Bio-Based Thermoplastic Polyurethane Nanofibers Via Electrospinning Method

Ecem AKIN<sup>1</sup>, Sibel DEMİROĞLU MUSTAFOV<sup>2</sup>, Elif ALYAMAÇ<sup>3</sup>, Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU\*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, FBE, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, FBE, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>3</sup>İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

<sup>4</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online):30 Aralık 2020 (30 December 2020)

#### Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Ecem AKIN, Sibel DEMİROĞLU MUSTAFOV, Elif ALYAMAÇ, Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU (2020): Elektro Çekim Yöntemi ile Halloysit Katkılı Biyo-Bazlı Termoplastik Poliüretan Nanolif Üretimi ve Karakterizasyonu, Tekstil ve Mühendis, 27: 120, 218-229.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920202712001>

***Arastırma Makalesi / Research Article***

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

**Ecem AKIN<sup>1</sup>** 

**Sibel DEMİROĞLU MUSTAFOV<sup>2</sup>** 

**Elif ALYAMAÇ<sup>3</sup>** 

**Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU<sup>\*4</sup>** 

<sup>1</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, FBE, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, FBE, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

<sup>3</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

<sup>4</sup>İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 27.05.2020*

*Kabul Tarihi / Accepted: 25.11.2020*

**ÖZET:** Bu çalışmada, elektro çekim tekniği kullanılarak biyokompozit nanolif üretimi amaçlanmakta olup biyokompozit yapının oluşturulabilmesi için biyo-bazlı termoplastik poliüretan (BioTPU) ile yerli kaynaklardan elde edilen haloysit (HST) minerali kullanıldı. Düzgün morfolojiye sahip nanolif üretimi için elektro çekim parametreleri optimize edilerek en uygun parametreye sahip polimer çözeltisi belirlendi ve farklı konsantrasyonlarda HST katkılı BioTPU nanolifleri üretildi. Çalışmalar sırasında, haloysitin lif morfolojisi üzerine etkilerini görmek için elektro çekim işleminden önce rotasyonel reometre ile çözeltilerin reolojik davranışları incelendi. Elde edilen nanoliflerin yüzey morfolojilerini görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Nanoliflerin yapısına eklenen haloysitin, nanolif hidrofilitesi üzerinde yaptığı etkileri gözlemek için temas açısı analizleri gerçekleştirildi. Reoloji sonuçlarına göre haloysitin çözelti viskozitesini belli bir konsantrasyona kadar (% 0.3 HST) arttırdığı daha sonra viskozite, depolama modülü (G') ve kayıp modül (G'') değerleri üzerinde düşmelere neden olduğu tespit edildi. SEM'den alınan görüntüler doğrultusunda, haloysitin nanoliflerin yapısına tutunduğu görüldü. Ayrıca yapıya eklenen haloysitin lif çaplarını arttırdığı ve lif eksenini boyunca, lif kesitinin üniform olarak dağılmadığı tespit edildi. Nanoliflere ait temas açısı analizi sonuçlarına göre elde edilen nanoliflerin hidrofobik bir yüzeye sahip olduğu ve haloysitin, nanoliflerin temas açılarını azalttığı sonucuna varıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Biyo-bazlı termoplastik poliüretan, biyokompozit, elektro çekim, haloysit, nanolif

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

**ABSTRACT:** In this study, it was aimed to produce biocomposite nanofibers by using electrospinning technique and to form biocomposite structure, bio-based thermoplastic polyurethane (BioTPU) and halloysite (HST) mineral obtained from natural sources were used. Electrospinning parameters have been optimized for the production of nanofibers with smooth morphology and the polymer solution with the most suitable parameter was determined. Different concentrations of HST filled BioTPU nanofibers were produced and the rheological behavior of the solutions was investigated with a rotational rheometer before electrospinning to observe the effects of halloysite on fiber morphology. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was carried out to determine the chemical composition of acquired nanofibers, and scanning electron microscopy (SEM) was used to monitor surface morphologies. Contact angle measurements were carried out to observe the effects of halloysite on the hydrophilicity of nanofiber. 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 (0.3 % HST), but later caused falls on viscosity. According to the results of FTIR analysis, there is no chemical bond between halloysite and BioTPU, but SEM images show that halloysite was added to the structure of nanofibers. It was also found that the halloysite added to the structure increased the fiber diameters and that the fiber cross-section was not uniformly distributed along the fiber axis. The results of contact angle analysis indicated that acquired nanofibers have hydrophobic surface and the added halloysite decreases contact angles of nanofibers.

**Key Words:** Bio-based thermoplastic polyurethane, biocomposite, electrospinning, halloysite, nanofiber.

**\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** seydebey@gmail.com

**DOI:** <https://doi.org/10.7216/1300759920202712001> [www.tekstilmuhendis.org.tr](http://www.tekstilmuhendis.org.tr)

## 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 arttı ve günümüzde bu konuyla ilgili çalışmalar büyük bir ivme kazandı [1]. Yaşanan bu çevreci dönüşümler, kompozit malzeme sanayisine de yansımakta olup “biyo-”, “doğal”, “sürdürülebilir” ve “yenilenebilir” gibi sıfatların bu sektör içinde daha sık kullanılmasına ve biyokompozit kavramının önemini giderek arttırmasına olanak sağladı. Bu süreçte, araştırmacılar çalışmalarını sürdürülebilir kaynaklardan gelen matris ve takviye malzeme kullanımı üzerine yoğunlaştırdı ve kompozit yapıyı oluşturan temel bileşenlerden olan matris ve takviye elemanlarının en az birinin biyolojik kökenli olduğu durumlarda, yapıyı biyokompozit olarak adlandırdılar [2, 3]. Biyokompozitler geleneksel kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında; düşük maliyet, biyobozunurluk, termal ve boyutsal kararlılık, biyoyoumluluk ve hafiflik gibi birçok avantaja sahip olması sayesinde otomotiv, havacılık ve doku mühendisliği gibi farklı sektörlerde kendilerine kullanım alanı bulmalarına olanak sağladı [4]. Biyokompozitlerin üretiminde matris malzeme olarak biyokütle tarafından doğal süreç içerisinde meydana gelen veya modern biyoteknoloji sayesinde sentezlenen biyopolimerler; takviye malzeme olarak ise yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve bitkisel, hayvansal veya mineral kaynaklı olabilen doğal lifler tercih edilir [5, 6].

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 [7, 8]. Avrupa Standardı EN 13432'e göre, biyopolimer kavramı biyobozunurluk ile ilişkilendirilir ve biyopolimerleri belirli bir zaman aralığında, mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonu ile birlikte karbondioksit, su ve metan gibi çevrede bulunan basit moleküllere kadar parçalanabilen polimerler olarak tanımlarlar [9]. Avrupa Biyoplastik Birliği (EUBP), her iki tanımı dikkate alarak, biyolojik kökenli, biyobozunur ya da her iki özelliğe sahip polimerleri biyopolimer olarak kabul etmektedir [10]. Biyopolimerler elde edildikleri kaynaklara göre üç ana grupta incelenmektedir:

- Yenilenebilir kaynaklı biyopolimerler: bitkiler, hayvanlar ve çeşitli mikroorganizmalardan elde edilirler.
- Petrol kaynaklı biyopolimerler: tamamen petrokimyasal kaynaklar kullanılarak elde edilirler.
- Karma kaynaklı biyopolimerler: biyolojik ve petrol bazlı monomerlerin kombinasyonlarıyla elde edilirler.

Biyopolimerler, sentetik polimerler ile karşılaştırıldığında biyobozunur olmaları, doğada bozduklarında karbondioksit ve su gibi basit moleküllere kadar ayrışabilmelerinden dolayı kompozit sektörü için ilgi odağı haline gelen malzemelerdir [11].

Özellikle temel girdileri petrokimyasal kökenli olan TPU üretiminde, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliollerin ve izosiyanatların kullanımı bu noktada oldukça önem kazanmak-

tadır. Termoplastik poliüretanlar, iki fonksiyonel gruba sahip izosiyanat ve poliollerin tepkimesiyle elde edilen, doğrusal zincir yapısına sahip blok kopolimerlerdir. Petrol kimyasal kökenli geleneksel TPU'ya alternatif olarak üretilen BioTPU'ların biyolojik içeriklerini çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilen polioller oluşturmada olup bu poliollerin düşük maliyetleri, yenilenebilirlikleri, biyoyoumlulukları ve biyobozunurluk süreçlerinin kontrol edilebilir olmaları BioTPU'ların ticari olarak markalaşmasında oldukça önemli etkenlerin başında gelmektedir [12]. 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 [13]. BioTPU'lar petrokimyasal 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 [14, 15]. Sentezleri sırasında kullanılan hammaddelerin seçimine göre istenilen özelliklerde üretilebilmeleri ve segmentli yapının kazandırdığı farklı mekanik özelliklere sahip olmaları dışında biyoyoumlulukları sebebiyle biyomedikal sektöründe de yoğun olarak kullanılmaktadırlar [16].

Kompozit malzemeleri oluşturmak için organik veya inorganik yapıya sahip 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 [17, 18]. Özellikle HST kili, morfolojik yapıları bakımından karbon nanotüplere olan benzerlikleri ve karbon nanotüplere oranla oldukça ucuz olmaları sebebiyle nanoteknoloji çalışmalarında kullanımı araştırmaya ve geliştirmeye açık bir konudur [19].  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$  kimyasal formülüne sahip halloysit, kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle oluşan, çapları 10-150 nm ve uzunlukları ise 1-15 µm arasında değişiklik gösteren iki katmanlı tüpsü yapılardır [20-22]. Yeşil nanoteknolojide trend belirleyiciler olarak karşımıza çıkan ve doğadan elde edilen halloysitlerin takviye malzeme olarak kullanıldığı polimerik kompozit yapılar, biyokompozit olarak kabul görmektedir [23]. Doğal ve biyoyoumlu olmaları, toksik etki göstermemeleri, yüksek termal ve mekanik özellikleri, modifikasyona elverişli olmaları, düşük maliyetleri, yüksek uzunluk/çap oranları, geniş yüzey alanları ve yüksek kation değişim kapasiteleri halloysitlerin, ilaç salınım sistemleri, membran sistemleri, ileri teknoloji seramiklerinin kullanıldığı elektronik devreler gibi birçok farklı alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [24].

Nanoteknolojinin araştırmaya açık bir diğer konusu da nano boyutlara sahip liflerdir. Nanolifler genel olarak, çapları 1 µm'den daha az ve uzunlukları çaplarına oranla oldukça fazla olan ipliksi yapılar olarak tanımlanmaktadır [25, 26]. Ayrıca tekstil ve elyaf literatürüne bakıldığında nanoliflerin 100 nm - 500 nm aralığında çaplara sahip elyaflar olarak da tanımlandığı görülmektedir [27]. Nanoliflerin küçük gözenek boyutları ve yüksek yüzey alanı/hacim oranları sağlıktan, enerjiye, savunmadan, tekstile birçok alanda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [28]. Nanolif üreti-

minde bilinen pek çok yöntem (çekme, kalıp sentezi, kendiliğinden birleşme, faz ayrımı) olmasına rağmen içlerinden en kabul göreni ve uygulanabilirliği en kolay olan yöntem elektro çekim tekniğidir. Bu tekniğin fonksiyonel lif üretimine olanak sağlaması ve lif morfolojisini kontrol edebilme şansı vermesi açısından birçok araştırmacı için heyecan verici bir alandır [29]. Elektro çekim, 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 [30-33]. Elektro çekim 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 gibi tekstil endüstrisinden doku mühendisliğine kadar birçok alanda uygulanabilirliğini arttıran avantajlara sahiptir. Ancak, elektro çekim tekniği, sahip olduğu birçok avantajın yanı sıra dezavantajları da olan bir tekniktir. Özellikle sistemin kullanım kolaylığı sağlanmasına rağmen stabil olmayan jet oluşumu ve birçok parametrenin lif boyutu ile yapısını önemli ölçüde etkilemesi elektro çekim yönteminin en önemli dezavantajları olarak kabul edilmektedir [34, 35]. Akışkanlar mekaniği, polimer kimyası, temel fizik ve elektrik gibi birçok bilim dalını birleştiren multidisipliner çalışma prensibine sahip olan elektro çekim tekniğinde, sürece etki eden birçok parametre bulunması sistemin kontrol edilebilirliğini oldukça güçleştir-mektedir [36]. Ancak, Tablo 1'de sınıflandırılan parametrelerin lif morfolojisi üzerine etkilerinin iyi anlaşılması ve optimize edilmesi sayesinde istenilen morfolojiye sahip düzgün nanolifler elde etmek mümkündür.

**Tablo 1.** Elektro çekim sürecine etki eden parametreler [37].

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

Bu bilgiler doğrultusunda yapılan bu çalışmada, elektro çekim tekniği kullanılarak biyokompozit yapıları nanolif üretimi ve elde edilen nanoliflerden uygun morfolojide olanlarla, nanoteknolojinin kullanıldığı farklı uygulamalar için kullanım alanı oluşturma amaçlanmaktadır. Biyokompozit nanolif üretiminde matris malzeme olarak biyolojik bazlı TPU seçildi. Nanolifleri fonksiyonlandırabilmek ve mekanik olarak desteklemek amacıyla takviye malzeme olarak da yerli ve milli kaynaklardan elde edilen HST kullanıldı. Çalışmalar kapsamında, HST'in lif morfolojisi üzerine etkilerini belirlemek için elektro çekimde kullanılan polimer çözeltilerinin reolojik özellikleri incelendi. Hazırlanan nanolif örneklerinin yüzey morfolojilerini görüntü-

lemek için SEM kullanıldı ve nanoliflerin yapısına eklenen HST'in, nanolif hidrofilitesi üzerine yaptığı değişiklikleri belirlemek için temas açısı analizleri gerçekleştirildi.

## 2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma kapsamında, elektro çekim yöntemi kullanılarak HST katkıları nanolifler üretildi ve üretim iki aşamada gerçekleştirildi. Bu aşamaların ilki, katkısız nanoliflerin üretimi ve sistem parametrelerinin optimizasyonudur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise HST katkıları nanolifler üretilerek elde edilen nanoliflerin morfolojik özellikleri incelendi.

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada nanolif üretmek için, Lubrizol firmasına ait % 46 oranında biyolojik kökene sahip Pearlthane ECO D12T85 (Ortalama molekül ağırlığı 120.000-140.000 g/mol) ürün kodlu BioTPU ve çözücü olarak ise Sigma-Aldrich firmasının % 99 saflık derecesine sahip dimetilformamid (DMF) organik çözücü kullanıldı. Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen liflerin yapısına eklenen ve ortalama tanecik boyutu 7 mikron olan HST kili ise Eczacıbaşı Esan firmasından temin edildi.

### 2.2. Metot

Öncelikle uygun morfolojide nanolif elde etmek için, aynı çözücü kullanılarak farklı polimer konsantrasyonlarında saf BioTPU çözeltileri hazırlandı ve elektro çekim 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 HST oranlarına sahip BioTPU/HST çözeltileri hazırlanarak nanolifler üretildi.

Elde edilen bütün nanolifler, Inovenso firmasına ait yatay iğneli NE100 model elektro çekim cihazı kullanılarak 25 °C ve %35-45 bağıl neme sahip ortam koşullarında 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 alüminyum folyo ile kaplanan dikdörtgen plaka üzerine biriktirildi.

#### 2.2.1. BioTPU çözeltilerinin hazırlanması

Sistem optimizasyonuna, en önemli çözelti parametrelerinden biri olan konsantrasyon değişimi ile başlanarak uygun morfolojide nanoliflerin üretilmesi için ağırlıkça % 5, 7.5, 10, 12.5 ve 15 oranında polimer içeren, beş farklı konsantrasyonda katkısız BioTPU çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan her bir çözelti, homojen bir çözünme sağlamak için yaklaşık 40 °C'de 300 d/dk hıza sahip manyetik karıştırıcı üzerinde 6 saat boyunca karıştırıldı.

#### 2.2.2. BioTPU nanolif üretim

Ön denemeler ve literatür taramaları sonucunda, lif çekiminde her bir çözelti 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 çalışarak nanoliflerin üretimi gerçekleştirildi. Başlangıç parametresi baz alınarak,

lif morfolojisini etkileyen polimer konsantrasyonu, akış hızı, gerilim ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklık sistematik olarak değiştirilerek elektro çekim sistemi optimize edildi.

Farklı konsantrasyonlardaki BioTPU çözeltilerine ait optimizasyon parametreleri Tablo 2'de görülmektedir.

**Tablo 2.** 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

Liflerin morfolojik yapılarını görüntülemek için farklı proses şartlarında üretilen bütün lifler SEM analizi ile incelendi. % 12.5 polimer konsantrasyonuna sahip çözeltilerin iğne ucu ve plaka arası uzaklığın 20 cm, akış hızının 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 çözeltisi konsantrasyonunun % 12.5, proses şartlarının 20 cm, 1 ml/sa, 15 kV olması gerektiğine karar verildi.

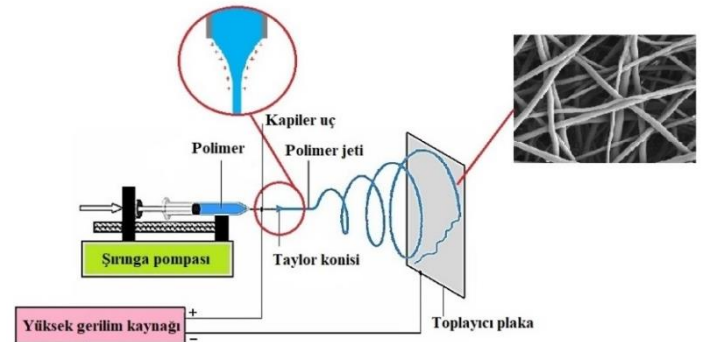
### 2.2.3 BioTPU/HSTçözeltilerinin hazırlanması

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 kurutulmuş bu HST'ler, herhangi bir öğütme işlemi uygulanmadan temel çözelti içerisindeki katı madde miktarı baz

alınarak çözeltilere 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 d/dk dönme hızına sahip 37 °C'de manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı ve HST'lerin çözücü içerisinde dağılımını arttırmak amacıyla elektro çekim işlemi öncesi çözeltiler, vorteks karıştırıcıyla birkaç dakika daha karıştırılarak elektro çekime hazır hale getirildi.

### 2.2.4 BioTPU/HST nanolif üretimi

Üretimin son aşamasında, optimum proses şartları kullanılarak elektro çekim için hazır hale getirilen HST katkılı çözeltiler kullanılarak nanolif üretimi gerçekleştirildi. Şekil 1'de bu çalışmada kullanılan elektro çekim sisteminin şematik deney düzeneği görülmektedir.



**Şekil 1.** Basit bir elektro çekim düzeneği [32].

HST katkılı lif üretimine ait sistem parametreleri ve çözelti içerisindeki HST konsantrasyonları Tablo 3'te görülmektedir.

**Tablo 3.** HST/BioTPU lif üretiminde kullanılan sistem parametreleri ve çözelti içerisindeki HST konsantrasyonu.

Halloysit 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 halloysit 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 d/dk devir hızında çalışan L3 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.

Çözeltilerin doğrusal viskoelastik bölgelerini belirlemek ve frekans taraması testi için doğrusal bölge içinde kalan uygun gerinim değerini saptamak için yapılan uzama testi, hazırlanan bütün çözeltiler için 1 Hz frekans değerinde ve % 0.01–1000 gerinim aralığında gerçekleştirildi.

Çözeltilerin viskoelastik özelliklerini belirlemek ve deformasyon hızlarını takip etmek için yapılan frekans tarama testi, uzama tarama testinde belirlenen doğrusal viskoelastik bölge içinde kalan % 0.4 gerinim değerinde, 0.1 Hz–100 Hz frekans aralığında gerçekleştirildi.

Dinamik viskozitenin farklı kayma hızlarındaki değişimini inceleyebilmek için yapılan akış testi, 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 Temas açısı analizi

Üretilen liflerin su emme davranışlarını ve farklı konsantrasyonlarda yapıya eklenen halosiyitin, 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 µl 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 [38].

### 2.3.2.2 SEM analizi

Halosiyitin 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

sprektroskopisi (EDS) yöntemi ile liflerinin elemental analizleri yapıldı. Elde edilen nanoliflerin ortalama çap değerleri Image J programı kullanılarak hesaplandı ve toplam 5 farklı numunenin her biri için yüz farklı lif incelendi.

## 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1 Çözeltilerin fizikokimyasal analiz sonuçları

#### 3.1.1 Çözeltilerin iletkenlik ve viskozite ölçümü sonuçları

Elektro çekim sürecini ve elde edilen nanoliflerin yüzey morfolojilerini doğrudan etkileyen parametrelerin başında, polimer çözeltisinin sahip olduğu özellikler gelmektedir. Çözelti viskozitesinin ve polimerin molekül ağırlığının 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 veya polimerin molekül ağırlığının artırılmasıyla da polimer jetin sürekliliği sağlanarak boncuklu yapı oluşumunun önüne geçilmekte ve lif çapında ise artışlar görülmektedir [39-42]. Eğer polimer çözeltisi yeterli iletkenliğe sahip değilse, bir miktar tuz veya polielektrolit eklenerek çözeltinin iletkenliği yükseltilerek elektro çekim yönteminde kullanılabilmesi sağlanmakta ve yük taşıma kapasitesi artan polimer jeti elektriksel alan içerisinde daha büyük gerilme kuvvetlerine maruz kalarak lif çapının küçülmesine neden olmaktadır [43]. Elektro çekimin 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 [41].

Tablo 4'te, % 12.5 BioTPU konsantrasyonuna sahip BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerine ait iletkenlik ve viskozite ölçümleri verilmektedir. Ölçülen en yüksek iletkenlik değeri, 1.8 µS/cm ile % 12.5 BioTPU çözeltisine ait olup çözelti içerisinde halosiyitin eklenmesiyle birlikte elektriksel iletkenlikte düşüşlerin yaşandığı ve çözelti içerisindeki halosiyit oranının % 0.1'den % 1.0'e artırılması sonucunda elektrik iletkenliğinin 1.7 µS/cm'den 1.5 µS/cm'ye düştüğü görülmektedir. Halosiyitin yalıtkan özelliği sahip her bir silikat tabakası, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi engelleyerek polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olmaktadır [43, 44].

**Tablo 4.** BioTPU ve HST/BioTPU çözeltilerinin iletkenlik ve viskozite değerleri.

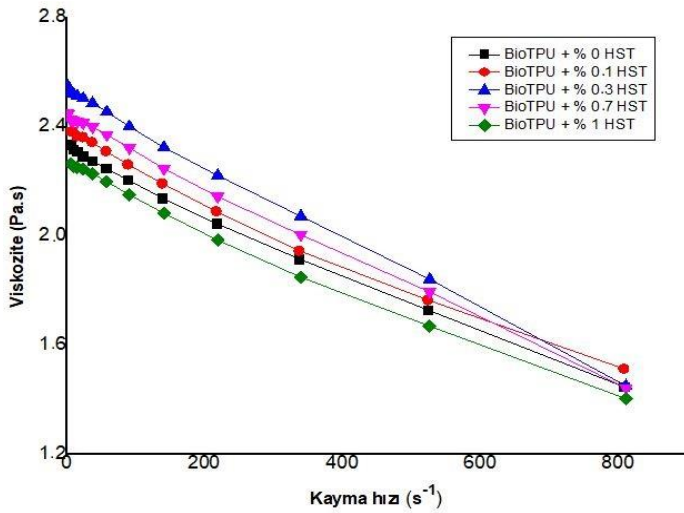
Çözelti	İletkenlik (µS/cm)	Viskozite (Pa.s)
BioTPU + % 0 HST	1.8	2.1
BioTPU + % 0.1 HST	1.7	2.2
BioTPU + % 0.3 HST	1.6	2.5
BioTPU + % 0.7 HST	1.5	2.7
BioTPU + % 1.0 HST	1.5	2.9

Çözeltilere ait viskozite değerleri incelendiğinde, halosiyit içermeyen BioTPU çözeltisinin viskozite değeri 2.1 Pa.s ölçülürken en yüksek halosiyit konsantrasyonuna sahip çözeltinin

viskozite değerinin 2.9 Pa.s olduğu görülmektedir. Halosytin beklenildiği üzere katkısız çözelti viskozitesini bir miktar arttırdığı ancak viskozite artışında ciddi farklar yaratmadığı sonucuna varılmaktadır [45].

### 3.1.2 Çözeltilerin reoloji analizi sonuçları

Bu çalışmanın bir önceki aşamasında, viskozimetre cihazı kullanılarak sabit kayma hızında çözeltilerin dinamik viskozite değerleri belirlendi. Bu aşamada da reometre cihazı ile çözeltilerin artan kayma hızlarındaki viskozite değişimleri ölçüldü. Şekil 2’de katkısız BioTPU çözeltisi ile halosyt katkılı BioTPU çözeltilerine ait kayma hızı – viskozite değişimi grafiği verilmektedir.



Şekil 2. Katkısız BioTPU çözeltisi ile farklı konsantrasyonlarda HST içeren BioTPU çözeltilerine ait kayma hızı-viskozite değişimi grafiği.

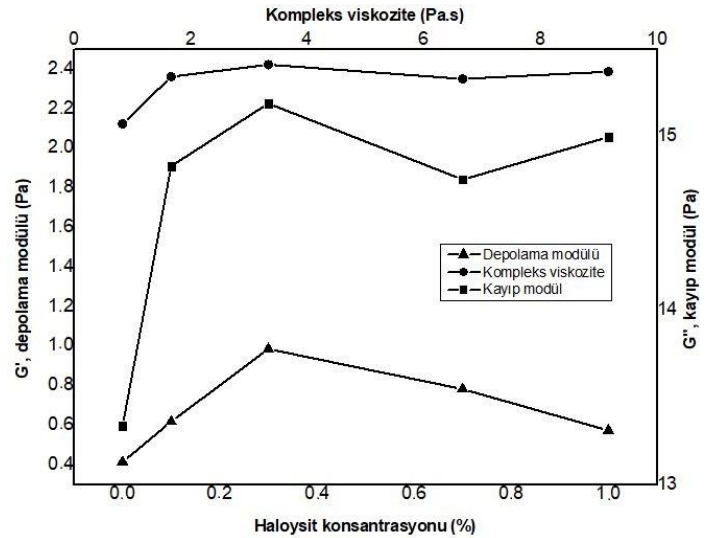
Akış eğrileri incelendiğinde, katkısız BioTPU çözeltisi ile farklı halosyt konsantrasyonlarına sahip BioTPU çözeltilerinin kayma hızı arttıkça viskozitelerinin azaldığı ve çözeltilerin kayma incelmeye uğrayarak Newtonian olmayan akış sergilediği açıkça görülmektedir [46]. Yüksek kayma hızlarına ulaşıldıkça 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 [45].

Halosyt katkılı BioTPU çözeltileri ile katkısız BioTPU çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkları çok az olduğundan, elektro çekim öncesi hazırlanan çözeltilerin kayma viskoziteleri arasındaki farklar da çok belirgin değildir. Şekil 2’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 edildi. 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 % 1.0 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 edildi.

Şekil 3’te 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 arttığı 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 konsantrasyon 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 [47, 48].



Şekil 3. Halosyt konsantrasyonuna bağlı olarak G', G'' ve viskozite değerlerinin değişimi.

Çözeltilerin modül grafikleri incelendiğinde, halosyt 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 halosyt 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 halosyt içermeyen BioTPU çözeltisine ait olduğu görülmektedir. Çözelti içerisinde farklı konsantrasyonlarda halosytin eklenmesiyle birlikte modül değerlerinde yaşanan bu artışlar, elektro çekim prosesi sırasında oluşan polimer jetin sürekliliğinin korunmasını önemli ölçüde etkilemektedir [46, 49].

### 3.2 Liflerin karakterizasyon analizlerinin sonuçları

#### 3.2.1 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" olarak nitelendirilmekte olup katı yüzey üzerinde duran su damlasının temas açısının 150°'yi geçmesiyle birlikte yüzeyler "süperhidrofob" olarak adlandırılmaktadır [50, 51].

Elde edilen HST katkısız ve HST katkılı nanoliflerin temas açısı ölçümlerine ait sonuçlar Tablo 5'te verilmektedir. Yapılan analizler sonucunda, Şekil 4a)'da gösterildiği üzere en yüksek temas açısı değerinin 128° ile HST içermeyen BioTPU nanolifine ait olduğu ve nanolif yüzeylerinin hidrofobik özellik taşıdığı görülmektedir.

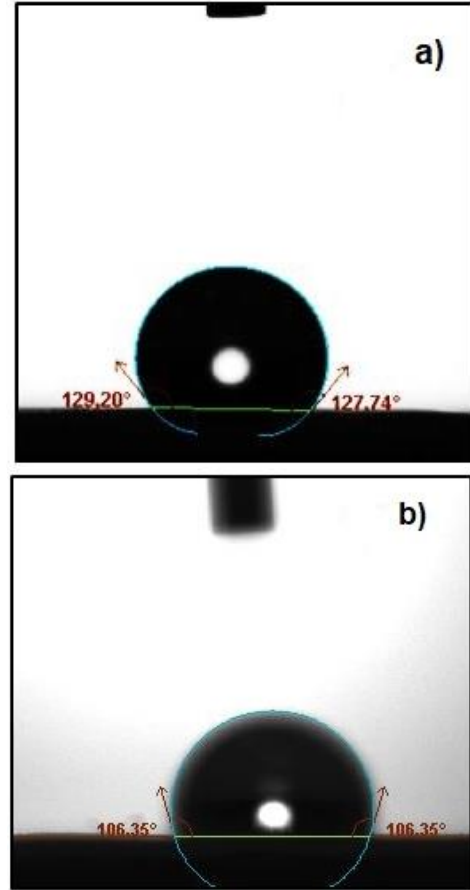
**Tablo 5.** BioTPU ve HST/BioTPU nanolif yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçları.

Numune	Temas açısı (°)
BioTPU + % 0 HST	128
BioTPU + % 0.1 HST	128
BioTPU + % 0.3 HST	106
BioTPU + % 0.7 HST	107
BioTPU + % 1.0 HST	109

Nanoliflerin yapısına hidrofilik özelliğe sahip HST kilinin eklenmesiyle birlikte elde edilen tüm HST katkılı nanoliflerin temas açısı değerlerinde anlamlı düşüşlerin yaşandığı gözlemlenmektedir [52]. Ancak Şekil 4 b)'de görüldüğü üzere, en düşük temas açısının 106° ile % 0.3 HST içeren nanolifte ölçülmesi, temas açısı değişimi ile HST konsantrasyon değişimi arasında bir bağlantı olmadığını göstermektedir.

Şekil 4'teki sonuçlar ışığında, nanofibröz yapı ve morfolojinin temas açısı üzerindeki etkisine bakıldığında, halosyt içeren nanolifin temas açısının halosyt içermeyen nanolifin temas açısından daha düşük olduğu görüldü. Ortalama lif çaplarının birbirinden farklı olduğu ve bu nanoliflerin çapı azaldıkça temas açısının arttığı gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir [53]. Bu fenomen, pürüzlü bir yüzeyin ıslanma davranışını açıklama getiren Wenzel denklemi ile ifade edilebilir. Wenzel'in açıklamasına göre, yüzey hidrofilik gruplardan oluştuğunda artan yüzey pürüzlülüğü ile yüzeyin temas açısı azalır [54]. Bu nedenle, daha ince nanoliflerinin daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu ve bu nedenle daha kalın nanoliflere göre daha yüksek temas açısına sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Nanolifin temas açısının sadece yüzey kimyasal özelliğinden değil, aynı zamanda elektro çekim proses parametrelerinden de etkilenebileceği unutulmamalıdır [53]. Literatürde, çözelti konsantrasyonunun artırılması, daha büyük polimer zinciri dolanmalarına ve daha az zincir hareketliliğine neden olduğu gösterildi. Bu, elektro çekim işlemi sırasında jet uzamasına ve bozulmasına ve liflerin daha büyük çapa sahip olmasına ve temas açısının düşmesine neden olur [55]. Ancak hem çözelti konsantrasyonu hem de nanolif çapının bir kombinasyonu, nanoliflerin nihai özelliklerini ve temas açısını belirlemektedir [56].



**Şekil 4.** Temas açısı ölçümlerinin görüntüleri: a) BioTPU nanolif ve b) % 0.3 HST katkılı BioTPU nanolif

#### 3.2.2 SEM analizi sonuçları

Lif yapısını ve morfolojisini etkileyen çözelti parametrelerinden sonra bu sürece etki eden bir diğer önemli parametre, proses şartlarıdır. Elektro çekim işleminde çözeltiye uygulanan voltaj oldukça önemli bir parametre olup sadece belirli bir eşik değerin üzerine çıktığında 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 oluşturulmadığı görülmektedir [57]. 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 incelenerek lif çaplarında düşüşler yaşanmasına neden olduğu ifade edilmek-



tedir [57]. Ancak gerilimdeki bu artış, liflere belli bir noktaya kadar inceleme sağlamakta olup optimum voltaj değerinin üzerinde çıkılması liflerin tekrar kalınlaşmasına yol açmaktadır [42].

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 [41]. 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 [58].

Bu sebeple, proses şartlarının nanolifler üzerindeki morfolojik etkilerini incelemek için SEM analizi gerçekleştirildi. Şekil 5'te halloysite ve optimum proses şartlarında (20 cm, 1 ml/sa, 15 kV) üretilen farklı polimer konsantrasyonuna sahip nanoliflere ait SEM görüntüleri verilmektedir. 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 sağlamadığından çözücü molekülleri kendi içlerinde etkileşime geçerek damla oluşumuna neden olmaktadır. Polimer konsantrasyonunun artmasıyla lif yüzeylerindeki boncuk çaplarının giderek düştüğü, boncuk oluşumunun küresel biçimden yassı biçime dönüştüğü görülmektedir [59, 60].

% 12.5 ile % 15 polimer konsantrasyonuna sahip nanoliflerde boncuklanma probleminin ortadan kalktığı ve düzgün yüzeylere sahip nanoliflerin elde edildiği gözlemlenmektedir. Yüksek polimer konsantrasyonlarına ulaşılmadan elektro çekim şartları optimize edilerek boncuklanmanın önüne geçilmek istenirse de başarılı olunamadığı ve lif yüzeylerinde boncuklu yapının gözlemlenmediği en uygun polimer konsantrasyonu % 12.5 olduğu

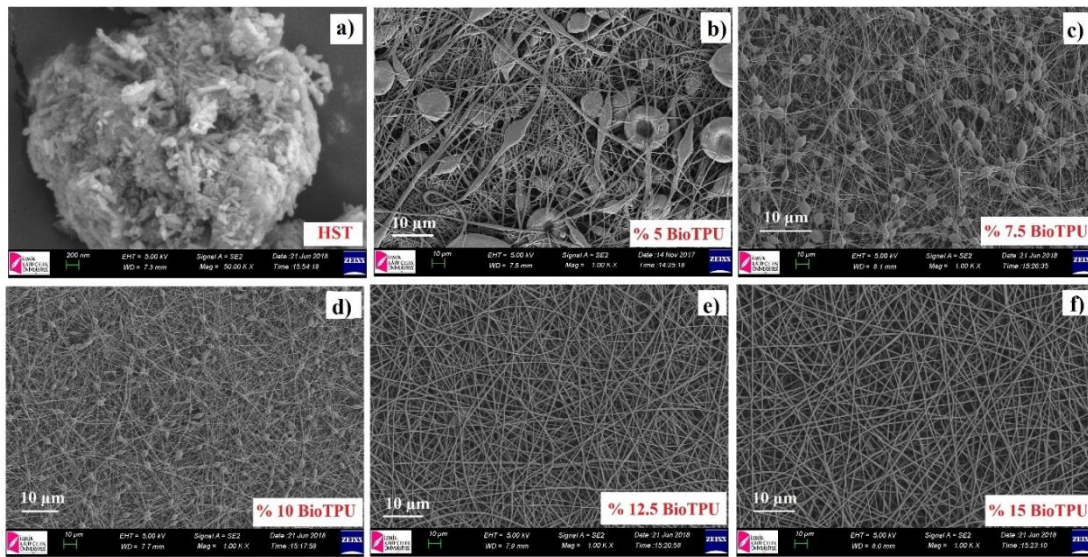
görülmektedir. Optimum proses şartlarında çekilen % 15 BioTPU konsantrasyonuna sahip nanolif yüzeylerinin de oldukça düzgün olduğu ancak çalışmanın ikinci aşamasında yapıya eklenecek olan halloysitin çözelti viskozitesini arttıracakları öngörüldüğünden optimum polimer konsantrasyonu olarak seçilmedi [61, 62].

Şekil 6'da %12.5 polimer konsantrasyonuna sahip katkısız ve HST katkılı nanoliflere ait x1000 ve x25000 büyütmede alınan SEM görüntüleri görülmektedir.

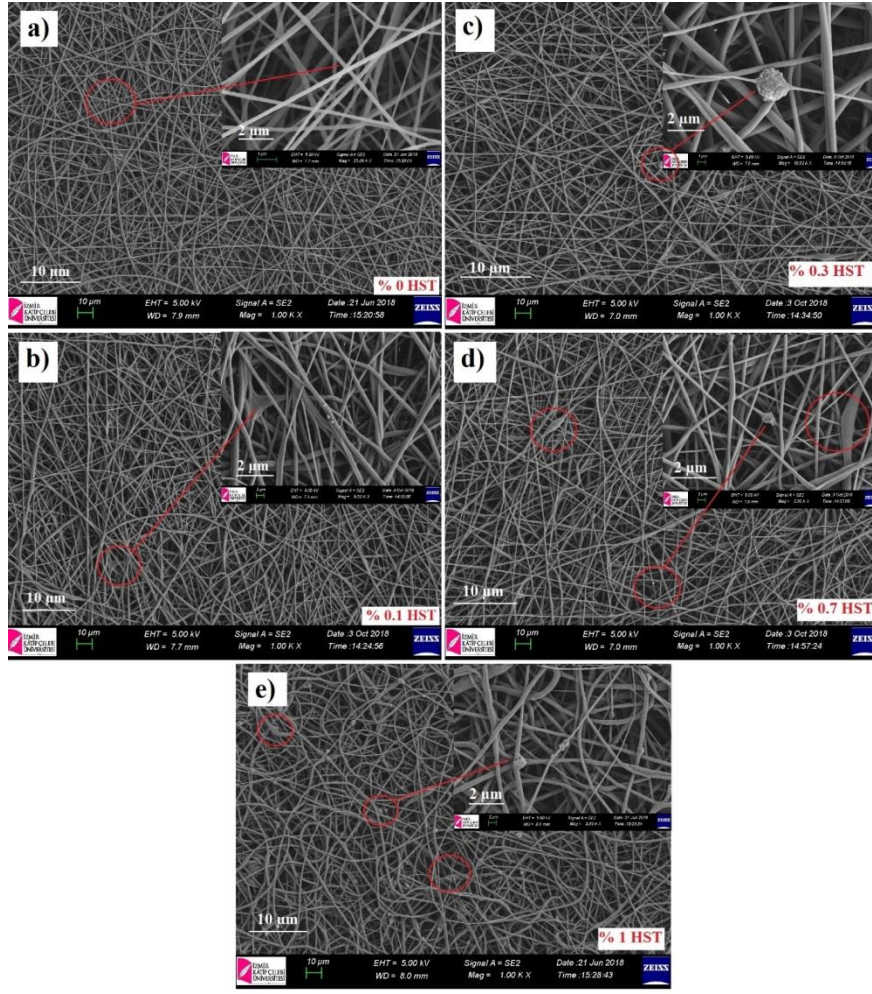
Şekil 6a) incelendiğinde HST katkısız BioTPU nanolifine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, lif ekseni boyunca lif kesitinin üniform, lif çapları dağılımının dengeli ve lif yüzeylerinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Yapıya halloysitin eklenmesiyle birlikte lif morfolojisinde bozulmaların yaşandığı, çözelti viskozitesindeki artışa bağlı olarak lif çaplarında kalınlaşmaların meydana geldiği ve lif çaplarının dağılımında düzensizliklerin başladığı görülmektedir. SEM görüntüleri dikkatle incelendiğinde halloysitlerin nanoliflerin yapısına tutunduğu ancak halloysit tabakalarının yeteri kadar açılmadığı ve lif yüzeylerinde topraklandığı görülmektedir.

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, elektro çekim sırasında oluşan polimer jetin stabilitesini olumsuz etkilediğinden Şekil 8'de görüldüğü gibi lif yüzeylerinde morfolojik bozulmaların başlamasına sebep olmaktadır [46].

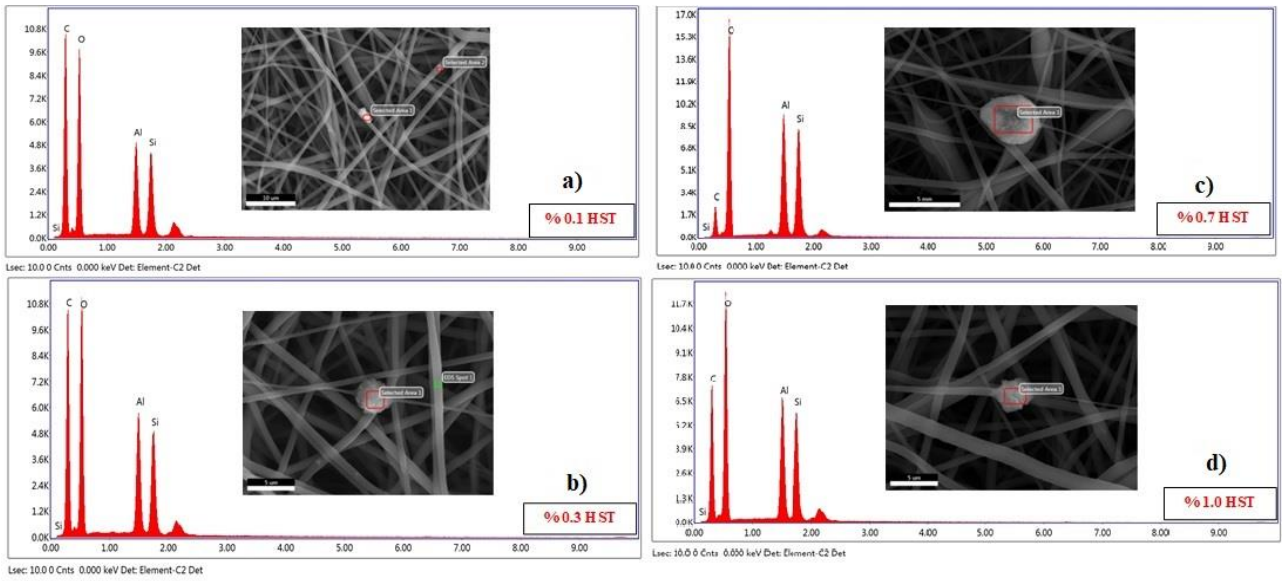
Halloysitin, liflerin yapısına tutunduğu yapılan elemental analizler ile desteklenmekte olup Şekil 7'de EDS analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. EDS spektrumlarında, halloysitin dış yüzeylerinde bulunan tetrahedral silika tabakalarından gelen Si atomuna ve iç yüzeylerinde bulunan oktahedral alümina tabakalarından gelen Al atomuna ait pikler görülmektedir [63].



Şekil 5. Halloysite ve aynı elektro çekim şartlarında üretilen ve farklı polimer konsantrasyonlarına sahip nanolif yüzeylerine ait SEM görüntüleri: a) HST x50000 b) % 5 BioTPU x1000 c) % 7.5 BioTPU x1000 d) % 10 BioTPU x1000 e) % 12.5 BioTPU x1000 ve f) % 15 BioTPU x1000



**Şekil 6.** %12.5 polimer konsantrasyonuna sahip katkısız ve HST katkıli nanoliflere ait SEM görüntüleri: a) % 0 HST x1000 (inset, x25000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü), b) % 0.1 HST x1000 (inset, x25000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü), c) % 0.3 HST x1000 (inset, x25000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü), d) % 0.7 HST x1000 (inset, x25000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü) ve e) % 1 HST x1000 (inset, x25000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü).



**Şekil 7.** HST katkıli nanoliflere ait EDS analizi sonuçları: a) % 0.1 HST katkıli nanolif b) % 0.3 HST katkıli nanolif c) % 0.7 HST katkıli nanolif ve d) % 1.0 HST katkıli nanolif

ImageJ programı kullanılarak ortalama lif çapları belirlenen nanoliflere ait çap değerleri Tablo 6'da verilmektedir. En düşük lif çapı  $555 \pm 16$  nm ile HST içermeyen BioTPU nanolifinde, en yüksek lif çapı ise  $747 \pm 23$  nm ile % 1.0 HST içeren nanolifte ölçüldü. Yapıya eklenen halosytin viskoziteyi artırmasıyla birlikte lif çaplarında artışlar meydana geldiği ancak % 0.3 HST konsantrasyonundan sonra çözelti viskozitelerinde, düşüşlerin yaşanmasına rağmen lif çaplarında azalmaların olmaması, artan halosyt konsantrasyonuna bağlı olarak çözelti iletkenliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [42].

**Tablo 6.** BioTPU ve HST/BioTPU nanoliflerine ait ortalama lif çapı.

Halosyt Konsantrasyonu (% wt)	Kompleks viskozite (Pa.s)	İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ )	Ortalama lif çapı (nm)
0	2.12	1.8	$555 \pm 16$
0.1	2.36	1.7	$564 \pm 22$
0.3	2.42	1.6	$644 \pm 20$
0.7	2.35	1.5	$735 \pm 26$
1.0	2.38	1.5	$747 \pm 23$

#### 4 SONUÇLAR

Mevcut çalışma, biyo-bazlı termoplastik poliüretan ile Türkiye'nin kendi öz kaynaklarından sağlanan halosyt mineralini kullanılarak yüksek katma değere sahip biyokompozit yapıları nanolif üretimini elektro çekim sistemiyle başarıyla gerçekleştirirken umut verici pratik uygulamalara yönelik yollar açmaktadır. Elde edilen halosyt katkılı nanoliflerin ortalama lif çapının  $555$  nm ile  $747$  nm arasında değiştiği görülmektedir. BioTPU çözeltisi içerisindeki halosyt 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 gözlemlendi. Halosyt konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözelti iletkenliği azaldığı ve düşen viskozite değerlerine rağmen nanolif çaplarında artışlar tespit edildi. Halosyt katkılı BioTPU çözeltilerinin, viskozite ve modül değerlerinde bir noktadan sonra yaşanan azalmalara rağmen nanoliflerin çaplarında artışlar görülmesi, çözelti iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirildi. % 0.3 HST konsantrasyonundan sonra viskozite ve modül değerlerinde yaşanan bu azalmaların, halosytin çözelti içerisinde homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmüş ve SEM görüntüleri ile bu görüş desteklenmektedir. Lif içerisindeki halosyt konsantrasyonunun % 0.3'ü aşmasıyla birlikte lif morfolojilerinde bozulmalar ve lif çaplarında düzensizlikler tespit edildi. Lif yüzeyine tutunan nanoliflerin, dolgu ve polimer matris arasında kimyasal bağın gerekmediği ve güçlü etkileşimlere ihtiyaç duyulmayan alanlarda kullanılabilmesine karar verildi. BioTPU nanolif yüzeylerinin hidrofobik özellik gösterdiği ve yapıya eklenen halosytin, lif yüzeylerinin saf su ile yaptığı temas açısı değerlerini bir miktar azalttığı ancak liflerin hidrofobik özelliğinde değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

#### TEŞEKKÜR

Bu araştırma, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 2016-ÖDL-MÜMF-0007 tarafından finansal olarak desteklenmektedir. Yazarlar ayrıca halosyt kilini bu çalışma için

sağladıklarından dolayı Eczacıbaşı Esan firmasına teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR

- 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.
- 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.
- 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.
- Jawaid, M., Sapuan, S. M., & Allothman, O. Y. (Eds.), (2017), *Green biocomposites manufacturing and properties*, Springer International Publishing, Gewerbestrasse.
- Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., Mohanty, A. K., (2013), *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*, Progress in Polymer Science 38, 1653–1689.
- Yoruç, A. B. H., Uğraşkan, V., (2017), *Yeşil Polimerler ve Uygulamaları*, Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, 017102 (318-337).
- Rao, M. G., Bharathi, P., & Akila, R. M., (2014), *A comprehensive review on biopolymers*, Scientific Reviews & Chemical Communications, 4(2), 61–68.
- Hassan, M. E., Bai, J., Dou, D. Q., (2019), *Biopolymers: Definition, Classification and Applications*, Egypt. J. Chem. Vol. 62, No. 9. pp. 1725 – 1737.
- 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.
- European Bioplastics, (2018). *What are bioplastics? Material types, terminology, and labels – an introduction*, Berlin.
- Niaounakis, M., (Ed.), (2015), *Biopolymers: applications and trends*, William Andrew Publishing, New York.
- Liu, Z., & Kraus, G. (Eds.), (2015)., *Green materials from plant oils*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (Eds.), (2005), *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, CRC Press and Taylor & Francis Group, USA.
- Pilla, S. (Ed.), (2011), *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*, Scrivener Publishing, USA.
- Salvatella, D., (2016, Ocak), *BioTPU*, Bioplastics Magazine, s.56.
- 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.
- Choi, W.J., Kim, S.H., Kim, Y.J. & Kim, S.C., (2004), *Synthesis of Chain-Extended Organifer and Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites*, Polymer, 45, 6045–6057.

18. Seydibeyoğlu, M.O., Demiroğlu, S., Atagur, M., & Yanar Ocaktan, S., (2017), *Modification of Clay Crystal Structure with Different Alcohols*, Scientific Research Publishing, 8 (11), 709-715.
19. 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.
20. Pattanayak, A., & Jana, S. C., (2005), *Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods*, Polymer, 46, 3275-3288.
21. Churchman, G. J., & Carr, R. M., (1972), *Stability fields of hydration states of a halloysite*. American Mineralogist, 57, 914-923.
22. 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.
23. Üner, G., (2017), *3-Aminopropiltrioksasilan (APTS) ile modifiye polimer/halloysit nanotüplerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
24. Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., & Panda, B. K., (2012), *Halloysite nanotubes and applications: a review*, Journal of Advanced Scientific Research, 3(2), 25-29.
25. Wei, Q., (2012), *Functional Nanofibers and their Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
26. Lou, L., Osemwegie, O., & Ramkumar, S. S., (2020), *Functional nanofibers and their applications*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59, 13, 5439-5455.
27. Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar S. S., (2005), *Electrospinning of Nanofibers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 557-569.
28. Kenry, & Lim, C. T., (2017), *Nanofiber technology: current status and emerging developments*, Progress in Polymer Science, 70, 1-17.
29. Greiner, A., & Wendorff, J. H., (2007), *Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers*, Angewandte Chemie International Edition, 46, 5670-5703.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. Reneker, D. H., & Yarin, A. L., (2008), *Electrospinning jets and polymer nanofibers*, Polymer, 49, 2387-2425.
36. Dinç, H., (2013), *Polivinil borat sentezi; elektrospin yöntemiyle nano fiber hazırlanması ve karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
37. Haider, A., Haider, S., Kang, I. K., (2018), *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology*, Arabian Journal of Chemistry (2018) 11, 1165-1188.
38. Düzyer, Ş., (2014), *Elektro çekim (Electrospinning) yöntemiyle üretilen polyester nanoliflerin medical alanda kullanılabilirliklerinin araştırılması*, (Yayımlanmamış doktora tezi), Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
39. Haghı, A. K., & Akbari, M., (2007), *Trends in electrospinning of natural nanofibers*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 204(6), 1830-1834.
40. 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.
41. Fong, H., Chun, D., & Reneker, H., (1999), *Beaded nanofibers formed during electrospinning*, Polymer, 40(16), 4585-4592.
42. Sill, T. J., & Von Recum, H. A., (2008), *Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering*, Biomaterials, 29(13), 1989-2006.
43. Kaplaner, S., (2010), *Farklı montmorillonit tipi killer kullanılarak polianilin nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
44. 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.
45. Osswald, T., & Rudolph, N. (Eds.), (2014), *Polymer rheology fundamentals and applications*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG., Munich.
46. 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.
47. Liu, M., Li, W., Rong, J., & Zhou, C., (2012), *Novel polymer nanocomposite hydrogel with natural clay nanotubes*, Colloid Polymer Science, 290, 895-905.
48. Demiroğlu Mustafaov, S., Misra, M., Mohanty, A., & Seydibeyoğlu, M.O., (2019), *Fabrication of conductive Lignin/PAN carbon nanofiber with enhanced graphene for the modified electrode*, Carbon, 147, 262-275.
49. Yu, J. H., Fridrikh, S. V., & Rutledge, G. C., (2006), *The role of elasticity in the formation of electrospun fibers*, Polymer, 47, 4789-4797.
50. 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.
51. 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.

52. Çalış, T., (2007), *Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
53. Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K., & Rutledge, G. C., (2005), *Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition*, *Macromolecules*, 38, 9742–9747.
54. Huang, F. L., Wang, Q. Q., Wei, Q. F., Gao, W. D., Shou, H. Y., & Jiang, S. D., (2010), *Dynamic wettability and contact angles of poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes grafted with acrylic acid*, *eXPRESS Polym Lett*, 4, 551–558.
55. Haghi, A. K., & Akbari, M., (2007), *Trends in electrospinning of natural nanofibers*, *Phys Status Solidi A*, 204, 1830–1834.
56. Ziabari, M., Mottaghitalab, V., & Haghi, A. K., (2009), *In Nanofibers: Fabrication, Performance, and Applications*, Chang, W. N., (Ed.); Nova Science Publishers: USA.
57. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (Eds.), (2005), *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific Co, Singapore.
58. Doshi, J., & Reneker, D. H., (1995), *Electrospinning process and applications of electrospun fibers*, *Journal of Electrostatics*, 35, 151–160.
59. Kiremitler, N. B., (2016), *Elektroğırme yöntemiyle nano gümüş katkılı polikaprolakton hidroksiapatit (PCL/HA-AG) nanolif üretimi ve karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi), Erciyes Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
60. Motamedi, A. S., Mirzadeh, H., Hajiesmaeilbaigi, F., Khoulenjani, S. B., & Shokrgozar, M. A. (2017), *Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds*, *Progress in Biomaterials*, Volume 6, Pages 113–123.
61. 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.
62. Petras, D., Slobodian, P., Pavlínek, V., Sáha, P., & Kimmer, D. (2011), *The effect of PVAc solution viscosity on diameter of PVAc nanofibres prepared by technology of electrospinning*, *Novel Trends in Rheology IV AIP Conf. Proc.* 1375, 312-319.
63. 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.