

Silika Aerojelin Hidrofobik Polistiren Nanoliflerin Termal Özellikleri Üzerine Etkisi

Refik ARAT¹

¹ İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.

e-posta: refik.arat@istanbul.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5330-1478>

Geliş Tarihi: 28 Şubat 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Öz

Bu çalışmada, tetraetilen ortosilikat (TEOS) öncülünden sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen silika aerogelleri (SA) içeren, elektroğirme yöntemiyle üretilmiş hidrofobik polistiren (PS) bazlı nanoliflerin yapısal, morfolojik, ıslanabilirlik ve termal özellikleri sırasıyla FTIR, SEM, su temas açısı, DSC ve TGA analizleriyle incelenmiştir. FTIR analizi, SA'nın fiziksel bağlarla PS matrise dağıldığını, polimerin moleküler yapısını değiştirmedini göstermiştir. SEM görüntülerinde SA miktarının artmasıyla birlikte nanolif çaplarında azalma, buna karşın topak oluşumunda ve yüzey pürüzlülüğünde artış görülmüştür. Ayrıca, yapısındaki Si-OH grupları nedeniyle artan SA miktarına bağlı olarak hidrofobik PS nanoliflerin su temas açılarında azalma meydana gelmiştir. Termal özelliklere bakıldığında, SA miktarının artmasıyla beraber PS bazlı nanoliflerin camı geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelmiştir. Bu durum SA'ların plastikleştirici gibi davranarak polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi arttırmasından ve zincir hareketlerini kolaylaştırmasından kaynaklanmıştır. Diğer taraftan SA miktarı arttıkça nanoliflerin termal dayanımları artmış, maksimum bozunma sıcaklıkları 33°C ötelenmiştir. Sonuçta SA katkısı, PS bazlı nanoliflerin hidrofobik özelliğini düşürse de plastikleştirici etkisiyle PS'nin işlenebilir sıcaklığını azaltmış, termal kararlılığını arttırmış ve daha geniş yüzey alanına sahip daha ince nanoliflerin eldesine imkan vermiştir.

Anahtar kelimeler

Polistiren; Silika
Aerojel; Elektroğirme;
Nanolif

Effect of Silica Aerogel on Thermal Properties of Hydrophobic Polystyrene Nanofibers

Abstract

In this study, the structural, morphological, wettability and thermal properties of hydrophobic polystyrene (PS) based electrospun nanofibers, which contains the silica aerogels (SA) synthesized from tetraethylene orthosilicate (TEOS) precursor by sol-gel reaction, were investigated by FTIR, SEM, water contact angle, DSC and TGA analyzes, respectively. FTIR analysis showed that the SA dispersed into the PS matrix by physical bonds and did not change the molecular structure of the polymer. The SEM images displayed that the nanofiber diameters decreased with increasing SA amount, while agglomeration and surface roughness increased. In addition, the water contact angle of the hydrophobic PS nanofibers decreased due to the increased amount of SA containing the Si-OH groups in its structure. Considering the thermal properties, the glass transition temperature of PS based nanofibers decreased with the increase of SA amount. This is due to the fact that the SA act as plasticizers, increasing the free volume between polymer chains and facilitating the chain movements. On the other hand, as the amount of SA increased, the thermal stability of the nanofibers increased, and the maximum decomposition temperature was shifted by 33°C. As a result, the SA additives facilitated the processability of the PS matrix thanks to their plasticizing effect, and increased the thermal stability of the nanofibers. Even though the additives reduced the hydrophobic properties of the nanofibers, provided the formation of thinner fibers with larger surface areas.

Keywords

Polystyrene; Silica
Aerogel;
Electrospinning;
Nanofiber

1. Giriş

Bir kaza sonucu veya doğrudan okyanuslara/denizlere karışan petrol türevleri, çevresel sorunlara neden olduğu kadar okyanus canlılıklarına ve dolaylı olarak insan sağlığına karşı ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Peterson vd. 2003, Allan vd. 2012). Bunun yanında gerekli arıtma yapılmadan çevreye bırakılan endüstriyel ve evsel atık suları, temiz su kaynakları için ayrı bir tehdit unsurudur (Kujawinski vd. 2011, Bidgoli vd. 2019). Yağlı atık suların arıtılmasında fiziksel absorpsiyon, kimyasal reaktiflerin kullanımı, biyolojik arıtma, elektrokimyasal yöntemler, hibrit teknolojiler vb. geleneksel yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Du vd. 2019, Liu vd. 2020). Hidrofobik emici membranlar, basit ve çevreye ikincil kirlilik riski oluşturmaması nedeniyle fiziksel absorpsiyon yönteminde en çok tercih edilen malzemelerdendir (Ye vd. 2021, Kang vd. 2021). Poliakrilonitril (PAN), poliviniliden florür (PVDF), poliimid (PI), poliüretan (PU), polisülfon (PSF) ve polistiren (PS) gibi çeşitli polimer türleri atık suların arıtılmasında membran malzemeleri olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Saleh vd. 2016, Gao vd. 2016, Ma vd. 2017, Zhang vd. 2017, Modi vd. 2019, Moatmed vd. 2019).

Polimer membranların performansını artırmak amacıyla kimyasal modifikasyon, yüzey işleme veya nanopartikül (NP) ilavesi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Cao vd. 2013, Wang vd. 2015, Esfahani vd. 2019). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, silika NP, ZnO NP ve manyetik NP gibi nanokatkıların polimerik matriste karıştırılmasıyla elde edilen nanokompozit membranların gözenekliliğinde, geçirgenliğinde ve ayırma verimliliğinde artış olduğunu göstermiştir (Kamgar vd. 2018, Zhang vd. 2014, Huang vd. 2017, Ge vd. 2015). Membranın kimyasal bileşiminin yanı sıra, üretim süreci de mekanik özellikler, gözeneklilik ve geçirgenlik dahil üzere membran özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Padaki vd. 2015). Daha önce yapılan bazı çalışmalarda, yağ/su ayırma işlemi için basit döküm yöntemiyle hazırlanmış ince film membranlar ve sprey kaplama yöntemiyle kaplanmış pamuklu kumaşlar ya da paslanmaz çelik ve bakır ağlar kullanılmıştır (Lee vd.

2013, Yang vd. 2013, Zhou vd. 2013). Ancak bu membranlar istenilen ayırma kapasitesine sahip olmamakla birlikte yeniden kullanılabilirlikten uzaktır.

Bunların dışında elektroçirilmiş nanolif membranlar, iyi esneklik özellikleri, yüksek spesifik yüzey alanı ve düzgün gözenekli yapısı sayesinde yağ, ağır metal iyonları ve boyalar gibi organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Ramakrishna vd. 2006, Wang vd. 2019). Örneğin Lee vd (2013) tarafından yapılan çalışmada, yağ/su ayırımında elektroçirilmiş PS nanoliflerle kaplanmış paslanmaz çelik ağlar kullanılmıştır. Ding vd (2019) ise yaptıkları çalışmada, ticari olarak satın aldıkları nanosilika partiküllerini PS matriste karıştırmış, elektroçirme yöntemiyle gözenekli yapıda süperhidrofobik mikro/nano lifler hazırlamışlardır. Morfolojik, ıslanabilirlik ve yağ emilim kapasitesi özellikleri incelenen nanolif membranların viskozitesi yüksek yağlara karşı yüksek emilim gösterdiği vurgulanmıştır. Yakın zamanda yapılan diğer bir çalışmada ise Doğan vd. (2022), PS matriste ZnO, MoO₃, NiO, SiO₂, ve TiO₂ katkılarını karıştırarak elektroçirme yöntemiyle kompozit nanolifler üretmişlerdir. Katkı türüne göre su temas açılarında değişkenlik gözlenen PS bazlı nanoliflerin yağ emilim kapasiteleri göz önüne alındığında, MoO₃ ve SiO₂ katkılarını içeren nanoliflerin ayçiçek yağını emme kapasitelerinin saf PS nanoliflere göre sırasıyla %35 ile %46 daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada yukarıda belirtilen çalışmalardan farklı olarak ticari bir ürün kullanmak yerine TEOS öncülü üzerinden sol-jel reaksiyonuyla silika aerojel sentezlenmiştir. DMAc:THF (1:1, v/v) çözücü karışımında hazırlanan PS çözeltisine, polimer miktarının %5, %15 ve %30 oranlarında silika aerojel katılmış, bu çözeltilerden elektroçirme yöntemiyle kompozit nanolifler elde edilmiştir. Önceki çalışmalarda da vurgulandığı gibi yağ emilim kapasitelerinin yüksek olması beklenen PS bazlı hidrofobik nanoliflerin; yapısal, morfolojik ve ıslanabilirlik özelliklerinin yanı sıra termal özellikleri incelenmiş, silika aerojel katkısının PS matrisin termal davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Silika aerojel sentezi için gerekli olan; tetraetilen ortosilikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; reagent grade, %98; 208,33 g/mol; TEOS), n-hekzan (C_6H_{14} ; Emplura, 86,18 g/mol), hidroklorik asit (HCl; ACS reagent, %37; 36,46 g/mol), amonyum hidrosit çözeltisi (NH_4OH ; ISO reagent, ~%25 amonyak içeriği; 35,05 g/mol), mutlak etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ACS reagent; 46,07 g/mol; EtOH) çözeltileri Merck Milipore firmasından temin edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı granül halindeki polistiren (PS; ürün kodu 3450, $1,04 \text{ g/cm}^3$) Total France firmasından alınmıştır. Elektroğirme yöntemiye nanolif üretmek için PS çözeltileri, Sigma-Aldrich firmasından temin edilen *N,N*-Dimetil asetamid ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; susuz, %99,8; 87,12 g/mol; DMAc) ve tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; ReagentPlus®, $\geq 99,0\%$; 72,11 g/mol; THF) çözeltileriyle hazırlanmıştır.

2.1 Silika aerojel sentezi

TEOS öncülü üzerinden sol-jel reaksiyonu kullanılarak silika aerojel (SA) sentezi gerçekleştirilmiştir (Li vd. 2016). Buna göre TEOS, EtOH, H_2O ve 0,1M HCl oda sıcaklığında 10dk karıştırılmış; ardından 12 saat boyunca 45°C su banyosunda bekletilerek TEOS'un hidrolizi sağlanmıştır. Süre sonunda reaksiyona 0,5M NH_4OH eklenmiş ve 10dk daha karıştırmaya devam edilmiştir. Oluşan alkosol bir behere aktarılmış ve üzerine mutlak etanol ilave edilerek oda sıcaklığında ağzı kapalı halde 24 saat bekletilerek alkojel oluşumu sağlanmıştır. Dekante edilen etanol yerine n-hekzan çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında bir 24 saat daha beklenmiş, böylece çözücü değişimi (solvent exchange) yapılmıştır. Vakum filtrasyonu ile ayrılan alkojelin 80°C etüvde gece boyunca kurutulmasıyla silika aerojel elde edilmiştir. Bu reaksiyonda kullanılan reaktantların mol oranları: TEOS:EtOH: H_2O :HCl: NH_4OH = 1:9,6:2,16: $1,6 \times 10^{-3}$: $9,7 \times 10^{-3}$ şeklindedir (Li vd. 2016).

2.2 PS/SA nanoliflerin üretilmesi

Nanolif üretimi elektroğirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk önce ağırlıkça %15'lik PS çözeltisi, hacimce 1:1 oranda alınan

DMAc ve THF çözücü karışımında oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak hazırlanmıştır (Nitanan vd. 2012). 3 ayrı behere alınan 10'ar mL PS çözeltisine sırasıyla polimer miktarının %5, %15 ve %30'u oranında sentezlenen SA ilave edilmiştir. Ardından oda sıcaklığında 2 saat yüksek hızda karıştırma yapılarak aerojelin polimer çözeltisinde homojen dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan PS/SA-5, PS/SA-15 ve PS/SA-30 çözeltileri; 2mL/saat akış hızında, 17kV gerilim uygulanarak 120dk boyunca elektroğirilmiştir. Elektroğirme, Optosense OPT100 system marka cihazda yapılmıştır. Kontrol grubu olarak saf PS çözeltisi de aynı parametreler kullanılarak elektroğirilmiştir.

2.3 SA ve PS/SA nanoliflerin karakterizasyonu

Sentezlenen silika aerogellerin karakterizasyonunda Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA) ve dinamik ışık saçılması (dynamic light scattering, DLS) yöntemleri kullanılmıştır. FTIR analizleri, $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte Shimadzu IRAffinity-1S marka spektrometrede yapılmıştır. TGA analizi ise Netzsch TG209 Tarsus cihazı ile yapılmıştır. Analiz, oda sıcaklığından 900°C 'ye, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 50mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu ölçümleri Malvern NanoZS90 Particle Sizer marka DLS cihazında yapılmıştır. Bu analizde silika aerogellerin dispersiyonu izo-propil alkolde yapılmıştır. Ayrıca, Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemleriyle sentezlenen silika aerogellerin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı (PSD) ve ortalama gözenek çapı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. ASAP 2020 Micromeritics (USA) cihazıyla yapılan bu ölçümler, 77 K'de birkaç farklı kısmi basınç aralığında (0,05–0,3) gerçekleştirilmiştir.

PS/SA nanoliflerin yapısal karakterizasyonu FTIR analizi ile yapılmıştır. Termal özellikleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve TGA analizi ile belirlenmiştir. DSC analizleri, TA Ins. DSC25 marka cihazda 30°C ile 120°C sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızlarında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC

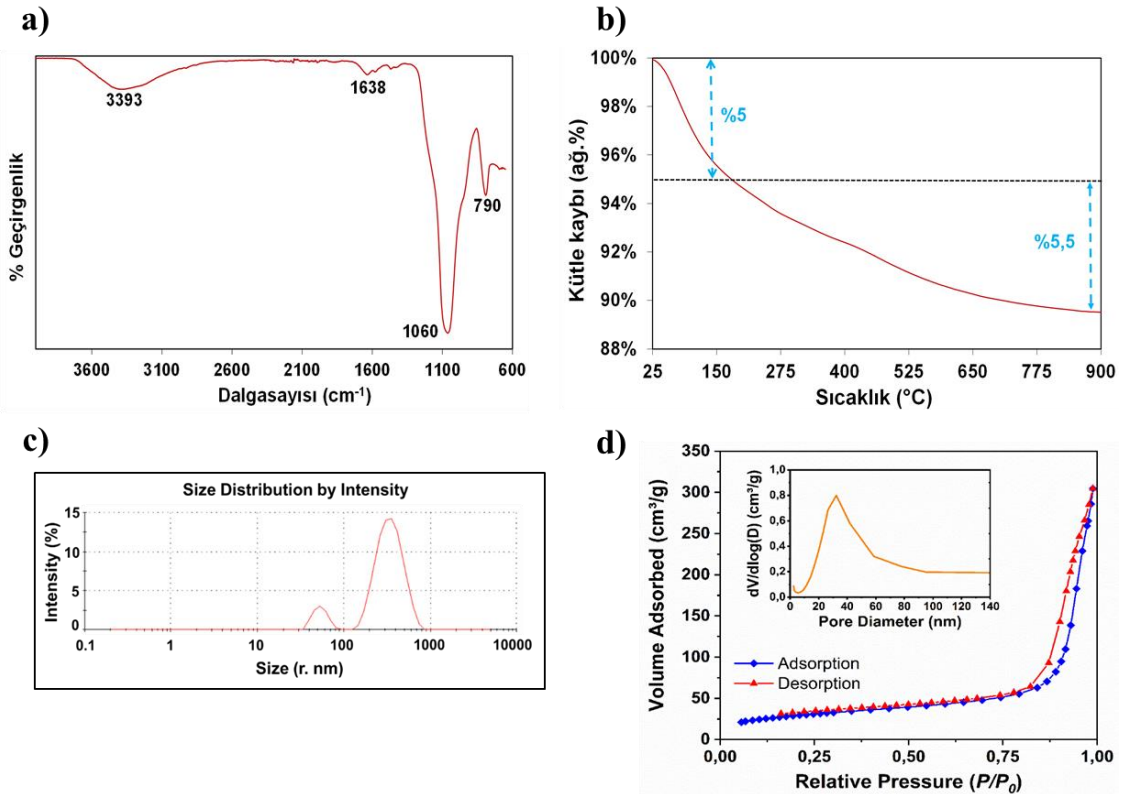
ölçümleri 2 tekrarlı yapılmış, ikinci döngüden alından datalar çalışmada verilmiştir. TGA analizleri ise oda sıcaklığından 600°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında, 50mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (FEG, HR-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca nanoliflerin ıslanma davranışı, BS EN 828:2013 standardına göre Theta Lite Optik Tansiyometre TL 101 kullanılarak su damlası ile yüzey arasındaki temas açısının ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. Her numune için, numune yüzeyinde farklı konumlarda 6 µl hacme sahip beş damla su bırakılmış ve damlacıkların her iki tarafı, Sessile Drop yöntemi kullanılarak beş saniye içinde ölçülmüştür. Temas açılarının ortalama değerleri standart sapmalarla rapor edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Sentezlenen SA'nın karakterizasyonu

Sol-jel reaksiyonuyla TEOS öncülünden sentezlenen silika aerjellerin FTIR, TGA, DLS ve BET analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a'da görülen FTIR spektrumunda silika

aerojelin Si-OH gerilimleri, 3393 ve 1638 cm^{-1} 'de görülmektedir (Nadargi vd. 2009, Li vd. 2016). Siloksan bağlarının (Si-O-Si) simetrik gerilmeleri ise 1060 cm^{-1} 'de görülmektedir (Rao vd. 2003). Şekil 1b' de silika aerojelin TGA eğrisi görülmektedir. Buna göre silika aerojelin yüzeyinde kalan su molekülleri ve organik çözücüler, 200°C'ye kadar ağırlıkça %5 kütle kaybıyla buharlaşarak uzaklaşmaktadır (Shafi ve Zhao 2020). Sıcaklığın yükselmesiyle 900°C'ye kadar devam eden %5,5 kütle kaybı ise aerjel yüzeyindeki Si-CH₃ gruplarının oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Li vd. 2014, Lei vd. 2018). 900°C'de oluşan kömürleşme miktarı ise ağırlıkça %89,5 olarak belirlenmiştir. Buna göre yapısında bazı safsızlıkların bulunmasına rağmen, termal olarak kararlı silika aerojelin başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Şekil 1c'de izo-propil alkol içerisinde dispers edilen silika aerjellerin DLS yöntemiyle elde edilen partikül boyutu dağılımları görülmektedir. Buna göre alkolde Brownian hareketiyle dağılmış silika partiküllerinin ortalama hidrodinamik çapı 235 nm olarak belirlenmiştir



Şekil 1. Sol-jel reaksiyonuyla TEOS öncülünden sentezlenen silika aerjelin; a) FTIR spektrumu, b) TGA eğrisi, c) DLS analiziyle partikül boyutu dağılımı, d) N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı

Şekil 1d'de silika aerojelin BET analizinden elde edilen N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları (PSD) görülmektedir. Buna göre aerojel, IUPAC sınıflandırmasına göre yarık/kesik şekilli gözenekler oluşturan plaka benzeri partikül kümelerine karşılık gelen H3 histerezis döngüsüne sahip, mezo-gözenekli malzemelere ait tip-IV izotermi göstermektedir (Li vd. 2016). Ayrıca aerojel, Çizelge 1'de verildiği gibi ortalama çapı 32,3 nm olan geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Ancak yüksek gözenek çapına sahip olmasına rağmen, aerojelin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla $101,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ gibi nispeten düşük değerlerde kalmıştır.

Çizelge 1. Silika aerojelin yüzey-gözenek özellikleri.

Örnek	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm^3/g)
Silika Aerojel (SA)	$101,76 \pm 9,84$	$32,29 \pm 1,4$	$0,74 \pm 0,21$

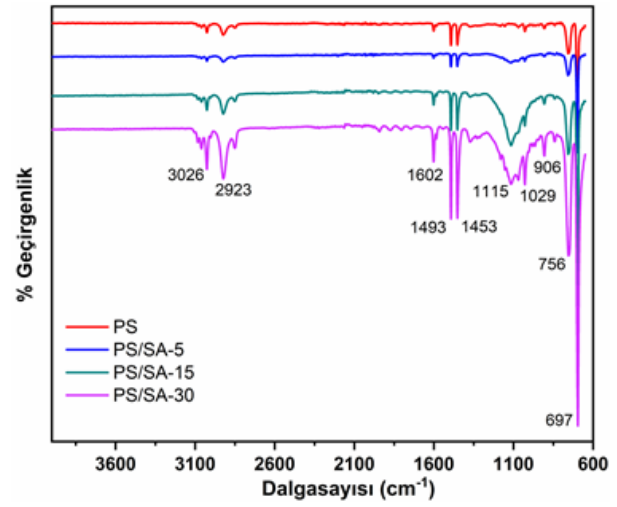
3.2. PS/SA nanoliflerin karakterizasyonu

Şekil 2'de elektroçirme yöntemiyle elde edilen saf PS nanolifleri ile silika aerojel içeren PS nanoliflerin FTIR spektrumları verilmiştir. Saf PS'nin FTIR spektrumunda 3026 ve 2923 cm^{-1} 'de asimetrik C-H ve CH_2 gerilmeleri, fenil halkasının C-C gerilmeleri 1493 ve 1453 cm^{-1} 'de, C-H gerilmeleri ise 756 ve 697 cm^{-1} 'de görülmektedir (Nitanan vd. 2012).

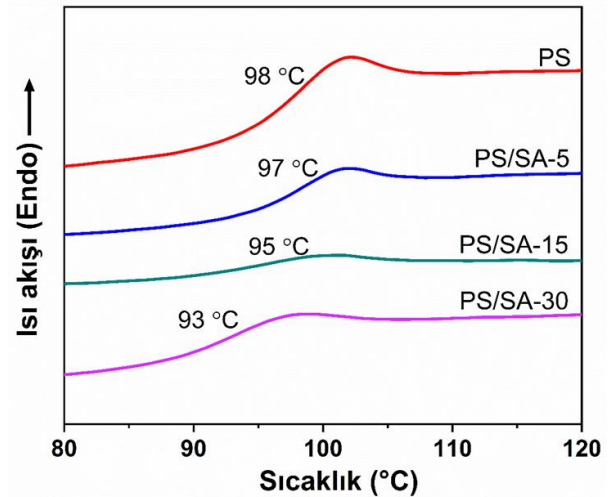
Silika aerojel içeren PS nanoliflerin FTIR spektrumlarında ise PS'nin fonksiyonel gruplarına ek olarak, silika aerojelin 1602 cm^{-1} 'deki Si-OH gerilmeleri ve 1115 cm^{-1} 'deki simetrik Si-O-Si gerilmeleri görülmektedir. Silika aerojel miktarı arttıkça aerojelin Si-OH ve siloksan bağ titreşimlerinin şiddeti artmıştır (Dai vd. 2020, Arat vd. 2022).

DSC analizleri $30^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızında iki ısıtma-soğutma döngüsü olacak şekilde yapılmış saf PS ve PS/SA nanoliflerin DSC eğrileri ve bu eğrilerden

elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre saf PS nanoliflerin T_g değeri 98°C olarak belirlenmiştir. PS nanoliflerin yapısında silika aerojel miktarının artmasıyla beraber T_g değerlerinde düşüş görülmektedir. Silika aerojel içeriği en yüksek olan PS nanoliflerin camsı geçiş sıcaklığı saf PS'ye göre 5°C azalmıştır (93°C). Bu sonuç, polimer zincirleri arasında dağılan silika aerojelin, zincirler arasındaki serbest hacmi arttırdığını ve plastikleştirici gibi davrandığını göstermektedir. Böylece polimer zincirlerinin hareketi kolaylaşmış ve camsı geçiş sıcaklıkları azalmıştır (Halim vd. 2017).



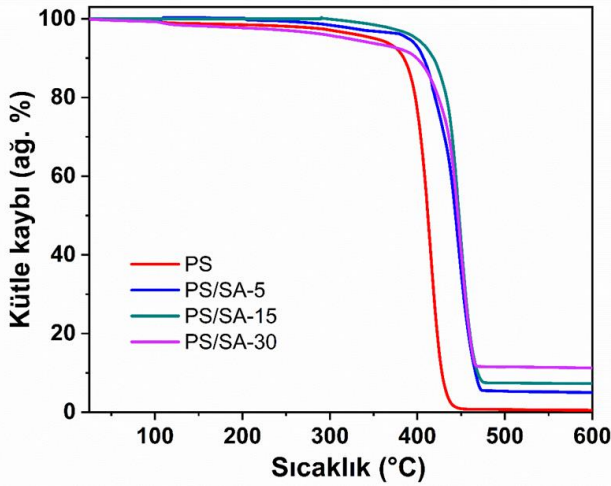
Şekil 2. Nanoliflerin FTIR spektrumları.



Şekil 3. Nanoliflerin DSC eğrileri.

Şekil 4'te saf PS ve PS/SA nanoliflerin TGA eğrileri verilmiştir. Çizelge 2'de ise bu eğrilerden elde edilen nanoliflerin termal bozunmaya başladığı %10

kütle kaybı sıcaklığı (T_{10}) ile maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve 600°C'deki kalıntı miktarları verilmiştir. TGA analiz sonuçlarından saf PS nanoliflerin tek basamakta termal olarak tamamen bozunmaya uğradığı, termal bozunmanın başladığı %10 kütle kaybı sıcaklığının (T_{10}) 385°C, maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 412°C olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Fayed vd (2021) tarafından sunulan saf PS nanoliflerin TGA analiziyle uyum göstermektedir.



Şekil 4. Nanoliflerin TGA eğrileri.

Çizelge 2. PS nanoliflerin termal özellikleri

Nanolif	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	600°C'deki kalıntı
PS	385	412	0,5
PS/SA-5	408	442	5,0
PS/SA-15	420	445	7,3
PS/SA-30	400	445	11,2

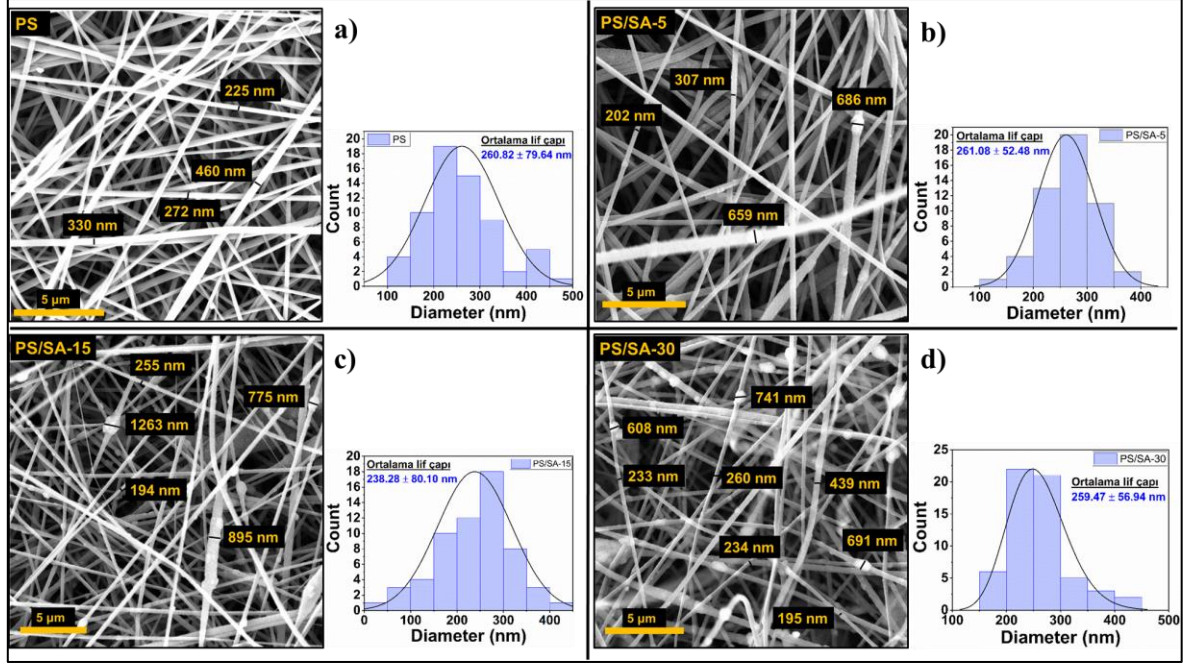
Silika aerojel içeren PS nanoliflerin termal özellikleri incelendiğinde, silika aerojel miktarının artmasıyla beraber PS nanoliflerin maksimum bozunma sıcaklıklarının 33°C kadar ötelenerek 412°C'den 445°C'ye yükseldiği görülmektedir. Termal bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{10}) göz önüne alındığında, silika aerojel içeren PS nanoliflerin bozunma başlangıç sıcaklıklarının, saf PS nanoliflere göre (385°C) daha yüksek sıcaklıklara öteleniği görülmektedir. Bu sonuç, düşük ısı iletkenliğine ve mükemmel termal kararlılığa sahip silika aerojelin, polipropilen (PP) (Motahari vd. 2015), epoksi (Maghsoudi ve Motahari 2018) ve PAN (Arat vd. 2022) gibi polimer kompozitlerinde olduğu gibi PS matrisin de termal stabilitesini arttırdığını

göstermektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı en fazla ötelenen nanolif, yapısında %15 silika aerojel içeren PS nanolifler (PS/SA-15) olmuştur. Bu örneğin termal bozunması 420°C'ye kadar ötelenmiştir. %5 ve %30 silika aerojel içeren PS nanoliflerin (PS/SA-5 ve PS/SA-30) termal bozunma başlangıçları ise sırasıyla 408 ve 400°C'ye ötelenmiştir. Buna göre silika aerojel miktarları arasında PS/SA nanoliflerin termal dayanımlarını geliştiren optimum oran %15 olmuştur. Bu oran, PS nanoliflerin hem termal bozunma başlangıç sıcaklığını hem de maksimum bozunma sıcaklığını en çok yükselten miktar olmuştur. 600°C'deki kalıntı miktarlarına bakıldığında beklendiği gibi silika aerojel miktarının artmasıyla beraber PS nanoliflerin kalıntı miktarları da artmıştır.

Nanoliflerin morfolojileri SEM analiziyle incelenmiş, elde edilen görüntüler ve bu görüntülerden rastgele seçilen en az 50 nanolifin ImageJ yazılımı ile belirlenen lif çapı dağılımları ve ortalama çap değerleri Şekil 5'te verilmiştir. Buna göre saf PS nanoliflerin ortalama çapı 260,82±79,64 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 5a). Elektroçizme parametreleri her bir örnek için sabit olduğundan, silika aerojel katkısının PS nanoliflerin kalınlıkları üzerine etkisi açıkça görülmektedir. %5 oranında silika aerojel içeren PS liflere (PS/SA-5) bakıldığında ortalama lif çapının saf PS ile neredeyse aynı olduğu söylenebilir (261,08±52,48 nm). Bunun yanında silika aerojel partiküllerinin, bir taraftan tek bir lif yüzeyinde kümelenerek 686 nm çapında bir topak oluşturduğu; diğer taraftan ise lif yüzeyine homojen dağılarak lif çapını 659 nm'ye arttırdığı görülmektedir (Şekil 5b). Katkı miktarının düşük olmasına bağlı olarak silika aerojelin bu örnekte ortalama lif çapına etkisi sınırlı olmuştur. Diğer taraftan katkı miktarının %15'e çıkmasıyla beraber (PS/SA-15 örneğinde) ortalama lif çapının 238,28±80,10 nm'ye düştüğü görülmektedir (Şekil 5c). Histogramdan da görüleceği üzere seçilen liflerin neredeyse yarıdan fazlası 250 nm altında kalınlığa sahiptir. Buradan silika aerojel partiküllerinin, PS çözeltisinin fiziksel özelliklerini değiştirerek polimer zincirleri arasında elektrostatik itme kuvvetlerine neden olduğu ve sonucunda elektroçizme sırasında polimer zincir dolaşıklığını

azaltarak daha ince liflerin elde edilmesine neden olduğu söylenebilir (Yanılmaz vd. 2016). Bunun dışında, artan silika aerojel miktarına bağlı olarak partiküllerin nanolif yüzeylerinin farklı bölgelerinde

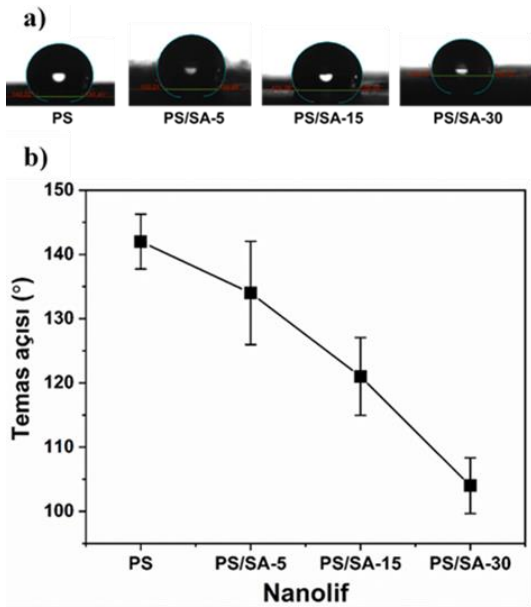
çeşitli büyüklüklerde topaklar halinde biriktiği görülmektedir.



Şekil 5. Nanoliflerin SEM görüntüleri ve nanolif çap dağılımları; a) PS, b) PS/SA-5, c) PS/SA-15 ve d) PS/SA-30.

Benzer durum PS/SA-30 örneğinde de söz konusudur. Aynı büyütme verileri SEM görüntülerinden de açıkça görüleceği üzere, SA miktarının artmasıyla beraber elektroğirilmiş PS nanoliflerin çapları, saf PS'ne göre azalmış, topak oluşumu artmıştır.

Nanoliflerin ıslanma özellikleri, su damlasının lifler üzerindeki temas açıları ölçülerek incelenmiştir. Şekil 6'da nanoliflerin su damlası temas görüntüleri ve ortalama temas açıları verilmiştir. Buna göre saf PS nanolifler en yüksek temas açısıyla (142°) en yüksek hidrofobikliğe sahip örnek olmuştur. Nanoliflere katılan silika aerojel miktarının artmasıyla beraber nanoliflerin temas açıları azalma (veya hidrofobik özelliğin azalması ve hidrofilik karakterin artması) meydana gelmiştir. Bu durum silika aerojel yapısında bulunan Si-OH gruplarından kaynaklanmaktadır. PS/SA nanoliflerde silika aerojel miktarının artmasıyla beraber yüzeyde artan Si-OH grupları, suyun -OH gruplarıyla benzerlik göstermiş ve yüzeyin hidrofobluğunu azaltmıştır.



Şekil 6. Nanoliflerin; a) Su damlası temas görüntüleri, b) Ortalama su temas açıları.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada TEOS öncülü kullanılarak sol-jel reaksiyonuyla silika aerojel sentezlenmiş; ve bu aerojelin, DMAc:THF (1:1, v/v) çözücü karışımında ağırlıkça %15 konsantrasyonda hazırlanan PS çözeltisine farklı oranlarda katılmasıyla hazırlanan

PS/SA çözeltilerinden elektroğirme yöntemiyle nanolifler üretilmiştir. Fizikokimyasal özellikleri incelenen silika arojelin, gözenek çapı büyük ancak

yüzey alanı küçük mezo-gözenekli yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanında sentezlenen arojelden %5, %15 ve %30 oranlarında içeren PS bazlı nanoliflerin yapısal, termal, morfolojik ve ıslanabilme özellikleri araştırılmıştır. Yapısal analiz sonucuna göre silika arojelin PS matrisine fiziksel bağlandığı, polimerin moleküler yapısını bozmadığı görülmüştür. Nanoliflerin termal özelliklerinden camsı geçiş sıcaklığının, silika arojel miktarının artmasıyla beraber azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, polimer zincirleri arasında dağılan silika arojelin, zincirler arasındaki serbest hacmi arttırarak zincir hareketini kolaylaştırdığını ve plastikleştirici gibi davrandığını göstermektedir. Diğer taraftan silika arojel miktarı arttıkça nanoliflerin termal dayanımları artmış, maksimum bozunma sıcaklıkları 33°C ötelenmiştir. Ek olarak, katkı miktarının artmasına bağlı olarak nanolif çaplarında azalma; toprak oluşumunda ve yüzey pürüzlülüğünde ise artış gözlenmiştir. Son olarak yapısındaki Si-OH grupları nedeniyle silika arojelin, PS nanoliflerin hidrofobik özelliğini azalttığı görülmüştür. Her ne kadar silika arojel katkısı PS matrisin hidrofobluğunu düşürse de plastikleştirici etkisi sayesinde polimerin işlenebilirlik sıcaklığını azaltmış, termal dayanımını arttırmış, daha küçük çapta dolayısıyla daha geniş yüzey alanına sahip liflerin eldesine olanak sağlamıştır. Gelecekte, silika arojelin PS matrisin termal stabilitesini arttırdığı gibi hidrofobikliğini de geliştirici yönde etki etmesi amacıyla uygun ajanlarla yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalar yapılabilir.

5. Kaynaklar

- Allan, S.E., Smith, B.W., and Anderson, K.A., 2012. Impact of the deepwater horizon oil spill on bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in gulf of Mexico coastal waters. *Environmental Science & Technology*, **46(4)**, 2033-2039.
- Arat, R., Baskan, H., Ozcan, G., Altay, P., 2022. Hydrophobic silica-aerogel integrated

polyacrylonitrile nanofibers. *Journal of Industrial Textiles*. **51(3_suppl)**, 4740S-4756S.

- Bidgoli, H., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., 2019. A hydrophobic/oleophilic chitosan-based sorbent: Toward an effective oil spill remediation technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7, 5**, 103340.
- Cao, Y., Zhang, X., Tao, L., Li, K., Xue, Z., Feng, L., and Wei, Y., 2013. Mussel-inspired chemistry and Michael addition reaction for efficient oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(10)**, 4438-4442.
- Dai, Z., Yan, F., Qin, M., and Yan, X., 2020. Fabrication of flexible SiO₂ nanofibrous yarn via a conjugate electrospinning process. *e-Polymers*, **20(1)**, 600-605.
- Ding, Y., Xu, D., Shao, H., Cong, T., Hong, X., Zhao, H., 2019. Superhydrophobic-superoleophilic SiO₂/Polystyrene porous micro/nanofibers for efficient oil-water separation. *Fibers and Polymers*, **20(10)**, 2017-2024.
- Doğan, K., Hussaini, A.A., Erdal, M.O., Yıldırım, M., 2022. Examining the hydrophobic properties of electrospun oxide-induced polystyrene nanofibers for application in oil-water separation. *International Advanced Researches and Engineering Journal*, **06(02)**, 100-105.
- Du, Y., Si, P., Wei, L., Wang, Y., Tu, Y., Zuo, G., Yu, B., Zhang, X., Ye, S., 2019. Demulsification of acidic oil-in-water emulsions driven by chitosan loaded Ti₃C₂T_x. *Applied Surface Science*, **476**, 878-885.
- Esfahani, M.R., Aktij, S.A., Dadaghian, Z., Firouzjaei, M.D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I.C., Abolhassani, M., Greenlee, L.F., Esfahani, A.R., Sadmani, A., Koutahzadeh, N., 2019. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, **213**, 465-499.
- Fayed, A.S., Abu-Hasel, K.A., Mahdy, S.M., Ali, A.A., 2021. Morphological, mechanical, and thermal characterization of electrospun three-dimensional graphite nanoplatelets/polystyrene ultra-fine fibril composite fabrics. *Polymer Composites*, **42**, 1462-1472.
- Gao, Q.L., Fang, F., Chen, C., Zhu, X.Y., Li, J., Tang, H.Y., Zhang, Z.B., Huang, X.J., 2016. A facile approach to silica-modified polysulfone microfiltration

- membranes for oil-in-water emulsion separation. *RSC Advances*, **6**, 41323-41330.
- Ge, B., Zhu, X., Li, Y., Men, X., Li, P., Zhang, Z., 2015. Versatile fabrication of magnetic superhydrophobic foams and application for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **482**, 687-692.
- Halim, Z.A.A., Yajid, M.A.M., Idris, M.H., Hamdan, H., 2017. Dispersion of polymeric-coated aerogel particles in unsaturated polyester composites: Effects on thermal-mechanical properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **39(8)**, 1093-1101.
- Huang, Q., Liu, M., Mao, L., Xu, D., Zeng, G., Huang, H., Jiang, R., Deng, F., Zhang, X., Wei, Y., 2017. Surface functionalized SiO₂ nanoparticles with cationic polymers via the combination of mussel inspired chemistry and surface initiated atom transfer radical polymerization: Characterization and enhanced removal of organic dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, **499**, 170-179.
- Kamgar, A., Hassanajili, S., Karimpourfard, G., 2018. Fe₃O₄@SiO₂@MPS core/shell nanocomposites: The effect of the core weight on their magnetic properties and oil separation performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6(2)**, 3034-3040.
- Kang, L., Shi, L., Zeng, Q., Liao, B., Wang, B., Guo X., 2021. Melamine resin-coated lignocellulose fibers with robust superhydrophobicity for highly effective oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, **279**, 119737.
- Kujawinski, E.B., Soule, M.C.K., Valentine, D.L., Boysen, A.K., Longnecker, K., and Redmond, M.C., 2011. Fate of dispersants associated with the deepwater horizon oil spill. *Environmental Science & Technology*, **45(4)**, 1298-1306.
- Lee, M.W., An, S., Latthe, S.S., Lee, C., Hong, S., Yoon, S.S., 2013. Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(21)**, 10597-10604.
- Lei, C., Hu, Z., Zhang, Y., Yang, H., Li, J., Hu, S., 2018. Tailoring structural and physical properties of polymethylsilsesquioxane aerogels by adjusting NH₃-H₂O concentration. *Microporous Mesoporous Materials*, **258**, 236-243.
- Li, Z., Cheng, X., He, S., Huang, D., Bi, H., Yang, H., 2014. Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH₄OH concentration. *Materials Letters*, **129**, 12-15.
- Li, Z., Cheng, X., He, S., Shi, X., Gong, L., Zhang, H., 2016. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance. *Composites: Part A*, **84**, 316-325.
- Liu, X., Tian, F., Zhao, X., Du, R., Xu, S., Wang, Y.Z., 2020. Recycling waste epoxy resin as hydrophobic coating of melamine foam for high-efficiency oil absorption. *Applied Surface Science*, **529**, 147151.
- Ma, W., Guo, Z., Zhao, J., Yu, Q., Wang, F., Han, J., Pan, H., Yao, J., Zhang, Q., Samal, S.K., De Smedt, S.C., Huang, C., 2017. Polyimide/cellulose acetate core/shell electrospun fibrous membranes for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, **177**, 71-85.
- Maghsoudi, K., & Motahari, S., 2018. Mechanical, thermal, and hydrophobic properties of silica aerogel-epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(3)**, 45706.
- Moatmed, S.M., Khedr, M.H., El-dek, S.I., Kim, H.Y., El-Deen, A.G., 2019. Highly efficient and reusable superhydrophobic/superoleophilic polystyrene@Fe₃O₄ nanofiber membrane for high-performance oil/water separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(6)**, 103508.
- Modi, A., and Bellare, J., 2019. Efficiently improved oil/water separation using high flux and superior antifouling polysulfone hollow fiber membranes modified with functionalized carbon nanotubes/graphene oxide nanohybrid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(2)**, 102944.
- Motahari, S., Motlagh, G.H., & Moharramzadeh, A., 2015. Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/Silica Aerogel Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **54:9**, 1081-1091.
- Nadargi, D.Y., Kalesh, R.R., Rao, A.V., 2009. Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using NH₄F catalyzed single step sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, **480(2)**, 689-95.
- Nitanan, T., Opanasopit, P., Akkaramongkolporn, P., Rojanarata, T., Ngawhirunpat, T., Supaphol, Pitt., 2012. Effects of processing parameters on

- morphology of electrospun polystyrene nanofibers. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29(2)**, 173-181.
- Padaki, M., Murali, R.S., Abdullah, M.S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M.A., Hilal, N., Ismail, A.F., 2015. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, **357**, 197-207.
- Peterson, C.H., Rice, S.D., Short, J.W., Esler, D., Bodkin, J.L., Ballachey, B.E., and Irons, D.B., 2003. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science*, 302, **5653**, 2082-2086.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R., 2006. Electrospun nanofibers: solving global issues. *Materials Today*, **9(3)**, 40-50.
- Rao, A.V., Kulkarni, M.M., Amalnerkar, D.P., Seth, T., 2003. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Applied Surface Science*, **206(1-4)**, 262-270.
- Saleh, T.A., and Gupta, V.K., 2016. Nanomaterial and Polymer Membranes, Chapter 1 - An Overview of Membrane Science and Technology. Editor(s): Tawfik Abdo Saleh, Vinod Kumar Gupta, Elsevier, 1-23.
- Shafi, S., & Zhao, Y., 2020. Superhydrophobic, enhanced strength and thermal insulation silica aerogel/glass fiber felt based on methyltrimethoxysilane precursor and silica gel impregnation. *Journal of Porous Materials*, **27**, 495-502.
- Wang, J.C., Lou, H., Cui, Z.H., Hou, Y., Li, Y., Zhang, Y., Jiang, K., Shi, W., Qu, L., 2019. Fabrication of porous polyacrylamide/polystyrene fibrous membranes for efficient oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, **222**, 278-283.
- Wang, Z., Jiang, X., Cheng, X., Lau, C.H., Shao, Lu, 2015. Mussel-inspired hybrid coatings that transform membrane hydrophobicity into high hydrophilicity and underwater superoleophobicity for oil-in-water emulsion separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7(18)**, 9534-9545.
- Yang, Y., Ding, Z., Liu, L., 2013. Fabrication of superhydrophobic and super-oleophilic membranes and their separation of oil-water mixture. *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal of Beijing University of Chemical Technology (Nat. Sci. Ed.)*, **40**, 21-25.
- Yanilmaz, M., Lu, Y., Zhu, J., Zhang, X., 2016. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **313**, 205-212.
- Ye, S., Wang, B., Pu, Z., Liu, T., Feng, Y., Han, W., Liu, C., Shen, C., 2021. Flexible and robust porous thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide monolith with special wettability for continuous oil/water separation in harsh environment. *Separation and Purification Technology*, **266**, 118553.
- Zhang, X., Huang, Q., Deng, F., Huang, H., Wan, Q., Liu, M., Wei, Y., 2017. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. *Applied Materials Today*, **7**, 222-238.
- Zhang, X., Wang, Y., Liu, Y., Xu, J., Han, Y., Xu, X., 2014. Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions. *Applied Surface Science*, **316**, 333-340.
- Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Guo, F., Zhu, X., Men, X., Ge, B., 2013. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(15)**, 7208-7214.