T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKANLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLECEK BOR KARBÜR TAKVİYELİ HAFİF VE ESNEK POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mücahid ÖZCAN

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Figen KAYA

Kasım, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKANLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLECEK BOR KARBÜR TAKVİYELİ HAFİF VE ESNEK POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mücahid ÖZCAN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Figen KAYA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Erol KAM, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Figen KAYA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Kalkanlama Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Bor Karbür Takviyeli Hafif ve Esnek Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mücahid ÖZCAN

Canım eşim

ve

Aileme

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 216M140, 216M145 numaralı projeleri ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FDK-2017-3138 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgisini, tecrübesini ve sonsuz desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımda her zaman yol gösterici olan, fikir ve görüşlerine çok değer verdiğim, sadece akademik anlamda değil hayata dair de çok şey öğrendiğim değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Figen KAYA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi ve destek ile çalışmamın değerini arttıran Prof. Dr. Cengiz KAYA' ya, tez izleme komitemde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER' e ve Prof. Dr. Nilgün Kuşkonmaz'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve H. Hüseyin SEZER, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği 'ne HR-SEM analizlerindeki yardımları, Prof. Dr. Erol KAM, İTÜ Çevre Mühendisliği ve Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu'na nötron kalkanlama çalışmalarındaki yardımları, Nasuh ARIK, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü 'ne XPS analizlerindeki yardımları ve Dr.Suna AVCIOĞLU, YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Nanoteknolojiler Araştırma Grubu 'na nano B_4C tedariki ve karakterizasyon çalışmalarındaki yardımlarından dolayı çalışmalarımıza yaptıkları katkılardan dolayı teşekkür ederiz.

Beni herkesten daha iyi tanıyan, hayatımın gülen yüzü, bana sevmeyi değer vermeyi öğreten canım eşim ve meslektaşım Zeynep ÖZCAN'a,

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi sorgusuz yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Mücahid ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **x**
KISALTMA LİSTESİ **xi**
ŞEKİL LİSTESİ **xii**
TABLO LİSTESİ **xxii**
ÖZET **xxiv**
ABSTRACT **xxvi**
1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti.....1

1.2 TezinAmacı.....21

1.3 Hipotez.....22

2 DENEYSEL SÜREÇLER 24

2.1 Başlangıç Ham Maddeleri ve Kompozisyon Tasarımı.....23

2.2 Borik asit ve PVA Solüsyonundan Polivinil Borat Oluşumu.....27

2.3 Elektro Eğirme ile Nanofiberlerin Üretilmesi.....43

3 BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BORİK ASİT TAKVİYELİ PVA NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ 58

3.1 Borik Asit ve PVA Solüsyonundan Elektro Eğirme Yönteminden Polivinil Borat Nanofiber Üretimi.....59

3.2 Asetik Asit Katkısının PoliVinilBorat Nanofiber Üretimine Etkileri.....85

3.3 Elektro Eğirme İle Fiber Üretiminde Kullanılan CN1 Polimer Kompozisyonlarının Karakterizasyon Çalışmaları.....96

3.4 CN2 Kodlu (Dimetil Sülfoksit + PVA + H_3BO_3) Kompozisyon.....116

4 BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ ELEMENTAL BOR TAKVİYELİ PVA NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ 120

4.1 Elektro Eğirme Yöntemi İle Yüzey Modifikasyonu Uygulanmamış Elemental Bor Partikül Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi....120

4.2 Yüzey Modifikasyonu ile Elemental Borun PVA Nanofiberlerin Yüzeyine Tutunmasının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu....128

4.3 Elektro Eğirme İle Üretilen Elemental Bor Katkılı Polimerik Nanofiberlerin Karakterizasyon Çalışmaları....165

5 BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BOR KARBÜR TAKVİYELİ PVA NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ 213

5.1 Elektro Eğirme Yöntemi ile Ticari Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretilmesi ve Karakterizasyon Sonuçları....213

5.2 Elektro Eğirme Yöntemi ile Nano Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretilmesi Karakterizasyon Sonuçları....239

6 NÖTRON KALKANLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ 266

6.1 PoliVinilBorat Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi....273

6.2 Elemental Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi....281

6.3 Ticari Bor Karbür ve Nano Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi....286

7 NANOFİBERLERİN ISIL İŞLEMLERİ 292

7.1 Elemental Bor, Bor Karbür ve Borik Asit Takviyeli PVA Nanofiberlerin Yüksek Sıcaklıklarda Morfolojik ve Kimyasal Değişimi....291

7.2 Üretilen Elemental Bor, B_4C(T) ve B_4C(N) Katkılı Nanofiberlerin Atmosfer Etkisinde Kalsinasyonu 293

8 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 315

8.1 Borik Asit ve PVA Solüsyonu Karışımı ile Üretilen PVB Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler 315

8.2 Nano Bor ve PVA Solüsyonu Karışımı ile Üretilen B/PVA Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler 318

8.3 Bor Karbür ve PVA Solüsyonu Karışımı ile Üretilen B_4C(T)/PVA ve B_4C(N)/PVA Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler 320

8.4 Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Kabiliyetlerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler 322

8.5 Nanofiberlerin Yüksek Sıcaklıklardaki Isıl işlemine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler 324

8.6 Gelecek Çalışmalar 325

KAYNAKÇA 326

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 335

SİMGE LİSTESİ

X	Büyütme
dk	Dakika
°	Derece
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
gr	Gram
kV	Kilo Volt
MeV	Mega Elektron Volt
m	Metre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
ms	Milisaniye
Mw	Molekül Ağırlığı
mol	Mol
nm	Nanometre
P	Poise
sa	Saat
s	Saniye
C	Santigrat
cm	Santimetre
T	Sıcaklık
Count	Sayım
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

Ağ.%	Ağırlıkça
CN2	DMSO + Polivinil Alkol + Borik Asit kompozisyonu
CN2-A	DMSO + Polivinil Alkol + Borik Asit + Gliserin kompozisyonu
CN2-B	DMSO + Polivinil Alkol + Borik Asit + NaCl kompozisyonu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Analiz
DMSO	Dimetil Sülfoksit
RPM	Dakikada dönme hızı
Bor 1	Elementel Bor + PVA kompozisyonu
Bor 2	Elementel Bor + PVA + Gliserin kompozisyonu
Bor 1.1	Elementel Bor + PVA + Borik Asit kompozisyonu
Bor 2.1	Elementel Bor + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B/PVA	Elementel Bor Takviyeli PVA nanofiber
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
B_4C(N) 1	Nano Bor Karbür + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(N) 2	Nano Bor Karbür + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(N) 1.1	Nano Bor Karbür + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(N) 2.1	Nano Bor Karbür + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(N)/PVA	Nano Bor Karbür Takviyeli PVA nanofiber
PVA	PoliVinil Alkol
PVB	Polivinil Borat
CN1	Saf su + Polivinil Alkol + Borik Asit kompozisyonu
CN1-A	Saf su + Polivinil Alkol + Borik Asit + Gliserin kompozisyonu
CN1-B	Saf su + Polivinil Alkol + Borik Asit + NaCl kompozisyonu
B_4C(T) 1	Ticari Bor Karbür + PVA kompozisyonu
B_4C(T) 2	Ticari Bor Karbür + PVA + Gliserin kompozisyonu
B_4C(T) 1.1	Ticari Bor Karbür + PVA + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(T) 2.1	Ticari Bor Karbür + PVA + Gliserin + Borik Asit kompozisyonu
B_4C(T)/PVA	Ticari Bor Karbür Takviyeli PVA nanofiber
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi
XPS	X-ışını fotoelektron Spektroskopisi
HR-SEM	Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Nötron kalkanlama mekanizması 2
Şekil 1.2 Nötron parçacığı davranış sınıflandırması 4
Şekil 1.3 Nötron kalkanlama malzemeleri 5
Şekil 1.4 Elektro eğirme sistemi 9
Şekil 2.1 Borik asit molekül yapısı 26
Şekil 2.2 PVA molekül yapısı 27
Şekil 2.3 Gliserin molekül yapısı 28
Şekil 2.4 CN1 kodlu kompozisyonunun üretim akış şeması 29
Şekil 2.5 PVA ve borik asit solüsyonunun homojen çözünmüş hali 30
Şekil 2.6 B/PVA kompozisyonunun üretim akış şeması 32
Şekil 2.7 48 saat bekletilen solüsyonun çökmesine etanol katkının etkisi 33
Şekil 2.8 Bor katkılı PVA solüsyonları borik asit -saf su solüsyonu eklenmesi 34
Şekil 2.9 B_4C(Ticari)/PVA kompozisyonunun üretim akış şeması 36
Şekil 2.10 B_4C(N)/PVA kompozisyonun üretim akış şeması 36
Şekil 2.11 B_4C(Ticari)/PVA solüsyonu 37
Şekil 2.12 B_4C(Nano)/PVA solüsyonu 38
Şekil 2.13 Şırıngaya alınan hazırlanmış solüsyonlar 40
Şekil 2.14 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi cihaz çalışma prensibi 41
Şekil 2.15 Bir örneğin analiz prosesi 42
Şekil 2.16 Ostwald viskozimetresi 44
Şekil 2.17 Elektro eğirmeyi etkileyen faktörler 48
Şekil 2.18 Elektro eğirme proses ekipmanı 48
Şekil 2.19 B/PVA nanofiberlerin silindirik rotor üzerine kaplanmış görüntüsü 50
Şekil 2.20 Biriktirilmiş ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler 52
Şekil 2.21 Biriktirilmiş nano/mikro bor karbür takviyeli PVA nanofiberler 54
Şekil 2.22 Nötron kalkanlama düzeneği 58
Şekil 3.1 PVA ve borik asitten polivinil borat yapısının moleküler seviyede oluşumu 59
Şekil 3.2 Polivinil borat molekül yapısının gösterilişi 60
Şekil 3.3 PVA nanofiber SEM görüntüsü (%10 PVA, 15kV potansiyel voltaj) 61

Şekil 3.4 PVA-borik asit başlangıç malzemeleriyle oluşturulan polivinil borat (PVB) nanofiberlerin SEM görüntüsü. 62

Şekil 3.5 PVA – borik asit wt%5 ve wt%10 PVA oran konsantrasyonunun moleküler farklılığı 63

Şekil 3.6 PVA-borik asit solüsyonuyla eğirilen polivinil borat nanofiberlerin SEM görüntüsü (wt%5 PVA, 15kV potansiyel voltaj) 65

Şekil 3.7 CN1 kompozisyonunun SEM görüntüsü; a) %10 PVA katkılı, b) %5 PVA katkılı fiberler c) CN1 kompozisyonunda fiberlerin farklı PVA içeriğine bağlı olarak çap dağılımları, d) Fiberlerin EDX analiz sonuçları 68

Şekil 3.8 Farklı voltaj değerlerinde oluşan nanofiber morfolojilerinin SEM görüntüleri (a=8kV, b=12kV, c=16kV, d=20kV, e=24kV) 70

Şekil 3.9 Farklı voltaj değerlerinde oluşan nanofiber boyut analizleri (a=8kV, b=12kV, c=16kV, d=20kV, e=24kV) 73

Şekil 3.10 Farklı kaynak-hedef arası mesafe değerlerinde oluşan nanofiber morfolojilerinin SEM görüntüleri (a=10cm, b=20cm, c=30cm, d=40cm, e=50cm) 74

Şekil 3.11 Farklı hedef ve kaynak arası mesafe değerlerinde oluşan nanofiber boyut analizleri (a)10cm, b)20cm, c)30cm, d)40cm, e)50cm) 66

Şekil 3.12 Borik asit katkı miktarının değişiminin fiber morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) %0,5 BA, b) %1 BA, c)%1,5 BA, d) %2 BA, e)%3 BA)) 75

Şekil 3.13 Polivinil borat fiberlerde borik asit katkısına bağlı olarak fiber kalınlıklarının değişimi 80

Şekil 3.14 CN1-A kodlu (Saf Su + PVA + H_3BO_3 +Gliserin) kompozisyonun üretim akış şeması 78

Şekil 3.15 a ve b=CN1-A kompozisyonunun SEM görüntüleri, c=Fiber kalınlıklarının değişimi, d=EDX analiz sonuçları 81

Şekil 3.16 Gliserin ve PVA moleküler düzeyde etkileşimi 82

Şekil 3.17 CN1-A kompozisyonunun mol değişim görüntüsü 83

Şekil 3.18 CN1-B kodlu (Saf su + PVA + H_3BO_3 + NaCl) kompozisyonun üretim akış şeması 84

Şekil 3.19 (a ve b=CN1-B kompozisyonunun SEM görüntüsü, c=Fiber kalınlıklarının değişimi, d=EDX analiz sonuçları) 85

Şekil 3.20 CN1 kompozisyonuna, a) %4 asetik asit (AA), b) %5 asetik asit (AA), c) %6 asetik asit (AA), d) %7 asetik asit (AA), e) %8 asetik asit (AA), f) %9 asetik asit (AA) eklenmesi ile oluşan SEM görüntüleri 88

Şekil 3.21 CN1 kompozisyonuna ait asetik asit ile ve asetik asit olmadan boyut analizleri 89

Şekil 3.22 CN1-A kompozisyonuna eklenen asetik asit oranı değişimi a) %4 AA, b) %5 AA, c) %6 AA, d) %7 AA, e) %8 AA, f) %9 AA ile oluşan SEM görüntüler 92

Şekil 3.23 CN1-A kompozisyonuna ait asetik asit ile ve asetik asit olmadan boyut analizleri 101

Şekil 3.24 CN1-B kompozisyonuna eklenen asetik asit oranı değişimi a) %4 AA, b) %5 AA, c) %6 AA, d) %7 AA, e) %8 AA, f) %9 AA ile oluşan SEM görüntüler..... 94

Şekil 3.25 CN1B kompozisyonunun asetik asit 8 ağ. % oranlarında eklenmesi ile oluşan fiberlerin asetik asit kullanılmayanlara göre boyut ve standart sapma değişimleri 95

Şekil 3.26 CN1 kompozisyonlarının solüsyon halinde ve fiber eğirme işlemi sonrasında 700- 1500 cm^{-1} aralığında FT-IR sonuçları..... 97

Şekil 3.27 CN1 kompozisyonlarının solüsyon halinde ve fiber eğirme işlemi sonrasında 1500- 4000 cm^{-1} aralığında FT-IR sonuçları 98

Şekil 3.28 FT-IR verilerinin B-OH bağlarını içeren aralıkta büyütülerek çizilmiş bölümü..... 109

Şekil 3.29 Jel formunda bor katkısının solüsyona kazandırmış olduğu B-O ve B-O-C bağlarının yer aldığı aralığının büyütülerek çizilmiş hali..... 101

Şekil 3.30 CN1-A kompozisyonunun jel ve fiber formlarının FT-IR analizleri..... 112

Şekil 3.31 Polivinil alkol-borik asit-sodyum klorür (CN1-B) kompozisyonunun jel ve fiber numunelerinin FT-IR analizleri..... 113

Şekil 3.32 Saf PVA, CN1, CN1-A, CN1-B kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizleri..... 114

Şekil 3.33 PVA nanofiberinin TG/DTA analizi..... 117

Şekil 3.34 CN1 kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi 119

Şekil 3.35 CN1-A kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi..... 119

Şekil 3.36 CN1-B kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi..... 112

Şekil 3.37 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin TGA analiz karşılaştırması..... 113

Şekil 3.38 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin DTA analiz karşılaştırması..... 119

Şekil 3.39 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin DTG analiz karşılaştırması..... 119

Şekil 3.40 CN2 Kodlu (DMSO + PVA + H_3BO_3) kompozisyonun üretim akış şeması 119

Şekil 3.41 CN2-CN2A-CN2B kompozisyonunun FT-IR spektrumları..... 119

Şekil 4.1 Nano elementel bor parçacıkların SEM görüntüleri 123
Şekil 4.2 Nano elementel bor Mastersizer parçacık boyut analizi 123
Şekil 4.3 Bor katkılı PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri 125
Şekil 4.4 1wt% bor katkılı PVA nanofiberlerin SEM görüntüsü 127
Şekil 4.5 Nano borun yüzey modifikasyonu ile fiber yapıya katılım değişimi 127
Şekil 4.6 Bütanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 131
Şekil 4.7 Bütanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi 132
Şekil 4.8 İzopropil alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüsü 133
Şekil 4.9 İzopropil alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi ..134
Şekil 4.10 Etanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 134
Şekil 4.11 Etanol kullanılan solüsyondan üretilen fiberlerin SEM ve EDX haritalama görüntüleri (b=bor içerik, c=karbon içerik, d=oksijen içerik) 136
Şekil 4.12 Çözücü alkol olarak etanol alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi 137
Şekil 4.13 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri 140
Şekil 4.14 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri 141
Şekil 4.15 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri 142
Şekil 4.16 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri 143
Şekil 4.17 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri 144
Şekil 4.18 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri 145
Şekil 4.19 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri 146
Şekil 4.20 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri 147
Şekil 4.21 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,5 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri 148
Şekil 4.22 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,5 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri 149
Şekil 4.23 Yüzey modifikasyonu yapılmış 1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin HR-SEM görüntüleri 150

Şekil 4.24 Yüzey modifikasyonu yapılmış 2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri....151

Şekil 4.25 Yüzey modifikasyonu yapılmış 3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri....152

Şekil 4.26 Yüzey modifikasyonu yapılmış 4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri....153

Şekil 4.27 Bor 2 kodlu kompozisyonun (gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri....157

Şekil 4.28 Bor 2 kodlu kompozisyonun (gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin image J ile boyut analizi....158

Şekil 4.29 Bor1.1 kodlu kompozisyonun (borik asit katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri....159

Şekil 4.30 Bor 1.1 kodlu kompozisyonun (gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin image J ile boyut analizi....160

Şekil 4.31 Bor1.1 kodlu kompozisyonun (borik asit katkılı B/PVA) EDX haritalama verileri....161

Şekil 4.32 Bor 1.1 fiberlerin HR-SEM görüntüleri....162

Şekil 4.33 Bor2.1 kodlu kompozisyonun (gliserin-borik asit katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri....163

Şekil 4.34 Elementel borun bütanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....165

Şekil 4.35 Elementel borun izopropil alkol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....167

Şekil 4.36 0,1ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....168

Şekil 4.37 0,2ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....170

Şekil 4.38 0,3ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....172

Şekil 4.39 0,4ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....173

Şekil 4.40 0,5ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....175

Şekil 4.41 1ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri....176

Şekil 4.42 Bor 1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi....178

Şekil 4.43 Bor 2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi....179

Şekil 4.44 Bor 2.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi....181

Şekil 4.45 Bütanol ve İzopropil alkol ile yıkanmış bor partiküllerinin PVA solüsyonuna katılması sonucu üretilmiş fiberlerin FT-IR analizi....182

Şekil 4.46 0,1 – 0,5 B/PVA fiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizi 183
Şekil 4.47 Bor1, Bor2, Bor1.1, Bor2.1 fiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizi.....185
Şekil 4.48 0,1wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....186
Şekil 4.49 0,2wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....188
Şekil 4.50 0,3wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....189
Şekil 4.51 0,4wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....191
Şekil 4.52 0,5wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....192
Şekil 4.53 1wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri 194
Şekil 4.54 Bor2 nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....195
Şekil 4.55 Bor1.1 nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....198
Şekil 4.56 Bor2.1 nanofiberlerin TG/DTA analizleri.....199
Şekil 4.57 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve Saf PVA nanofiberlerin TGA analizleri 199
Şekil 4.58 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve Saf PVA nanofiberlerin DTA analizleri 201
Şekil 4.59 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve Saf PVA nanofiberlerin DTG analizleri 202
Şekil 4.60 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı TGA analizleri 203
Şekil 4.61 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTG analizleri 204
Şekil 4.62 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTA analizleri 205
Şekil 4.63 0,1wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor) 206
Şekil 4.64 0,2wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor) 207
Şekil 4.65 0,3wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor) 208
Şekil 4.66 0,4wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor) 209
Şekil 4.67 0,5wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor) 210
Şekil 4.68 1wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor).....211
Şekil 4.69 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve PVA nanofiberlerin XPS analizi 212
Şekil 5.1 Ticari bor karbür partiküllerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri 216
Şekil 5.2 Bor karbür ticari toz parçacık boyut analiz.....217
Şekil 5.3 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri.....217
Şekil 5.4 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin HR-SEM görüntüleri.....219
Şekil 5.5 B_4C(T)2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri.....220
Şekil 5.6 B_4C(T)1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 221

Şekil 5.7 $B_4C(T)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 221
Şekil 5.8 $B_4C(T)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri.....223
Şekil 5.9 $B_4C(T)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri.....225
Şekil 5.10 $B_4C(T)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri 226
Şekil 5.11 $B_4C(T)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri 228
Şekil 5.12 $B_4C(T)1$, $B_4C(T)2$, $B_4C(T)1.1$, $B_4C(T)2.1$ fiberlerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması.....229
Şekil 5.13 $B_4C(T)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri 230
Şekil 5.14 $B_4C(T)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri 233
Şekil 5.15 $B_4C(T)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizi 234
Şekil 5.16 $B_4C(T)2.1$ kompozisyonu fiberlerin TG/DTA analizi……234
Şekil 5.17 $B_4C(T)1$, $B_4C(T)2$, $B_4C(T)1.1$, $B_4C(T)2.1$ fiberlerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması.....235
Şekil 5.18 $B_4C(T)1$, $B_4C(T)2$, $B_4C(T)1.1$, $B_4C(T)2.1$ fiberlerin DTA grafiklerinin karşılaştırılması.....236
Şekil 5.19 $B_4C(T)1$, $B_4C(T)2$, $B_4C(T)1.1$, $B_4C(T)2.1$ fiberlerin DTG grafiklerinin karşılaştırılması.....237
Şekil 5.20 $B_4C(T)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin XPS analizleri 238
Şekil 5.21 Mikro/nano bor karbür parçacık SEM görüntüsü 239
Şekil 5.22 Mikro/nano bor karbür parçacık XRD analizi.....240
Şekil 5.23 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri.....242
Şekil 5.24 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin boyut analizi.....243
Şekil 5.25 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin HR-SEM görüntüsü 244
Şekil 5.26 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri.....245
Şekil 5.27 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin boyut analizi.....246
Şekil 5.28 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 247
Şekil 5.29 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri 248
Şekil 5.30 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri 250
Şekil 5.31 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri 252
Şekil 5.32 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri.....253
Şekil 5.33 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri.....255
Şekil 5.34 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması.....256
Şekil 5.35 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizi 257
Şekil 5.36 $B_4C(N)$ 2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizi 258
Şekil 5.37 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizi.....260

Şekil 5.38 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizi.....261

Şekil 5.39 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması.....262

Şekil 5.40 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTA grafiklerinin karşılaştırılması.....263

Şekil 5.41 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTG grafiklerinin karşılaştırılması.....264

Şekil 5.42 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin XPS analizleri.....265

Şekil 6.1 PVA ve PVA/PEO polimer karışımının nötron kalkanlaması 273

Şekil 6.2 PVA ve PVA/PEO polimer karışımının nötron kalkanlama yüzdeleri.....274

Şekil 6.3 PVA ve PVA/PEO polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri.....275

Şekil 6.4 PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri.....277

Şekil 6.5 PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri.....278

Şekil 6.6 PVA, CN1 ve CN1-A polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri.....279

Şekil 6.7 CN1-B polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri.....280

Şekil 6.8 PVA, Bor 1, Bor 2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri.....282

Şekil 6.9 PVA, Bor 1, Bor 2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri.....283

Şekil 6.10 Bor 1 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri.....283

Şekil 6.11 Bor 1.1 ve Bor 2 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri.....284

Şekil 6.12 PVA, $B_4C(T)$ 1, $B_4C(T)$ 2, $B_4C(T)$ 1.1ve $B_4C(T)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri.....286

Şekil 6.13 PVA, $B_4C(T)$ 1, $B_4C(T)$ 2, $B_4C(T)$ 1.1ve $B_4C(T)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri.....287

Şekil 6.14 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri.....288

Şekil 6.15 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri.....289

Şekil 6.16 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW-UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri 290

Şekil 7.1 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 250 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....294

Şekil 7.2 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 300 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....295

Şekil 7.3 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 350 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....296

Şekil 7.4 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 400 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....297

Şekil 7.5 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 450 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....300

Şekil 7.6 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 500 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....300

Şekil 7.7 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 600 0C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....301

Şekil 7.8 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 500 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....302

Şekil 7.9 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 600 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....303

Şekil 7.10 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 700 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....304

Şekil 7.11 1wt% elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 800 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri.....305

Şekil 7.12 1wt% elementel bor katkılı PVA nanofiberlerin argon ortamında 800 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu oluşan folyo üzerindeki parçacıkların XRD analiz sonuçları.....306

Şekil 7.13 0,1 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....308

Şekil 7.14 0,2 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....308

Şekil 7.15 0,3 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....309

Şekil 7.16 0,4 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....310

Şekil 7.17 0,5 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....311

Şekil 7.18 1 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....312

Şekil 7.19 1 B/PVA nanofiberlerin grafit kâğıt üzerinde 900 – 1000 – 1100 – 1200 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....312

Şekil 7.20 1 B/PVA nanofiberlerin grafit kâğıt üzerinde 1400 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....313

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Borik asit ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri 31

Tablo 2.2 Elemental bor ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri 35

Tablo 2.3 Bor karbür ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri 39

Tablo 2.4 Borik asit ve PVA karışımından üretilen kompozsisyonlar, Gliserin ve NaCl katkısı değişen solüsyon ve elektro eğirme parametreleri 46

Tablo 2.5 Bor katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri 51

Tablo 2.6 Ticari bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri 52

Tablo 2.7 Nano bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri 54

Tablo 3.1 PVA ve borik asit solüsyonlarına verilmiş kodların kompozisyon içerikleri 61

Tablo 3.2 Borik asit katkısının solüsyon viskozitesine ve fiber ortalama çapına olan etkisi 76

Tablo 3.3 CN1 kodlu (Saf su + PVA + H_3BO_3) kompozisyonunun gliserin ve NaCl katkılarıyla elektro eğirme parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin değişimi 79

Tablo 3.4 CN kompozisyonlarının viskozite ölçümleri 80

Tablo 3.5 CN1 VE CN2 kompozisyonlarına asetik asit katkısının ile morfoloji ve molekül yapısındaki değişimler; 91

Tablo 3.6 CN2 kodlu kompozisyonun gliserin ve NaCl katkılarıyla elektro eğirme parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin değişimi 116

Tablo 4.1 Elemental bor katkılı PVA solüsyonların kompozisyon parametreler 121

Tablo 4.2 Elemental bor katkılı PVA solüsyonların viskozite ölçümleri 122

Tablo 4.3 Yüzey modifikasyonunda kullanılan alkollerin özellikleri 129

Tablo 4.4 B/PVA solüsyonlarında yüzey modifikasyonu yapılmış elemental bor kullanıldığında solüsyon parametreleri 138

Tablo 4.5 Yüklenmiş bor takviyeli PVA solüsyonların viskozite değerleri 139

Tablo 4.6 1wt% bor takviyeli PVA nanofiberlere gliserin ve NaCl katkısı ile oluşan kompozisyon içerikleri 154

Tablo 4.7 1wt% bor takviyeli PVA nanofiberlere gliserin ve NaCl katkısı ile viskozite değerleri 154

Tablo 4.8 1ağ. % nano bor takviyeli PVA solüsyonların gliserin ve NaCl katkısı ile değişen solüsyon ve elektro eğirme parametreleri 154

Tablo 5.1 Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ve solüsyon parametreleri 214

Tablo 5.2 Ticari bor karbür ve nano bor karbür katkılı PVA solüsyonlarının viskozite değerleri 215

Tablo 5.3 Mikro/nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ve solüsyon parametreleri 241

Tablo 6.1 Nötron kalkanlama sayımları 267

Tablo 6.2 Nötron kalkanlama yüzdeleri 269

Tablo 6.3 Yüzdece gözeneklilik hesabı 271

Tablo 7.1 Üretilen katkılı ve katkısız fiberlerin atmosfer veya argon ortamında gerçekleştirilecek ısıl işlemler 293

ÖZET

Kalkanlama Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Bor Karbür Takviyeli Hafif ve Esnek Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Mücahid ÖZCAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Figen KAYA

İnsan sağlığına en zararlı radyasyon türü olan nötron parçacıklarının kalkanlanması araştırmacılar tarafından geniş kapsamda çalışılmaktadır. Nötron parçacıklarının elektrik alandan etkilenmeden direk olarak çekirdek ile tepkime vermesi kalkanlama için kullanılacak kalkanlama malzeme listesini azaltmaktadır. Nötron kalkanlama için yüksek çekirdek kesit alanına sahip bor ve bileşikleri ile yapılacak polimer nanokompozitlerin alanında öncü çalışmalar olması beklenmektedir. Nükleer reaktörlerde yüksek enerjili nötronların kalkanlanması için gelişmiş ve yeni giyilebilir bor karbür takviyeli polimer nanokompozitlerin üretilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasının ilk amacı; saf suda çözünen PVA solüsyonlarına borik asit katılarak PVB solüsyonları hazırlamak ve elektro eğirme yardımı bu solüsyon kullanılarak PVB nanofiber üretilmektir. Bir diğer amacı ise bor ve bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ile sürekli ve düz morfolojilerde üretilmektir. Son olarak tüm kompozisyonlardan üretilen nanofiberlerin nötron kalkanlama kabiliyetleri hesaplanacaktır.

Bu amaçlar doğrultusunda, tez çalışmamızda ilk olarak PVA solüsyonu 1%10 ve %5 oranlarında hazırlandı ve %1 borik asit katılmasının bu oranları nasıl değiştirdiği araştırıldı. PVA ve borik asit solüsyonu ile üretilen PVB solüsyonunun solüsyon parametreleri araştırılmıştır. Elektro eğirme ile üretilen PVB nanofiberlerin morfolojilerinde optimum düz ve sürekli morfolojileri elde etmek için PVB solüsyonuna gliserin, NaCl ve asetik asit katkıları yapılarak solüsyon ve elektro eğirme parametreleri bulunmuştur.

Bor takviyeli PVA nanofiberlerin üretiminde bor partiküllerinin PVA nanofiberlerin yapısında çok az görülmesi nedeniyle bor partiküllere yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Elektro eğirmede modifiye bor partikülleri kullanıldığında ise PVA nanofiberlerin yüzeylerinin tamamen bor partiküllerle kaplandığı anlaşılmıştır. 0,1 ağ. %'den 4wt%'ye kadar bor takviyeli PVA nanofiberler üretilerek morfoloji, kimyasal yapı değişimleri ve ısıl dayanımları araştırılmıştır. Ticari bor karbür ve grubumuzun ürettiği mikro/nano bor karbür partikülleri modifiye edilerek PVA nanofiberlere takviye edilmiştir. Nano bor karbürün ticari bor karbüre göre PVA nanofibere katılımı daha fazla olduğu ve daha ince fiber morfolojileri oluşturdukları anlaşılmıştır.

Son olarak tüm kompozisyonlardan üretilen tüm nanofiber kompozit tabakaların Küçükçekmece Nükleer Araştırma Merkezinde nötron kalkanlama kabiliyeti incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bor, Bor Karbür, Nanofiber, Elektro Eğirme, Borik asit, Nötron Kalkanlama

ABSTRACT

Development and Characterization of Boron Carbide Reinforced Light and Flexible Polymer Nanocomposites that Can Be Used as a Shielding Material

Mücahid ÖZCAN

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Figen KAYA

Researchers have devoted a great deal of time to studying the shielding of neutron particles, which are the radiation that poses the greatest risk to human health. The list of shielding materials that can be utilized is shorter since the neutron particles interact directly with the nucleus without being influenced by the electric field. It is anticipated that groundbreaking research would be done on polymer nanocomposites with high core cross-sectional areas created with boron and its constituents for neutron shielding. The goal is to create cutting-edge and novel wearable boron carbide reinforced polymer nanocomposites for nuclear reactor high-energy neutron shielding.

The primary objective of this thesis study was to make PVB solutions by adding boric acid to PVA solutions dissolved in clean water and then to produce PVB nanofibers utilizing this solution with the aid of electrospinning. The production of continuous, flat, electrospun PVA nanofibers enhanced with boron and boron carbide serves as a further goal. The neutron shielding properties of nanofibers made from all compositions will next be determined.

For these purposes, in our thesis study, firstly, PVA solution was prepared at 10wt% and 5wt% ratios, and it was investigated how adding 1wt% boric acid changed these ratios. The solution parameters of the PVB solution produced with PVA and boric acid solution were investigated. Solution and electrospinning parameters were found by adding glycerine, NaCl, and acetic acid to the PVB solution to obtain optimum flat and continuous morphologies in the morphologies of PVB nanofibers produced by electrospinning.

In the production of boron-reinforced PVA nanofibers, surface modifications were made to boron particles because boron particles are rarely seen in the structure of PVA nanofibers. When using modified boron particles in electrospinning, it was understood that the surfaces of PVA nanofibers were completely covered with boron particles. Morphology, chemical structure changes, and thermal resistance were investigated by producing boron-reinforced PVA nanofibers from 0.1 wt% to 4wt%.

Commercial boron carbide and micro/nano boron carbide particles produced by our group were modified and reinforced into PVA nanofibers. It has been understood that nano boron carbide has higher incorporation into PVA nanofiber than commercial boron carbide and creates finer fiber morphologies.

Finally, the neutron shielding ability of all nanofiber composite sheets produced from all compositions was investigated at Küçükçekmece Nuclear Research Center.

Keywords: Boron, Boron Carbide, Nanofiber, Electrospinning, Boric acid, Neutron Shielding

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nötron bilimi ve teknolojisindeki gelişmeler endüstri, tıp ve havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Nötron ışımanın uygulamalar için yaygın kullanımı istenmeyen nötron parçacıkların çalışanlar tarafından emisyonuna neden olmuştur. Nötron radyasyonun kullanıldığı geniş çalışma alanı nedeniyle uygun güvenlik önlemlerine ihtiyacı ortaya koymaktadır. Son yıllarda nötron radyografisi, nötron yakalama tedavisi ve nötron aktivasyon analizi gibi nötron kaynaklarının kullanımındaki artışlar alınacak tedbirlerin ne kadar elzem olduğunu göstermektedir. Nötron parçacığını çevresindeki canlı ve cansız yapıların ortamları ile etkileşime girerek parça bütünlüğünü ve canlılığını riske sokar. Bu nedenle nötron parçacıklarının kalkanlaması bu sektörlerdeki çalışanların sağlıkları için çok büyük önem teşkil etmektedir [1]–[4].

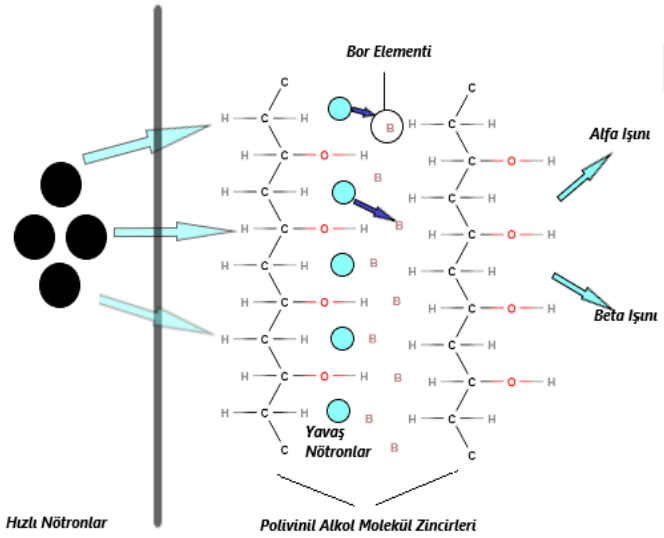
Nükleer santrallerdeki nükleer füzyon işlemi sırasında reaktörlerden yayılan istenmeyen nötronun enerjisi 2 MeV bulabilmektedir. Fosil yakıtlarla enerji üretiminde çevreye verdiği büyük zarar göz önüne alındığında nükleer enerji temiz ve verimlidir. Ancak mutlak şartlarda çok iyi şekilde kalkanlanmalıdır. Bir diğer çevresel sorun ise nükleer atıkların saklanması ve bertarafı için alınması gereken önlemlerdir [1], [5], [6].

Bahsi geçen uygulamaların tümünde çalışmalar sırasında ortaya acıkan istenmeyen nötron radyasyonu, uygun koruyucu önlemlerle kalkanlanmalıdır. Nötron parçacığı yüksüz olduğu için hiçbir elektrik alandan etkilenmez. Bu nedenle elektronlarla etkileşime girmez direk olarak atomun çekirdeğine etki eder. X ışını, gama ışını, α ışını ve β ışını gibi diğer radyasyon türlerine göre nötron radyasyonu hücrenin en küçük yapı taşı olan DNA'nın yapısını bozabilmektedir. Yapısı bozulan hücre ölürken tüm dokunun ölmesine neden olur. Bu domino sistemi kanser sonucu organın iflası ile sonuçlanabilir. Nükleer çalışmaların yapıldığı tüm tesislerde tüm faaliyetler, çalışan işçilerin ve yakın mesafe de ikame eden halkın sağlığını ve

güvenliğini korumak için ‘’ALARA’’ (As Low As Reosenbly Achievable) maddeleri uygulamak zorundadır[7]–[9].

1.1.1 Nötron Kalkanlama Mekanizması

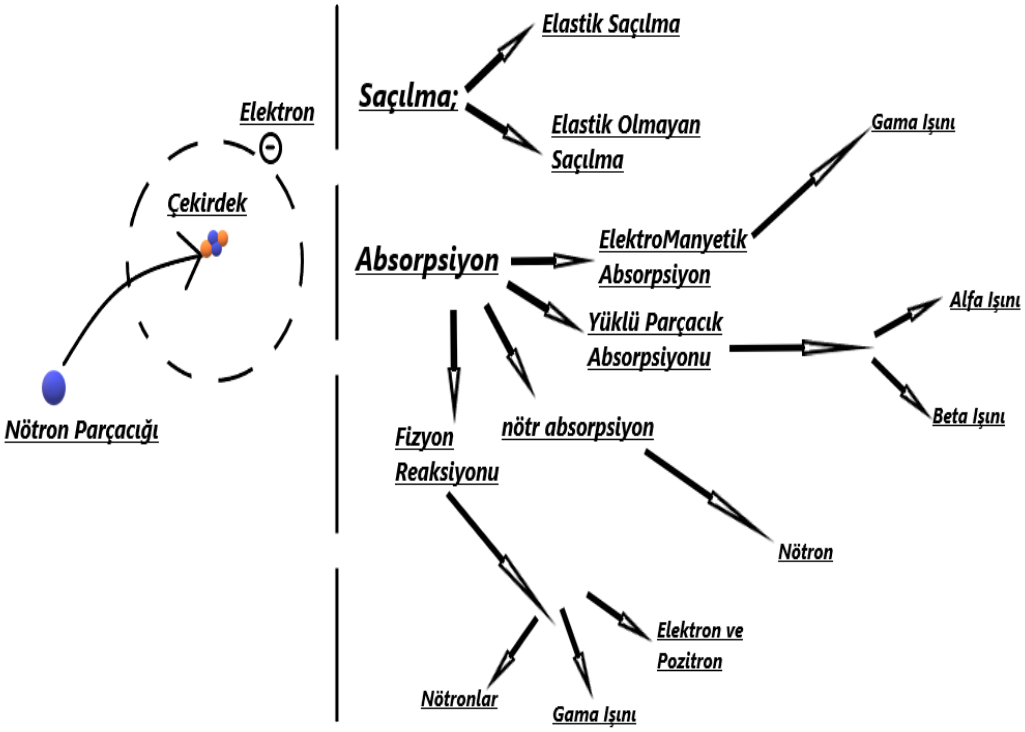
Nötron parçacığın yüksüz olması malzemelerde etkileşimi ve kalkanlama mekanizması açısından diğer radyasyonlara göre çok daha farklı olarak ele alınmalıdır. Nötron parçacıkları elektrik alan ve manyetik alandan etkilenmedikleri için direk olarak atomun çekirdeği ile etkileşime girmektedir[10], [11]. Bu nedenle nötron parçacıkların kalkanlama malzemesi içerisinde onlarca santimetre hiçbir engele takılmadan ilerleyebilirler. Nötronlar malzeme ile iki farklı şekilde etkileşebilirler. Nötron parçacığı çekirdek ile temas ettiğinde ya saçılma ya da absorbsiyon ile sonuçlanmaktadır. Enerji 10 MeV’yi aşan hızlın nötron olarak tabir ettiğimiz parçacıklar çekirdek ile elastik olmayan saçılmaya neden olurken 1-10 MeV arası enerjiye sahip nötron parçacıklar ise çekirdek ile elastik saçılma ile sonuçlanır[1], [4].



Şekil 1.1 Nötron kalkanlama mekanizması

Elastik olmayan saçılma sırasında nöron parçacığı tüm enerjisini çekirdeği hareket ettirmek için harcarken, elastik saçılma da enerjisinin bir kısmını çekirdek etkileşimi ile kaybederken kalan enerjisi ile yoluna devam edecektir. Bahsi geçen bu durum hızlın nötron parçacıkların yavaş nötronlara dönüşme mekanizması olarak

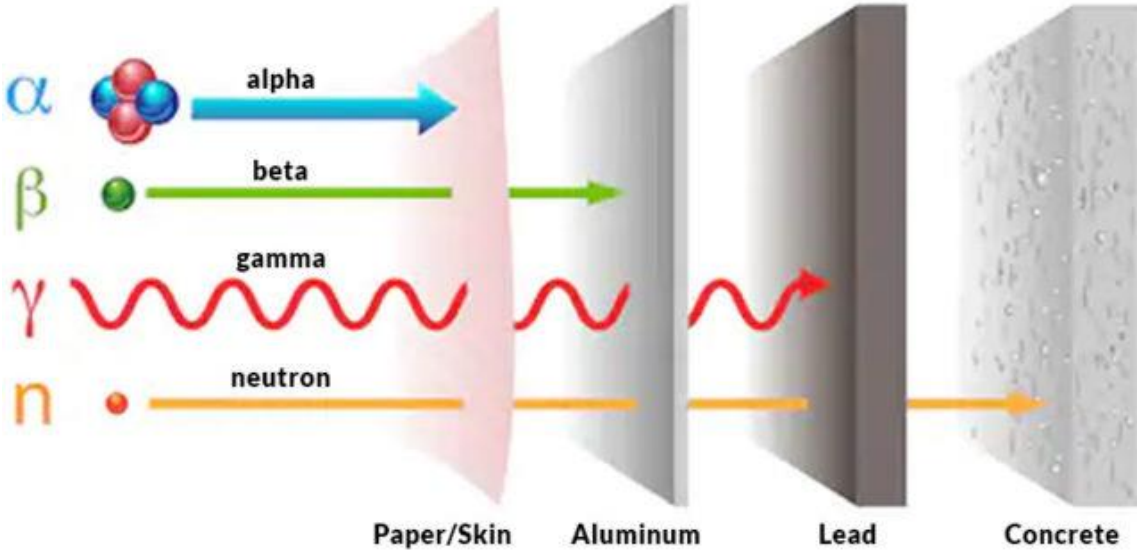
bilinmektedir [12]. 1 MeV'un altındaki enerjiye sahip nötronlar ise çekirdekler tarafından absorbe edilmektedir. Nötron parçacığının 4 farklı absorbsiyon şekli vardır. Bunlardan ilki elektro manyetik absorbsiyondur. Nötron parçacığı çekirdek tarafından absorbe edildiğinde tepki olarak elektro manyetik dalgalar yaymaya başlar. Bu dalgalar gama ışını olarak adlandırılmaktadır. İkinci olarak ise yüklü parçacık absorbiyonu görülmektedir [13]–[15]. Nötron parçacığı çekirdek ile temas ettiğinde yeteri kadar güç uygulanırsa atom çekirdeği yüksüz şekilde hareket edebilir. Bu durum alfa parçacığının oluşmasını sağlarken bir diğer yandan da yörüngeden elektron koparark beta parçacığı da oluşturabilir. Üçüncü bir absorbasiyon türü olarak nötr absorbsiyon sırasında ise nötron parçacığı çekirdek tarafından absorbe edildiğinde kararlı olan çekirdek fazla nötron birikmesinden dolayı kararsız hale geçmektedir. Kararsız durum sadece fazla nötron parçacığının çekirdekten atılması ile sonuçlanacağından bu oluşan döngü sistemine nötron parçacığın nötr absorbsiyonu denilmektedir. Son olarak nötron parçacığı yeteri kadar güçlü bir şekilde çekirdek ile temas ederse çekirdeği parçalayabilir. Fizyon reaksiyonu olarak bilinen bu durum elektron, pozitron, gama ışını ve nötron parçacığı oluşumu ile sonuçlanabilir[12], [16], [17]. Geleneksel olarak nötron kalkanlamada benimsenen yöntem, hızlı nötronların sahip olduğu yüksek enerjiyi birkaç esnek çarpışma ile azaltmaya dayanır. Enerjinin korunumuna göre, hidrojen gibi eşit nötron kütlesine sahip izotoplar, elastik saçılma sırasında bütün enerjisini kaybedebilir.



Şekil 1.2 Nötron parçacığı davranış sınıflandırması

1.1.2 Nötron Kalkanlama Malzemeleri

Yaklaşık 50 yıldır araştırmacılar, enerji üretimi için kullanılan nükleer reaktörler tarafından saçılan nötron parçacıkların neden olduğu biyolojik hasarı engellemek için koruyucu malzemeler üzerinde çalışmaktadırlar. Nükleer teknolojideki gelişmeler koruyucu malzemelere olan ihtiyacın giderek artmasına neden olmaktadır. Nötron kalkanlamada malzeme seçimi tamamen nötron parçacığının davranışına ve kalkanlama mekanizmasına bağlıdır. Bu nedenle hidrojen içeriği çok olan su ve polimerler gibi malzemeler sayesinde hızlı nötronlar elastik saçılma ile radyasyon gücünü azaltan bir matris olarak kullanılmaktadır [18]–[20].



Şekil 1.3 Nötron kalkanlama malzemeleri

Nükleer çalışmaların yapıldığı ilk zamanlardan bu yana nötron engelleyici dolgu maddeleri içeren çimento bloklar kullanılmaktadır. Son yıllarda metal ve seramik kompozitler, yüksek mekanik dayanım, kimyasal direnç ve termal dayanıklıkları nedeniyle nötron absorbsiyonunda kullanılmaktadır. Nötron absorbe edici dolgu malzemeleri ile takviye edilen polimer nanokompozitler ise hafiflik sadelik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle en çok çalışılan nötron kalkanlama kompozitleri olmuşlardır[1], [21]–[23].

Nötron koruyucu olarak yüksek kesit alanına sahip Bor[24], Lityum[25], [26] ve Kadmiyum[27], [28] nötron kalkanlama için polimer matris içine de dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Nötron kalkanlamada kullanılan dolgu malzemelerinin neden seçildiğini anlamak için öncelikle absorbsiyon kesit alanını bilmek gerekmektedir. Absorbsiyon kesit alanı barn birimi ile gösterilmektedir. Barn 10^{-28}'e denk gelen uranyum çekirdeğinin kesit alanına eşittir. Orijinal olarak atom çekirdekleri nükleer reaksiyonların tesir kesitleri ile ilişkilendirilmek için kullanılmıştır. Kadmiyum 2520 Barn, Lityum 940 Barn ve Bor ise 760 Barn olarak ölçülmektedir. Borun diğer elementlere göre daha düşük Barn değeri olsa bile bor bileşikleri ve düşük üretim maliyetleri diğer nadir elementlere daha kolay olması kullanılmasını teşvik etmektedir[29], [30]. Nötron kalkanlamayı eğer malzeme

cinsine göre sıraladığınızda üç bölümde incelenmektedir. Beton yapılar, metal ve alaşımlar ve polimer kompozitleri gibi üç başlık altında toplamak mümkündür [12].

Nötron kalkanlama için kullanılabilecek en ucuz ve üretimi kolay malzeme betondur. Beton yapıdaki yüksek hidrojen oranı ve kalkanlayıcı dolgu malzemeleri etkiyi yükseltmektedir. Yüksek elastik ve elastik olmayan kesitleri nedeniyle karbon tozlar beton içine en çok katılan malzemedir. Nötron kalkanlamada ikinci bir seçenek ise metal malzemelerdir. Metal bileşikleri daha çok kullanılmış nükleer atıkların metal verilerle saklandığı koşullarda nötron kalkanlama özelliklerine başvurulmuştur. Yüksek mekanik özellikleri korozyon direnci ve yüksek sıcaklık stabiliteleri nedeniyle atıkların uzun süre saklanması adına işlevsel olmuşlardır. Günümüzde nötron kalkanlamada en çok kullanılan malzeme kurşundur. Toksik yapısı nedeniyle alternatifleri yıllardır araştırılmaktadır. Fakat son yıllarda polimer kompozitlerin nötron kalkanlamada gösterdikleri üstün başarı kurşunun yerini alabileceklerini ortaya koymaktadır [12], [16], [18].

1.1.3 Polimer Nanokompozitlerin Nötron Kalkanlama Özellikleri

Son yıllarda polimer nanokompozitler nötron kalkanlama konusunda yoğun ilgi ile çalışılmaktadır. Polimer matrisli yapılara nötron yakalama kabiliyeti olan nanoparçacıklar katılması ile üretilen polimer nano kompozitler ile kalkanlama çalışmaları yapılmaktadır. Polimer matris kompozitler daha önce bahsedildiği gibi C ve H oranı yüksek olan polimer yapılar tercih edilmektedir.

1.1.3.1 PE(PoliEtilen)

Yapı ve yoğunluk olarak sınıflandırıldığında çok farklı türleri bulunan polietilen nötron kalkanlama da en çok kullanılan matris olarak görülmektedir. Geniş ürün yelpazesi güçlü mekanik özellikler sunması bu durumun en önemli gerekçesi olmaktadır. Yüksek kalkanlama kabiliyeti ve düşük yoğunluğu nedeniyle kalkanlama çalışmalarında ideal polimer olarak çalışılmaktadır[31], [32].

1.1.3.2 Polyimide

Polietilen gibi yüksek C ve H içeriği poliyimidi ideal nötron kalkanlama matris malzemesi olarak öne çıkarmaktadır. Polietilene göre daha yüksek mekanik ve termal özellikler sunması onu bir adım öne çıkarmaktadır. Fakat kompozit

oluşturma kabiliyetinin Polietilene göre çok daha az olması nötron kalkanlama uygulamalarında kullanımını kısıtlamaktadır[33].

1.1.3.3 Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler kötü hava koşullarında bile yüksek dayanım sağlayan, yüksek sıcaklıklarda termal dayanıklılığı olan ve üstün mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle nötron kalkanlama sistemlerinde kullanılmaktadır. Termoset polimerik yapısı nedeniyle nötron parçacıklarına karşı bozunma dayanımları diğer polimer örneklere göre çok daha yüksektir[34], [35].

1.1.4 Takviye Malzemeleri (Bor Nitrür Ve Bor Karbür)

Bor nitrür, bor ve azotun yüksek kalkanlama kesit alanları ve ikinci bir radyasyon saçılması yapabilmesi nedeniyle nötron kalkanlama çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor elementinin yüksek kesit alanı düşük enerjili nötronları tamamen durdurabildiği için polimer matrisler için en uygun nötron kalkanlama takviye malzemelerinden biridir. Bor nitrür, mikro tozlar olarak üretilebileceği gibi nanotüp formunda da üretilmektedir. Katkı malzemelerinin yeteri kadar verimli ve kompozit üretim maliyetine ek yük bindirmeyecek kadar da ucuz olması gerekmektedir. Bor nitrür, kübik ve hekzagonal olmak üzere farklı ve üstün özelliklere sahip kristal yapıda üretilebilmektedir. Polimer matris içine çok düşük oranlarda bile katıldığında mekanik, termal ve kalkanlama özelliklerini çok yüksek oranda yükseltmektedir[36], [37].

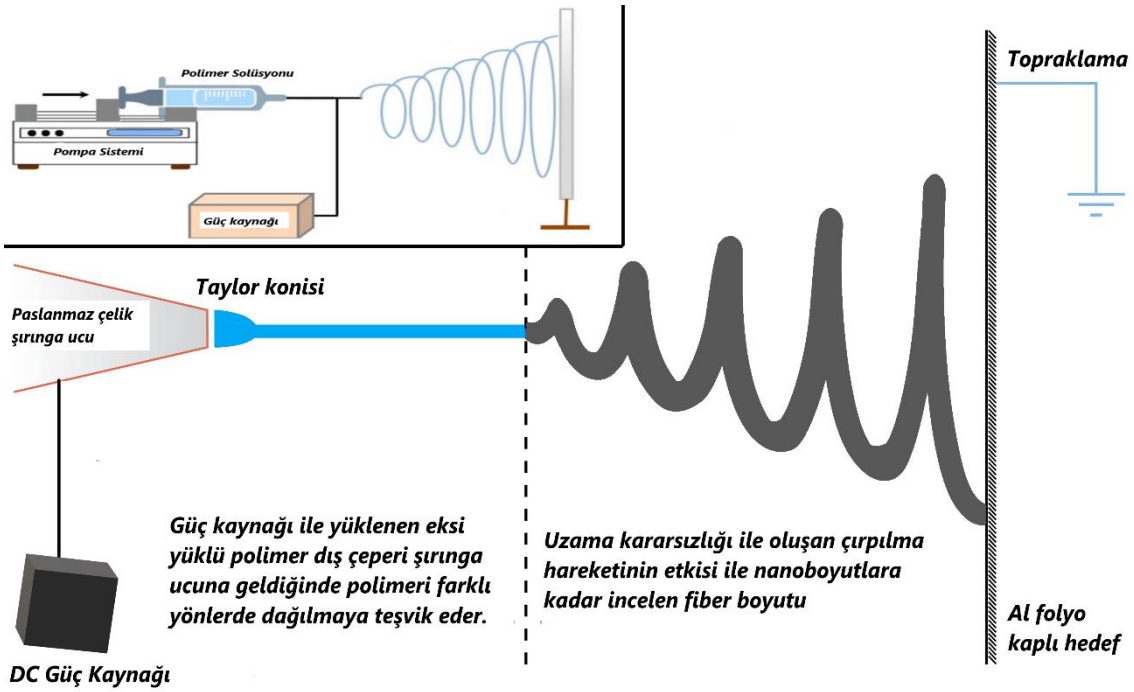
Geleneksel olarak son derece yüksek sertliği nedeniyle değer verilen bir karbür (B_4C), yeni nötron radyasyonu koruyucu kompozit malzemelerin oluşturulmasına odaklanan çalışmalarda sıklıkla bulunan bor bazlı başka bir katkı maddesidir. Yüksek nötron yakalama kesiti ve mekanik özellikleri nedeniyle nötron kalkanlama da tercih edilen B_4C aynı zamanda kimyasal in aktifliği bulunmaktadır. Bor nitrür ile karşılaştırıldığında bor karbür sertlik ve akma dayanımı değerlerinde daha üstün olduğu için bor karbür ile üretilecek kompozit malzemenin daha yüksek özellikler göstermesi olağandır[21], [23], [32].

1.1.5 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji toplumda benimsenmiş ve önümüzdeki uzun yıllar boyunca çalışılmaya devam edilecek bir bilim dalıdır. Nano kelimesi cüce anlamına gelen yunanca ve Latince kelimelerden türetilmiştir. Metrenin 10^{-9}'una eşit olan atomik ve moleküler seviyede mühendisliktir. Nanoteknolojinin resmi olarak tanımı, materyal oluşturmak için maddeyi atomlar ve moleküler düzeyde manipüle etme ve kontrol etme yeteneğidir. Nanoteknoloji temelinde dökme malzemelerde bulunmayan sıra dışı ve özgün özellikler sergileyen nanopartiküller, nanofiberler ve nanomalzemelerin üretilmesi demektir. Çalışmamızda nanoteknolojinin alt birimi olan nanofiberlerin üretilmesi ve üretim parametrelerinin anlaşılması çalışılacaktır[38].

1.1.6 Elektro Eğirme ile Nanofiber Üretimi

Nanofiberlerin üretiminde CVD, sol-jel, faz ayırma ve elektro eğirme gibi birçok üretim yöntemi kullanılmaktadır. Tüm yöntemlerin içinde en kısa sürede, en düşük maliyetle ve en basit olanı elektro eğirme olmuştur. Yüksek yüzey-hacim oranına sahip nano boyut fiberler üretmek için en çok kullanılan yöntem olmuştur. Diğer tüm yöntemlerle üretilen nanofiberlere göre elektro eğirme ile üretilen nanofiberler mekanik, elektrik ve termal özellikleri olarak üstündür. Elektro eğirme, yüksek DC voltajında polimerik solüsyonların polimerik nanofiberlere dönüştüğü bir sistemdir. Sentetik veya doğal olan neredeyse tüm polimerler uygun solüsyon hazırlanırsa nanofibere dönüştürülebilir. Polimerik solüsyona uygulanan yüksek voltaj iyon yüklenmiş bir jet tarafından fibere dönüşmektedir[39].



Şekil 1.4 Elektro eğirme sistemi (DC kaynağı, Al folyo toplayıcı, Polimerik Solüsyon, Şırınga pompası

Kılcal boruya yüklenen solüsyon yüzey gerilimi ve uygulanan yüksek voltajın etkisinde hareket etmektedir. Uygulanan voltaj, yüzey gerilimini yendiğinde kılcal borudan çıkan damlada bir koni oluşur. Oluşan bu koniye Taylor konisi denilmektedir. Solüsyon damlacığında oluşan Taylor konisinden topraklanmış hedefe nanofiberler hareket etmeye başlar. İlk olarak oluşan jet lineer bir yol izlerken, daha sonra kamçılama hareketi ile kıvrılmaya başlayan jet bükülerek nanofiberleri oluşturmaktadır. Bu duruma bükülme kararsızlığı denilmektedir. Fiberlerin nano boyutta oluşmasının asıl nedeni bükülme kararsızlığıdır. Bükülme kararsızlığı ile lifler çok uzun olmaktadır. Çözücünün buharlaşması ve hedefte belirli bir ağ yapısına sahip nanofiberlerin oluşumuna da yol açmaktadır. Bükülme kararsızlığı, polimerik solüsyonun jetini binlerce kez daha fazla gererek fiberi plastik deformasyona uğratır. Bu mekanizma sayesinde ultra ince fiberler oluşmaktadır [39], [40].

''Elektro Eğirme'' ismi, üretim esnasında kullanılan Elektrostatik kuvvet nedeniyle Elektrostatik eğirme sözünden evrilmiştir. 1930'lu yıllarda ilk patenti alınsa bile 1990'lı yıllarda yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Birçok endüstriyel

uygulamada elektro eğirme fiberlerin mükemmel özelliklerinin araştırılması nedeniyle son zamanlarda endüstriyel önem kazanmıştır. 10-1000 nm arası değişen fiberlerin üretildiği bu yöntemde polimer sınıflarından birçoğu ile farklı şekil ve boyutta fiber üretilebilmektedir.

- PVC, PAN ve PS gibi birçok aleve dayanıklı polimerlerin fiber formunda üretilmesini mümkün kılmıştır.
- Nanofiberlerin yüzey alanı, geleneksel fiberlerden 100-10000 kat arası daha fazladır.
- Kalkanlama çalışmalarında homojen dağılım sağladığı için sızdırmazlığı daha yüksektir.
- Endüstriyel uygulamada kullanılan fiberler için toplam ağırlığın azalması demektir.
- Polimer nanokompozitlerin özelliklerini iyileştirir.
- İletken ya da iletken olmayan malzemeler üzerinde birikme imkanı verirler.
- Toplu üretime uygun ekonomik ve teknolojik bir yöntemdir[41].

1.1.7 Solüsyon ve Elektro Eğirme Özellikleri

1.1.7.1 Solüsyon Özellikleri

- **Yüzey Gerilimi:**

Elektro Eğirme 'de polimer solüsyonu üzerindeki yükler, solüsyonunun yüzey gerilimini yenecek kadar olmalıdır ki jet oluşabilsin. Solüsyon jeti kaynağın ucundan toplayıcıya doğru hızlanırken yüzey gerilimi solüsyonu damlacıklara böler. Ayrıca yüzey gerilimi boncuk oluşumu gibi önemli negatif etkilere sahiptir. Yüksek bir noktadan bir sıvı serbest düşüşe bırakıldığında su damlacığı genelde küresel bir şekil alır. Bu durumun temel sebebi yüzey gerilimi olarak bilinir. Su moleküllerinin birbiri ile ve hava molekülleri ile aralarındaki itme kuvveti solüsyonunun yüzeyinde bir daralmaya neden olur[42].

Tüm yüzey sıvı moleküllerinin çekilmesinin net etkisi, sıvı yüzeyinin büzülmesine neden olarak yüzey alanını daraltır. Bu nedenle bir su damlası için küresel bir şekil en düşük yüzey-hacim oranıdır. Saf bir sıvı sitemi için, sıvının yüzey gerilimi artan sıcaklıkla azalır. Sıcaklık yükseltildiğinde, yüzey gerilimi ile buhar basıncı arasındaki

denge azalır. Kritik bir noktada sıvı ve gaz arasındaki ara yüzey kaybolur. Moleküler açıdan bakıldığında, daha yüksek bir sıcaklıkta sıvı moleküller daha fazla enerji kazanır ve uzayda daha hızlı hareket etmeye başlar. Sonuç olarak hızlı hareket eden moleküller daha soğuk bir sıvıdaki moleküller kadar güçlü bir şekilde birbirine bağlanmazlar. Moleküller arasındaki bağın azalmasıyla yüzey gerilimi düşer. Düşen yüzey gerilimi elektro eğirme sırasında çok daha kolay solüsyon jeti oluşturmaktadır[42]–[44].

- **Polimer Çözünürlülüğü:**

Eriyik polimerler fiber olarak üretilirken, polimer solüsyonu ile elektro eğirme yapmak daha yaygındır. Farklı çözücüler farklı elektro eğirme kabiliyetine sahip oldukları için polimeri çözen ve kolay fiber oluşabilen çözücüler bulmak önemlidir. Çözücü seçimi fiber kalitesini de direk olarak etkileyebilmektedir. Polimer ve çözücü molekülleri arasındaki boyut farkı, sistemin viskozitesini ve yapısını etkilemesi nedeniyle molekül ağırlığı ile doğrudan orantılıdır. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimer daha zor çözünür ve daha düşük molekül ağırlığı olan polimere göre çözünmesi çok daha uzun sürer. Bu durumun asıl sebebi daha uzun polimer zincirine sahip polimerde moleküller arası kuvvetler güçlü olmasından kaynaklanır[40], [45], [46].

- **Viskozite:**

Elektro eğirme sistemlerinde solüsyon viskozitesi en önemli parametrelerden biridir. Solüsyonunun viskozitesi polimer molekül zincirinin dolaşıklığına, katkı malzemesinin miktarına ve karıştırma yapılan sıcaklığa göre değişkenlik gösterebilir. Viskozite çok düşük olduğunda solüsyon fibere dönüşmeden parçacık olarak hedefe gidecektir. Yüksek viskozitelerde ise solüsyonunun hareketi kısıtlanacağı için şırınga ucunda donup kalabilir. Viskozite akışa direncin bir ölçüsü olarak karşımıza çıkmaktadır[47]–[49].

- **Solüsyonunun Buharlaşma Eğilimi:**

Elektro eğirme işleminde solüsyon jeti hedefe doğru hızlanırken çözücü buharlaşacaktır. Bu durumun fiberlerin oluşmasını ve kıvrılma etkisi ile fiberlerin mekanik dayanımı arttıran olaydır. Çözücünün buharlaşmaması fiber oluşmamasına veya ince solüsyon filminin hedefte kaplanmasına neden olabilir. Çözücünün buharlaşma hızı, kaynama noktası, buhar basıncı, öz ısı, çözücü ve çözünen arasındaki moleküler düzeyde etkileşim, yüzey gerilimi ve uygulanan potansiyel voltaj gibi faktörlere bağlıdır[50].

- **Solüsyonun İletkenliği:**

Solüsyonun yüzey gerilimini yenip jet oluşturabilmesi için solüsyon içi yüklerin yüksek olması gerekir. Genel olarak solüsyonların iletkenlikleri düşüktür. Tuz veya baz gibi bileşenlerle bu iletkenlik değerleri arttırılmaya çalışılır. Solüsyonun iletkenliği arttırılırsa jet ile daha fazla iyon aynı anda taşınabilecektir. Jetin hedefe ulaşma esnasında solüsyon tam olarak gerilmezse boncuk oluşumu görülecektir. Solüsyonun gerilmesindeki artış aynı zamanda oluşan fiberlerin daha ince olmasını sağlayacaktır[51], [52]. Fakat fiber incelip boyu uzadıkça kolomb kuvvetlerine zıt yönde hareket eden viskoelastik bir yük oluşacak ve bu incelemeyi bir noktada sınırlayacaktır[50].

1.1.7.2 Elektro Eğirme Parametreleri

- **Uygulanan Voltaj:**

Elektro eğirmede en önemli proses parametrelerinden biri uygulanan voltaj miktarıdır. Göreceli yüksek voltaj değerleri ile fiberler oluşturulur. Yüksek voltaj solüsyon üzerine gerekli yükleri indükleyecek ve harici elektrik alanı ile solüsyondaki elektrostatik kuvvetin üstesinden geldiğinde jet oluşumu gerçekleşecektir[53]. 6 kV'dan yüksek değerlerde solüsyon damlacığında Taylor konisi oluşmaya başlamaktadır. Fakat Taylor konisinin kararlı ve tekrarlı olması için daha yüksek voltaj değerlerine ihtiyaç duyulabilir. Uygulanan voltaj jetin gerilmesi ve hızlanmasına etki ettiği için üretilen fiberlerin morfolojisi üzerinde de büyük etkiye sahip olacaktır. Daha yüksek voltaj, daha yüksek elektrik alan ve daha büyük kolomb kuvvetlerine neden olacağından fiberler ince ve gerilmiş olarak hedefe

ulaşacaktır. Ayrıca yüksek voltaj çözücünün tamamen buharlaşmasına neden olurken boncuk oluşumuna da engel olacaktır. Fakat çok yüksek voltajlarda boncuk oluşum eğilimin arttığı ve boncukların şeklinin eliptikten küresel yapıya doğru evrildiği fark edilmiştir[54], [55].

Uygulanan voltaj sadece morfolojiye değil kristal yapıya da etki etmektedir. Voltaj nedeniyle oluşan elektrostatik alan polimer molekül zincirlerinin daha düzenli dizilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle daha düzenli kristal yapılar oluşmaktadır. Ancak eşik değerin üzerindeki voltajlarda jet uçuş süresi azalacağı için fiber yapının gerilip düzenli molekül sistemi oluşturmadan hedefe ulaşmasına neden olacaktır. Bu nedenle çok yüksek voltaj değerleri kristalliği olumsuz yönde etkileyebilir.

- **Besleme Hızı:**

Kararlı bir Taylor konisi için belirli bir voltaja karşılık gelen belirli bir besleme hızı da olmalıdır. Besleme hızı artışı jet ile aktarılan solüsyon miktarını da arttıracağı için fiber çapında ve boncuk oluşumunda artış görülmektedir. Ancak besleme hızındaki artışında bir sınırı olmalıdır. Aksi taktirde Taylor konisi bozulur ve damlacık kütle halinde hedefe yönlenebilir. Diğer yandan şırınga ucundan çıkan jet ile daha fazla solüsyon taşınması çözücünün tamamen çözünmesine ve fiberlerin birbirine yapışacağı bir ortamın oluşmasına da neden olabilir. Bu nedenle daha düşük beslenme hızı kaliteli fiber oluşumu için daha çok tercih edilmektedir[56], [57].

- **Kaynak ve Hedef Arası Mesafe:**

Kaynak ve hedef arasındaki mesafenin değiştirilmesi hem uçuş hem de elektrik alan şiddeti üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olacaktır. Bağımsız fiberlerin oluşması için, elektro eğirme esnasında oluşan jete solüsyonun buharlaşması için gerekli mesafenin sağlanması gereklidir. Eğer kaynak ve hedef arası mesafe kısaltılırsa fiber oluşumu için gerekli zaman tanınmamış olur. Ayrıca elektrik alan şiddeti artışı ile jetin hızı artacak bu da çok daha kısa zamanda hedefe ulaşmasına neden olacaktır. Mesafenin azaltılması fiber çapında büyük değişimlere yol açmazken bazı durumlarda boncuk oluşumuna neden olabilir. Kaynak ve hedef arası artan elektrik alan solüsyonda kararsız bölgeler oluşturacağından boncuk oluşumu görülebilir. Daha yüksek mesafeler fiberlerin çapında teknik olarak daha fazla gerilme ve

kıvrılma oluşum nedeniyle daha düşük olacaktır. Fakat daha uzun mesafelerde elektrostatik alan kuvveti azalacağı için fiber çapının arttığı durumlar da gözlenebilir[58], [59].

1.1.8 Elektro Eğirme Mekanizması

Elektro Eğirme yoluyla nanoliflerin oluşumunun, bir polimer solüsyonundan veya eriyikten türetilen bir viskoelastik jetin bükülmesine dayanmaktadır. Tipik bir elektro eğirme düzeneği yüksek voltajlı bir güç kaynağı, akışı kontrol edilebilir bir pompa sistemi ve topraklanmış iletken bir toplayıcıdan oluşur. Elektro eğirme işleminde, elektrostatik kuvvetler nedeniyle polimerik solüsyon damlası iğne ucunda Taylor konisi şeklinde deforme olmaktadır[60].

Yüksek elektrostatik kuvvet elektro eğirme işleminde üretimi başlatan temel unsur olarak görülmektedir. Uygulanan yüksek voltaj ile pompa sistemine şırınga iğnesi ucundan çıkan solüsyon kuvvet dengesini korumak için şekil değişikliğine uğrar. Artan elektrostatik alan yoğunluğu ile yüzeydeki endüksiyon yükleri birbirini iter ve kesme gerilmeleri üretir. Bu itici kuvvetler, yüzey geriliminin tersi yönünde hareket etmeye başlar. Bu da solüsyon damlasının Taylor konisine evrilerek fiberlerin oluşmasına neden olur. Elektrostatik alan kritik voltaj Vc'ye ulaştığında, itme kuvvetlerinin dengesi bozulur ve böylece konik damlanın ucundan yüklü bir jet çıkar. Taylor sitemine göre Vc hesabı verilmiştir.

$$Vc^2 = 4H^2/h^2[\ln(2h/R)-1.5]\ (1.3\pi RY)\ (0.09) \qquad (1.1)$$

H, iğne ucu ile toplayıcı arası mesafeyi temsil ederken, h ise solüsyon içeren şırınganın uzunluğudur. R iğne içi yarıçapı ve g ise eğirme solüsyonun yüzey gerilimidir. Gerilim tahmini için faktörü eklenir. Fiberlerin uzamasından ve çözücünün buharlaşmasından sonra ultra ince fiberler oluşur. Son olarak elyafın toplayıcı üzerinde sürekli olarak birikmesiyle elyaflı mimariye sahip ince bir dokunmamış film oluşturulur[43], [61], [62].

1.1.8.1 Bükülme Kararsızlığının Artışı Ve Uzama Düzensizliği

Düz şırınga ucundan çıkan ilk jetin çapı uçtan uzaklaştıkça lineer olarak artarken jet çok uzun ve ince bir forma almaya başlar. Polimerik yüksek ağırlıklı jet tüm bu uzama ve çap azalma süreçlerinde sahip olduğu ağırlığı eşit dağıtmak zorundadır.

Yük değişimi jetin uzaması, bükülmesi ve deforme olması şeklinde gerçekleşir. Bu şekilde oluşan kararsızlıkların artması jetin kararsız hale gelmesine neden olur.

Jetin çapının birkaç mikrometreden birkaç nanometreye kadar düşmesinde en aktif rol, jetin yüksek frekanslarda bükülmesi, gerilmesi ve deforme olmasını sağlayan elektrik alanla oluşan bükülme kararsızlığı olduğu bilinmektedir.

Kararsızlığı matematiksel olarak modellemek için Reneker ve arkadaşları, Shin ve arkadaşları ve Hohman ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda üç tür kararsızlık sistemi olduğunu keşfettiler. Birincisi uygulanan elektrik alan belirli bir eşik değeri aştığında yüzey geriliminin etkili olduğu eksenel simetrik bir kararsızlık olan Rayleigh kararsızlığıdır

$$(\varepsilon-\varepsilon')\, Eo^2+4\pi^2h^2/\varepsilon'=2\pi\Upsilon/h \qquad (1.2)$$

Υ yüzey gerilimi, h jetin çapı ve ε dielektrik sabitidir. İkincisi ise çok daha yüksek elektrik alanlarda meydana gelen ikincil eksenel simetrik kararsızlıktır. Üçüncüsü ise eksenel simetrik olmayan yüksek elektrik alandaki aerodinamik kuvvet tarafından tahrik edilen bir kararsızlıktır. Rayleigh kararsızlığı düşük elektrik alanda yüzey gerilimine bağlı oluşurken bükülme(kırbaçlama) kararsızlığı yüzey geriliminden bağımsız yüksek elektrik alanda gerçekleşir.

$$h_t = (\Upsilon\varepsilon' Q_2 / I_2 * 2 / \pi(2\ln_x-3)^{1/3} \qquad (1.3)$$

h_t = Şırınga ucundan çıkan jet çapı

Q = Akış hızı

I = Elektrik akımı

Υ = Sıvının yüzey gerilimi

ε' = Çevreleyen ortamın dielektrik sabiti

X ˜ R/h = Jetin boyutsuz dalga boyu

Elektriksel alanı ile oluşan bükülme kararsızlıklarının yanı sıra dallanma ve boncuk oluşumu da kararsızlık olarak listeye eklenmelidir. Jet yüzeyindeki yük yoğunluğu belirli bir eşik değerini aştığında kararsız dalgalanmalar artış gösterir. Bu dalgalanmalar kararsız ve bağımsız hale gelecek kadar büyürse birincil jetten dışarı

küçük dallanmalar oluşarak birincil jeti yapısını bozabilir. Dallanma daha viskoz solüsyonlarda kalın fiber üretimi için uygulanan yüksek elektrik alanlarında görülür. Tam tersi bir durumda düşük viskozite değerlerinde taşınan yük azaldığında silindirik jetin boncuklara dönüşmesine neden olabilir[50], [62]–[64].

1.1.8.2 Fiber Katılaşması, Şekillenmesi ve Birikmesi;

Elektro eğirme sırasında şırınga ucundan çıkan jet uzama işlemi sırasında çözücü olarak kullanılır, sıvı materyal buharlaşacak geriye sadece polimerik bir fiber bırakır. Katılaşma sırasında oluşan kütle kaybı ve hacim değişimini hesaplamak için kuru lifin enine kesit yarıçapının, ilk şırınga ucundan çıkan jetin çapının $1{,}3 * 10^{-3}$ katı olduğu bilinmektedir[65].

Bağıl nem arttıkça katılaşma süresi yavaşlarken jetin uzama ve bükülme süresi artar ve daha ince fiberler oluşur. Oluşan fiberler daha sonra katı bir hedefte toplanır. Fiberin hedefe çarpma sırasında da bir burkulma olur. Bu burkulma ve kırılma desenleri fiber uzamasında oluşandan farklı olarak sekiz şeklinde oluşmaktadır. Biriken fiberlerin morfolojisi ve dizilimi toplama hedefine göre değişkenlik gösterebilir. Bu nedenle sabit bir plaka yerine dönen silindirik bir toplama ünitesi daha uniform fiber oluşumunu sağlar[66].

1.1.9 Polimer Nanokompozitlerin Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretilmesi;

Polimer kompozit, polimer matrisi seramik, cam ve metal takviye malzemeleri ile katkılayıp her iki malzemenin tek başına gösteremediği özellikleri gösteren bir malzeme türüdür. Nanopartiküllere son yıllarda duyulan yoğun ilgi polimer nanokompozit çalışmalarında büyük artışlar sağlamaktadır. Mikro ölçekli takviye malzemeleri ile hazırlanmış polimer kompozitlere göre polimer nanokompozitler takviye malzemesinin az kullanılması, özgül ağırlığın düşmesi ve yapılan işlemi basitleştirilmesi gibi avantajlar sağlanmaktadır. Nano takviye malzemeleri yüksek yüzey alanları nedeniyle mikro yapılı muadillerine göre daha üstün özellikler gösterdiği bilinmektedir.

Polimer nanokompozitler 1950'li yıllarda silikat takviyeli elastomer kadar gidebilen bir tarihe sahiptir. Fakat ilk resmî belge Toyota Arge biriminden yayınlanan montmorillonit takviyeli Naylon-6 polimerinin üretilerek polimer nano kompozit

çalışmaları ortaya çıkmıştır. Hızla gelişen teknoloji silika takviyeler yerine nanotüplerin, nano çubukların ve nanoparçacıkların polimer nano kompozitlerde kullanılmaya başlamıştır. Bu nanoyapılar sol jel ve hidrotermal gibi basit yöntemlerle laboratuvarda üretilebildiği için polimer nano kompozitlerin üretimi kolaylaşmıştır[67], [68].

Elektro eğirme polimerik solüsyonun elektrik alan etkisiyle fiber mat üretimi yapılan yöntemdir. Polimer nano kompozitlerin üretimi için kullanılan bir yöntem olan elektro eğirme oluşan fiber matların özelliklerinin artışı birçok yayında bahsedilmektedir. Fakat son yıllarda bu konuda işlem zorluğu ve düşük başarı oranı nedeniyle yapılan çalışmaların azaldığı görülmektedir. Son birkaç yıl boyunca elektro eğirme polimer nanokompozit üretimi başarı yakalarken polimer öncü malzemenin ısıl işlem ile üretilen cam, seramik ve karbon nanofiberler kompozitlerin güçlendirilmesinde takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır[69].

Elektro eğirmenin elektrik alan ile oluşan jet kararsızlığı sonucu çok ince fiberler üretilmesi polimer nanokompozitlerde makromoleküler hizalama sağlamaktadır. Elektro eğirme de elektrik alan ve yüzey gerilimi etkisinde oluşan Taylor konisinden çıkan polimerik jet 50 milisaniyede 10.000 kattan fazla uzayabilir. Bu durum jette makromoleküler düzeyde 100.000 s^{-1} hızına sahip bir esneme yapmasını sağlar. Sonuç olarak 100 nm altında oluşan nanofiberler üzerinde nano düzeyde hizalanmış takviye malzemeleri oluşur. Bu yapı başka kompozit tekniklerinde sağlanamayan bir homojenliğe işarettir. Başka bir bakış acısıyla makro düzeyli polimer kompozitlerde kalın kompozit çap içerisinde birçok hata barındırır. Kompozit çapı küçüldükçe hatalar azalır ve fiber oluşumu buna en güzel örnektir. Elektro eğirme ile üretilen nanofiberler uzun ve sürekli oldukları için polimer matris içine takviye malzemelerinin dağılımını kolaylaştırdıkları bilinmektedir[70], [71].

1.1.10 Uygulama Alanları

1.1.10.1 Batarya ve Yakıt Hücreleri

Günümüzün en çok çalışılan yenilenebilir teknolojilerinden biri olan lityum iyon bataryalar insan hayatını etkileyen yüzlerce uygulama alanı bulmuştur. Fakat anot ve katot malzemelerin sınırlı verimi ve kapasitesi, elektrotların düşük

elektrokimyasal gücü ve yüksek malzeme maliyeti nedeniyle hala istenilen noktaya gelememiştir. Bu nedenle elektro eğirme ile üretilen nanofiberler yüksek yüzey/hacim oranları ve gözenekliliği ile potansiyel elektrot malzemesi olarak elektrolit depolamak ve uzun süreli/hızlı iyon taşınımı sağlamak için kullanılmaktadır. Lityum iyon bataryalara ek olarak lityum kükürt bataryalar nanofiberlerin tek tip düzenli ağsı yapılar oluşturması nedeniyle tercih edilmektedir. Nanofiber lityum iyon bataryalar dışında mikrobiyal yakıt hücrelerinin temel birimi olarak akım yoğunluğu ve elektron transferini arttırmak için yakıt hücreleri uygulamalarında da kullanılmaktadır[72], [73].

1.1.10.2 Süperkapasitörler;

Pillere kıyasla hızlı şarj, daha uzun süren ömür ve daha yüksek depolama kapasitesi nedeniyle katı hal kapasitörler artan ilgi ile yıllar içinde daha fazla ilgi göreceği düşünülmektedir. Yapı taşı selüloz olan giyilebilir süperkapasitör teknolojilerinde nanofiberler yüksek güç ve enerji yoğunluğu sergilediği görülmektedir[74].

1.1.10.3 Güneş Pilleri;

Yakıt hücrelerine göre düşük maliyetler, basit üretim süreçleri, çevre dostu çalışma mekanizması ve yüksek verimliliği nedeniyle boyaya duyarlı güneş pilleri tercih sebebi olmaktadır. Nanofiberler boyaya duyarlı güneş pillerinde foto elektrot olarak yük taşıma ve kısa elektro taşıma yolları sağladıkları için kullanılmaktadır. TiO_2 ve ZnO geleneksel olarak fotoelektrik aktiviteler nedeniyle boyaya duyarlı güneş pillerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle TiO_2 ve ZnO takviyeli nanofiberler ve TiO_2 ve ZnO seramik nanofiberler güneş pillerinde foto elektrot olarak kullanılır[75].

1.1.10.4 Hidrojen Depolama ve Üretimi;

Yenilenebilir enerjiler arasında en düşük karbondioksit emisyonu ve yüksek enerji içeriği ile hidrojen en çok kullanılan ve çalışılan enerji türü olarak yerini korumaktadır. Nano yapıların hidrojen depolama da kullanımı yüksek yüzey alanları nedeniyle son yıllarda tercih sebebi olmaktadır. Elektro eğirme yöntemi ile şablonsuz üretilen nanofiberler difüzyon yolunu kısaltır ve absorbsiyon/desorpsiyon işlemlerini kolaylaştırır. Depolamaya ek olarak enerji dönüşüm verimliliğini arttırmak için nanofiber çalışmaları yapılmaktadır[76], [77].

1.1.10.5 Piezoelektrik;

Alternatif enerji kaynaklarından biri de piezoelektrik olarak bilinmektedir. Piezoelektrik cihazlar tipik olarak basınç ve mekanik kuvvetlerin elektrik enerjisine dönüştürülmesi için kullanılır. Piezoelektrik polimerler esneklik, dayanıklılık, kimyasal direnç ve basit işlem süreçleri ile ilgi odağı olmaktadır. Nanofiberler esnekliği ve yüksek mekanik etkilere dayanımı nedeniyle mekanik enerjilerin elektrik enerjilerine dönüşümünde önemli bir polimer etkileşimi yaratmaktadır[78], [79].

1.1.10.6 Su Arıtma ve Filtrasyon;

Polimerik yapısı nedeniyle sağlık için en güvenli nanomalzemelerden biri olan nanofiberler su arıtma ve filtrasyon için sayısız uygulama alanına sahiptir. Nanofiberler hedefte toplandığında üst üste binmiş nano fiberlerden oluştukları için doğal filtre yapısına sahiptirler. Mikron altı partiküllerin yakalanması için sahip oldukları nano gözenekler eşsiz bir filtreleme sağlar. Bu nedenle artan absorbans kapasitesi ve partikülleri sıvılardan yüksek ayırma gücü önemli ölçüde su arıtma ve filtrasyon sağlar. Bu gelişmiş özellikler filtrasyon kalitesini ve yüksek ayırma akısını arttırırken işletme maliyetini de azaltır[80], [81].

1.1.10.7 Fotokatalizör;

Yenilenebilir ve sürdürülebilir fotokatalizör teknolojisi, kirleticilerin ve toksik çevresel kimyasalların giderilmesi için kullanılmaktadır. Fotokatalitik etkinlik denildiğinde TiO_2 ve ZnO akla gelmektedir. Bu oksit seramiklerin nanofiber formunda elektro eğirme ile üretilmesi yüksek yüzey alanı nedeniyle fotokatalizör olarak kullanımı artmaktadır. Fiber yapıların gözenekli olması ve düzenli bir yapıya sahip olmaları fotokatalitik etkileşim alanını arttırdığı için fotokatalizör olarak kullanımı artarak devam etmektedir[82].

1.1.10.8 Doku Mühendisliği;

Doku ve organ işlevlerini ve fonksiyonlarını iyileştirmek ve geliştirmek için doku mühendisliği kullanılmaktadır. Scafold çalışmaları için biyo uyumlu nanofiberler temel yapı malzemeleri olarak kullanılmaktadır. İlaçlar, iyileştirici biyomalzemeler ve hücresel büyüme sağlayan proteinler yüksek yüzey/hacim oranına sahip

nanofiberler yüksek yükleme kapasitesi nedeniyle kullanılır. Elektro eğirme ile üretilen nanofiberler biyo bozunurluluğu ve biyo uyumluluğu yüksek ise doku mühendisliği için kullanılmaktadır[83].

1.1.10.9 Yara Bandı;

Belirli yaraların takibinde ve yara iyileşmesinde epidermal ve dermal dokuların rejenerasyonu sağlayan örtülere yara bandı denir. Yara bandından beklenen iki önemli özellik vardır. İlki hızlı epitelzasyon ve yara iyileşmesi için taşınan materyalin dokuya difüzyonu, ikincisi ise yara üstü dış bakterilerin büyümesinin engellenmesidir. Yara örtüleri yapı gereği dokunmuş ve dokunmamış kumaş yapısından oluştuğu için nanofiber matlar bu işlem için en uygun adaydır. Nanofiberlere yüklenecek büyüme etkenleri ve ilaçlar yara iyileşmesinde önemli rol oynadığından yara ile daha fazla etkileşim sağlayacakları nanofiber yapılar iyileşme hızına arttıracaktır[84].

1.2 Tezin Amacı

Bor minerali ülkemizin en önemli stratejik madenlerinden biri olmasına rağmen bor ve bileşiklerinin (B_4C ve BN) üretiminde dünya pazarının gerisinde yer almaktadır. Bor ve bileşiklerinin katma değeri ürünlerine dönüştürülmesi için borun elektrik, enerji, nükleer ve savunma sanayinde kullanımının yaygınlaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle son yıllarda devlet politikaları ile bor ve bileşiklerinin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi için yüksek bütçeli teşvikler verilmektedir. Bor ve bor karbür yüksek nötron absorblama özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından nötron kalkanlama çalışmalarında yaygın kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının ilk amacı; bor, borik asit ve bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin düşük fiber kalınlıklarında fiber mat olarak üretilmesidir. Üretilecek fiberlerin içerisindeki bor ve bor karbür takviyelerinin oranı arttırılırsa fiber morfoloji değişimi ve maksimum parçacık takviye oranının ne olacağı araştırılmıştır. Borik asit katkısı ile PVA molekül zincirinin PVB molekül zincirine dönüşümü ve katalizör olarak asetik asidin molekül zinciri üzerine etkisi çalışılmıştır.

Tez çalışmamızın diğer bir amacı ise; radyografi görüntüleme ve nükleer araştırma merkezlerinde giyilebilir hafif, esnek ve düşük maliyetli teknolojilerin geliştirilmesidir. Nötron kesit alanı yüksek olan bor bileşikler ile takviye edilmiş PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama kabiliyeti Küçükçekmece nükleer araştırma merkezinde Am-Be nötron kaynağı ile ölçülmüştür. Fiber matlara bor ve bileşiklerinin takviye yapılması ile nötron kalkanlama yeteneği kazanması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Literatür araştırmalarında görülmektedir ki elektro eğirme ile üretilen PVA nanofiberlere bor, borik asit ve bor karbür takviyesi detaylı olarak çalışılmamıştır. Mevcut çalışmalar yüzeysel olarak fiber morfolojisine ve ısıl işlem sonuçlarına odaklanırken nedeni araştırılmamıştır. Molekül zincir değişimi, katkı ve katalizör madde etkisi ve solüsyon ve elektro eğirme parametrelerinin değişimi gibi etkenlerin fiber morfolojisine etkisi tartışılmadığı için detaylı bir fiber analizi mümkün olmamaktadır. Halbuki sol jel tekniği ile elektro eğirme öncesi hazırlanan solüsyonların viskozite, iletkenlik ve yoğunluk gibi solüsyon parametreleri bilinirse fiber kimyasal yapısı ve morfolojisinin nasıl değiştiği anlaşılacaktır. Elektro eğirme esnasında ise uygulanan potansiyel voltaj, besleme hızı ve hedef-kaynak arası mesafe gibi parametreler fiber oluşum sırasındaki uzama gerilme kuvvetlerini etkilediği için fiber yapıda önemli değişimlere yol açtığı anlaşılmıştır.

Borik asit katkılı PVA solüsyonlarının PVB'ye dönüşüm mekanizmaları üzerine çeşitli araştırmalar bulunsa bile PVB nanofiber oluşumunda PVA katkı oranına göre molekül yapı değişimleri ve bağ oluşumları detaylı anlatılmamaktadır. Tez çalışmamızda B-O, B-OH ve B-O-C bağlarının oluşumunun hangi koşullarda arttığı ve bor bağlarının fiber yapının dış kısmına doğru yerleştiği anlaşılmaktadır. Borik asit katkısı katkı miktarı, gliserin katkısı, NaCl katkısı ve asetik asit katkısının solüsyon parametrelerine ve fiber morfolojisine etkileri tartışılmıştır.

Elementel bor takviyesi daha önce PVA nanofiber çalışmalarında araştırılmıştır. Bu nedenle 0,1-4wt% takviye oranlarında PVA solüsyonuna katılarak solüsyon ve elektro eğirme parametrelerindeki değişimler incelenmiştir. Bor parçacıklarının yüzey modifikasyonu ile PVA nanofiber ile daha net görülen bir etkileşim içinde

olduğu ve PVA nanofiberlerin etrafını saran bir kaplama gibi davrandığı görülmüştür. Yüksek bor katkı oranlarının ise fiber yapıyı bozduğu ve bor partiküllerinin kümeler halinde polimerik yapıda toplanmaya başladığı anlaşılmıştır.

Bor karbür ve PVA etkileşimi araştırmacılar tarafından ilgi gösterilen bir konudur. Fakat PVA nanokompozitlerin yapı malzemesi değil başlangıç malzemesi olarak çalışılmaktadır. Tez çalışmamızda grubumuzun ürettiği bor karbür partiküller bor karbür katkılı PVA nanofiber mat üretiminde kullanılmıştır. Grubumuzun ürettiği partiküllerin polimer etkileşimini kıyaslamak için ise ticari olarak alınan bor karbür partikülleri de PVA nanofibere takviye edilerek solüsyon ve elektro eğirme parametreleri açısından karşılaştırılmıştır. Her iki bor karbür türü için polimer parçacık etkileşimi incelenmiştir. Gliserin ve borik asit katkılarının fiber morfolojisine etkileri tartışılmıştır.

Literatürde bor, borik asit ve bor karbür takviyeli polimerik nanokompozitlerin nötron kalkanlama kabiliyetleri konusunda detaylı çalışmalar bulunmaktadır. Fakat fiber morfolojideki matların içinde takviye edilmiş bor, borik asit ve bor karbür parçacıklarının fiber içindeki davranışı ve dağılımı konusunda çalışma bulunmamaktadır. Katkı cinsi ve miktarının, fiber mat kalınlığının ve kompleks bor, borik asit ve bor karbür kompozisyonlarının nötron kalkanlamaya etkileri tartışılmaktadır.

2
DENEYSEL SÜREÇLER

2.1 Başlangıç Ham Maddeleri ve Kompozisyon Tasarımı

2.1.1 Sol Jel Kompozisyonları Oluşturulurken Dikkat Edilen Hususlar

Günümüzde Elektro Eğirme yöntemi ile Polivinil Borat üretimi için en yaygın kullanılan malzemeler bor oksit ve basit polimer zincirine ve yüksek fiberlenebilme yeteneğine sahip PVA 'dır [53], [85]–[87]. Borik asit ve PVA karışımından elde edilen Polivinil Borat'ın polimerik zincirinin karmaşık olması ve takviye malzemelerinin PVA polimerik zincir yapısını etkilemesi elektro eğirme öncesi sol jel ile gerekli solüsyonun oluşturulması kısmında büyük sorunlar ortaya koymaktadır.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, son yıllarda bor ve bileşiklerinin elektro eğirme yöntemi ile üretilen polimerik nanofiberlere katıldığını ve radyasyon kalkanlama özellikleri nedeniyle borik asit temelli sol jel ile Polivinil Borat üretiminin yoğun ilgi gördüğü bilinmektedir [88]–[90]. Ancak, bilgimiz dahilinde, yayınlanmış makaleler hala elektro eğirme yöntemi ile Polivinil Borat nanofiberlerin ve bor ve bor bileşiklerinin polimerik nanofiber içerisine takviye yapılarak üretilmesi konusunda detaylı bir içerik ortaya koyamamıştır.

Elektro eğirme öncesi sol-jel tekniği ile nanofiber öncüsü solüsyonların üretimi 3 aşamadan oluşmaktadır. Bu üç aşama; sentezlenen jel yapısında Polivinil borat polimerik zincirinin moleküler seviyede homojen olarak oluşumunun sağlanması, borat zincir yapılarının oluşturulabilmesi ve elektro eğirme esnasında bor merkezli polimerik zincirin ince nanofiber halinde hedefe ulaşmasıdır[91], [92]. Elektro eğirme sırasında karmaşık bor merkezli polimerik zincirin yüksek viskoziteler ve eklenen parçacık boyutu nedeniyle şırınga ucunda tıkanmalar yapabilmesi büyük sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle tez çalışmasının bu bölümünde elektrom eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için kompozisyon tasarımı gerçekleştirilmiştir.

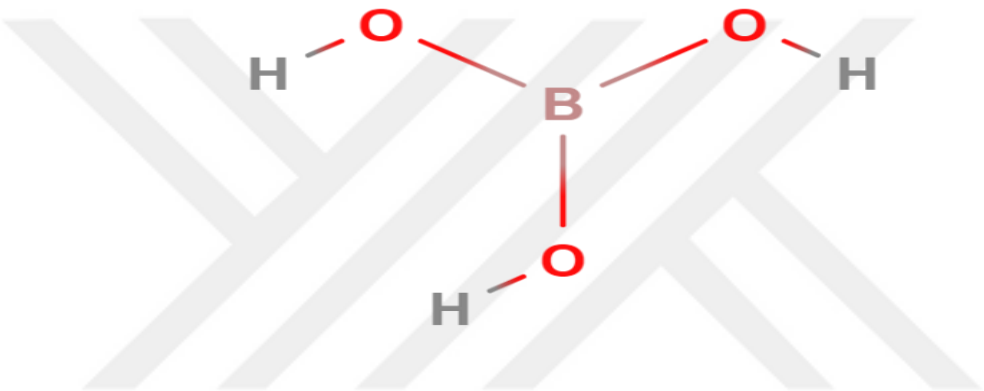
Nano boyutta fiberlerin üretiminin gerçekleştirilebilmesi için, literatürde elektro eğirme yöntemi ile PVA nanofiber üretimini ele alan çalışmalar incelendiğinde çoğu

çalışmada başlangıç kompozisyonundaki PVA'ların molekül ağırlığına göre seçildiği ve farklı molekül ağırlıktaki PVA'ların farklı kalınlık ve morfolojilerde fiber oluşumuna neden olduğu bilindiğine göre PVA seçiminin jel üretiminde çok önemli olduğu görülmektedir [93]–[95]. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan Polivinil Alkol (Mw= 85.000-124.00) elektro eğirme çalışmaları için en uygun molekül ağırlıktaki PVA olarak seçilmiştir. Elektro eğirme çalışmalarında özellikle takviye malzeme kullanılan solüsyonlarda yüksek voltajlarda çalışılması gerektiği bilinmektedir. Ancak bu yaklaşımın boncuk formasyonu oluşumuna sebep olduğu birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmaktadır. Bu yaklaşım son üründe boncuk miktarını arttırırken homojen bir fiber yapısı oluşumunu da engel olmaktadır. Örnek vermek gerekirse üretilen polivinil borat solüsyonunun elektro eğirme işlemi ile fibere dönüşebilmesi için 12 kV potansiyel voltaj değerlerinin üstüne çıkılması gerekmektedir [45]. Ancak bu yüksek voltajlarda bile viskozite, yoğunluk ve iletkenlik gibi diğer etmenler sonucunda da boncuk formasyonu görülebilmektedir. Sonuç olarak literatürdeki kompozisyonel yaklaşımların çoğu bu nedenle yüksek kalitede nanofiberlerin üretimine imkân vermemektedir [45]. Nanofiber tasarımı gerçekleştirilirken bu yaklaşım esas alınmıştır.

2.1.2 Başlangıç Ham Maddelerinin Seçimi

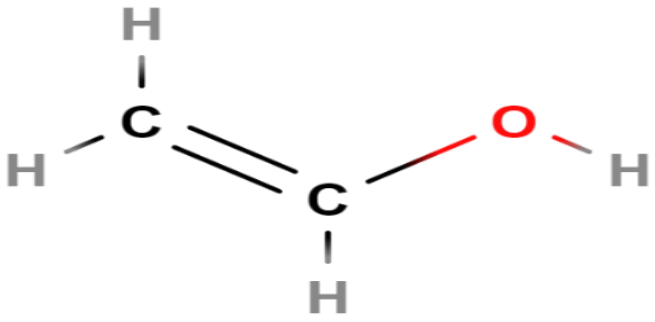
Çalışmamızda temel bor kaynağı olarak elementel bor, bor karbür(B_4C) ve borik asit (H_3BO_3) tercih edilmiştir. Borik asidin su ve organik çözücülerde çözünebilme kabiliyeti borun oksijeninden ayılmasına neden olmaz ama B-O-C bağının oluşmasına olanak sağlar. Asıl hedefimiz olan bor içeriğine sahip malzemeler kullanarak PVA polimerik zincirinin değişmesini sağlamaktır. Elementel nano bor ve borik asit bor kaynağı olarak polimerin içerisine katılarak molekül yapıdaki bor miktarının artması hedeflenmiştir. 3 farklı temel üretim malzemesi olan elementel bor, bor karbür(B_4C) ve borik asit (H_3BO_3) ile PVA karıştırılarak nanofiberler üretilmek istenmiştir. Ayrıca viskozite arttırıcı ve elektro eğirme için fiber yapıyı düzenleyici olarak gliserin ($C_3H_8O_3$) tercih edilmiştir. Gliserinin yansıra polimerik fiber boyunu ve kalınlığını düşürmek için NaCl katkısı yapılarak fiber kalitesi arttırılmak istenmiştir. Borik asidin PVA ile karışımında fiber oluşumunu kaybetmeden borik asit oranı wt%3 oranına kadar çıkarılmıştır. Daha yüksek borik

asit değerlerinde fiber oluşmadığı gözlenmiştir. Borik asit ve PVA kompozisyona sahip numuneler hazırlanırken borik asit ve PVA molce oranı ¼, ½ ve ¾ olacak şekilde tartımlar gerçekleştirilmiştir. Elementel nano bor katkılı kompozisyonlar hazırlanırken kompozisyonun toplam bor oranı wt%0,1'den 4'e kadar değişiklik gösterirken Bor Karbür(B_4C) takviyeli PVA kompozisyonlarında ağırlıkça oran wt%0,50 ile 1 arasında tutulmuştur. Kullanılan tüm başlangıç malzemelerinin molekül yapıları Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3'te sunulmuştur.



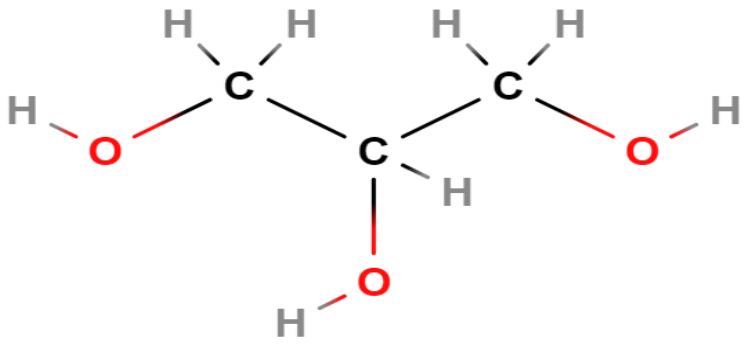
Şekil 2.1 Borik asit molekül yapısı

Borik asit H_3BO_3 formülü ile gösterilmektedir. Güçlü B-O bağlarına sahip yapı zayıf hidrojen bağları ile tamamlanmaktadır. Suda çözündüğünde H atomlarını suya vererek asidik bir solüsyon oluşturmaktadır.



Şekil 2.2 PVA molekül yapısı

Polivinil alkol $(C_2H_4O)_x$ formülü ile gösterilmektedir. Basit zincir yapısına sahip olan PVA elektro eğirme için en çok kullanılan polimerlerden biri olarak görülmektedir. Basit ve düz zincir yapısı nedeniyle sürekli ve uzun fiberler üretme kabiliyeti yüksektir. Sulu solüsyona OH iyonu vererek bazik bir sulu solüsyon oluşturmaktadır. PVA ve saf su karıştırılıp PVA solüsyonu oluşturulunca polimer zinciri oluşurken PVA çift bağı tek bağa dönüşerek düz ve stabil bir molekül zinciri oluşturması elektro eğirme için çok büyük kolaylık sağlayacaktır. PVA fibere dönüşebilen tüm polimerler arasında en çok ilgi gören polimer olarak görülmektedir. Bor karbür sentezinde ve fiber kalitesinin arttırılmasında da ara eleman ve çözücü olarak kullanılan gliserinin molekül yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir. Gliserin kompozisyona PVA çözündükten sonra katıldığı için kimyasal yapıya değil fiziksel yapıya etki ederek fiber morfolojisini değiştireceği düşünülmüştür. Solüsyonun OH yüzdesini arttıracağı için fiberleşebilme kabiliyetinin arttıracağı düşünülmüştür.



Şekil 2.3 Gliserin molekül yapısı

2.2 Borik Asit ve PVA Solüsyonundan Polivinil Borat Oluşumu

2.2.1 Sol Jel Yöntemi ile Solüsyon Hazırlık Çalışmaları;

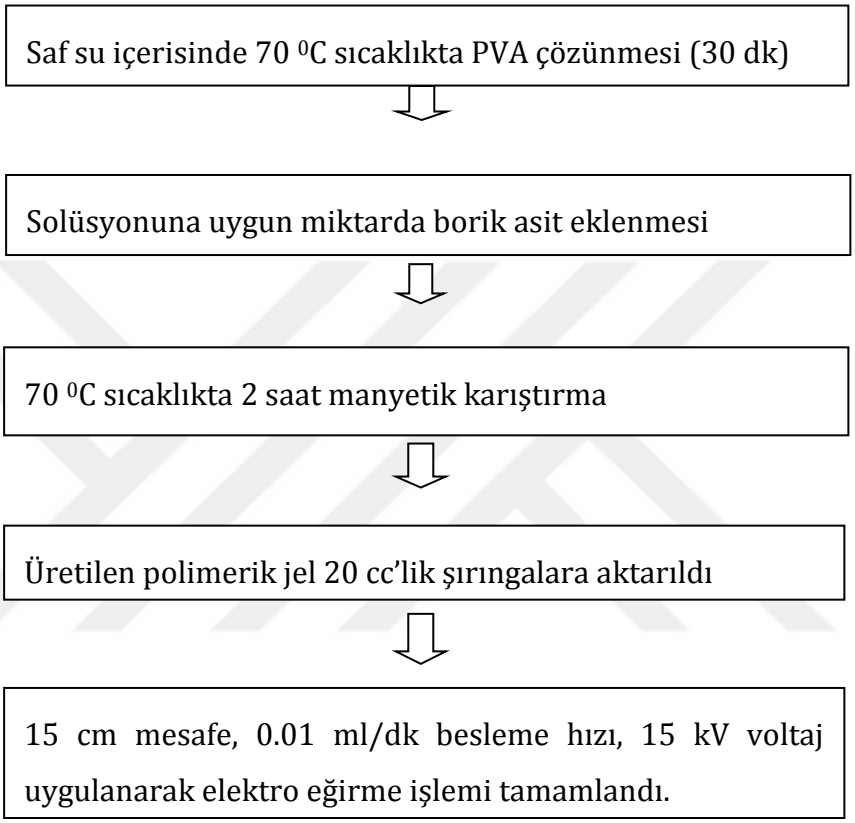
Tez çalışmamızda, sol jel yöntemi ile hazırlanan solüsyonlar elektro eğirme ile nanofibere dönüşmeden önce solüsyon parametreleri ve analizleri dikkate alınarak bir dizi kontrolden geçirilmiştir.

Viskozite, yoğunluk ve iletkenlik gibi solüsyon parametreleri sol jel prosesini etkilemenin yanında elektro eğirme ile üretilen fiber morfolojisine de büyük etkiler yaratmıştır. Yüksek viskozite akışkanlığı düşürdüğü için fiber oluşumunu olanaksız hale getirmiştir. Düşük viskozite ise uzama viskozitesini azalttığı için boncuk formasyonlarının oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenle her bir solüsyon parametresinin hem sol jel hem de elektro eğirme prosesine etkisi vardır. Solüsyon parametrelerinin yanı sıra sol jel ile üretilen solüsyonlara FT-IR analizleri yapılarak kompozisyonların içinde ne tür bağlar oluştuğu ve hangi yoğunlukta oldukları bulunmuştur.

2.2.2 CN1 ve CN2 Kodlu Kompozisyonlarının Hazırlık Aşamaları;

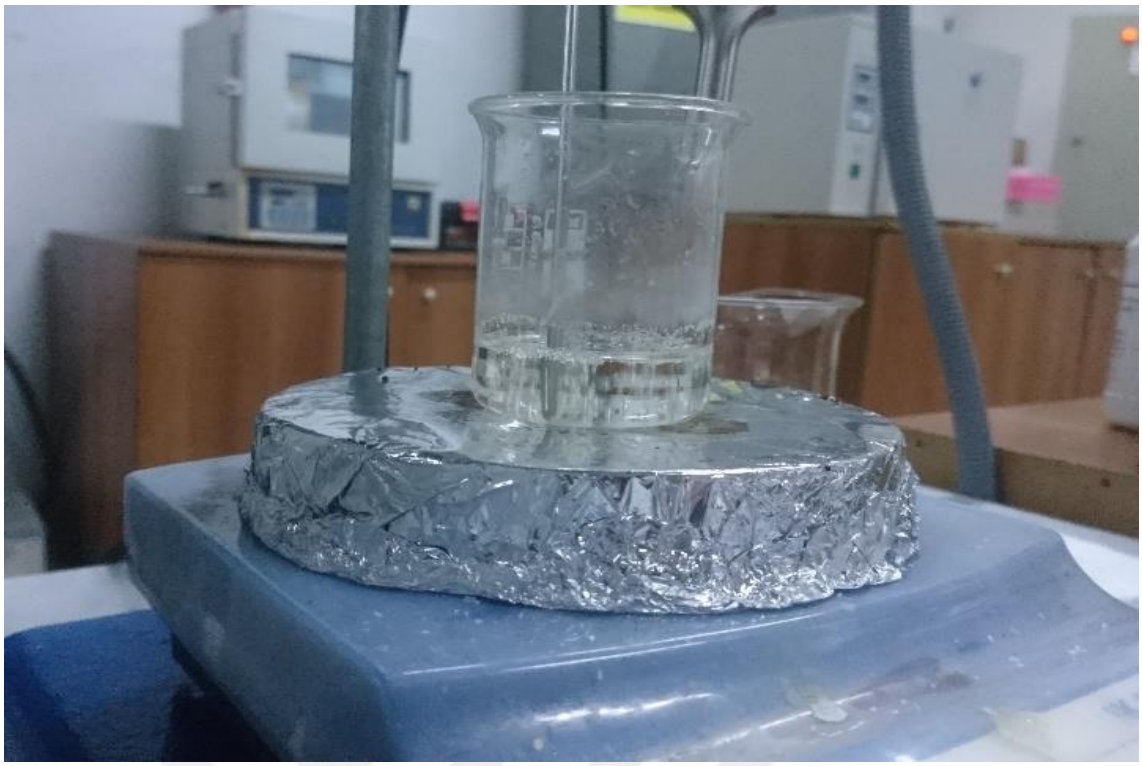
Öncelikle fiber olabilme kabiliyeti çok yüksek olan PVA gibi yaygın bir polimer ve borik asit ile fiber üretme çalışmaları yapılmıştır. Ağırlıkça wt%5-10 arası PVA ve 0,5-3wt% gibi oranlarda borik asit içerikli bir solüsyon elde edilmesi için, 20 ml saf

su içerisine başlangıç olarak 1gr PVA eklenerek, manyetik karıştırma ile yaklaşık 30 dk 70 ^{0}C'de 500 rpm'de karıştırılarak çözünme sağlanmıştır. Kullanılan karıştırma sıcaklığında PVA su içerisinde kolaylıkla çözünmektedir. Ardından karışıma 0,5-3wt% Borik asit eklenerek yapı içerisinde çözünüp dağılması beklenmiştir. 2 saatlik 70 ^{0}C'deki manyetik karıştırma işlemi sonucu oluşan karışım 20 cc'lik şırıngalara aktarılmıştır.



Şekil 2.4 CN1 kodlu (Saf su + PVA + H_3BO_3) kompozisyonunun üretim akış şeması

PVA ağırlıkça %10'dan fazla eklendiğinde çok yüksek viskozite ve çözünmeyen partiküller solüsyonun bozulmasına neden olmuştur. Sadece PVA kullanıldığında %10 ağırlıkça oranı solüsyonun ideal oluşumunu sağlarken Borik asit ve PVA beraber kullanımında bu oran %5'lere kadar çekilmek zorunda kalınmıştır.



Şekil 2.5 PVA ve borik asit solüsyonunun homojen çözünmüş hali

Sol jel ile üretilen PVA ve borik asit karışımı yaklaşık 30 dk'lık 70 ^{0}C'deki manyetik karışma sonucunda yukardaki şekilde olduğu gibi şeffaf bir solüsyona dönüşür. Fakat PVA parçacıklarının çoğunun çözünmüş olmasına rağmen bazı partiküllerin çözünmemiş olduğu düşünülerek 2 saat boyunca aynı işlem manyetik karıştırıcı üzerinde devam etmektedir. İdeal solüsyon elde edilirken sürekli olarak sıcaklık değişimi takibi yapılır. Saf su içindeki PVA partikülleri çözünmeye başladığında birkaç derecelik sıcaklık artışları görülmüştür. Bu sıcaklık artışları sırasında borik asit katkısı yapılması durumunda borik asit partiküllerinin büyük aglomere olmuş parçacıklara dönüştükleri bulunmuştur. Bu nedenle borik asit eklemek için sıcaklık değişimlerinin bittiği çözünmelerin minimuma düştüğü ana kadar beklenmelidir. Kullanılan polimerlerin nem ve sıcaklık nedeniyle belirli bir kullanım ömürleri vardır. 2 yıldan fazla önce kapağı açılmış polimer parçacıklar çözünme ve şekillendirilme konularında istenildiği gibi davranmadıkları görülmüştür.

Tablo 2.1 Borik asit ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri

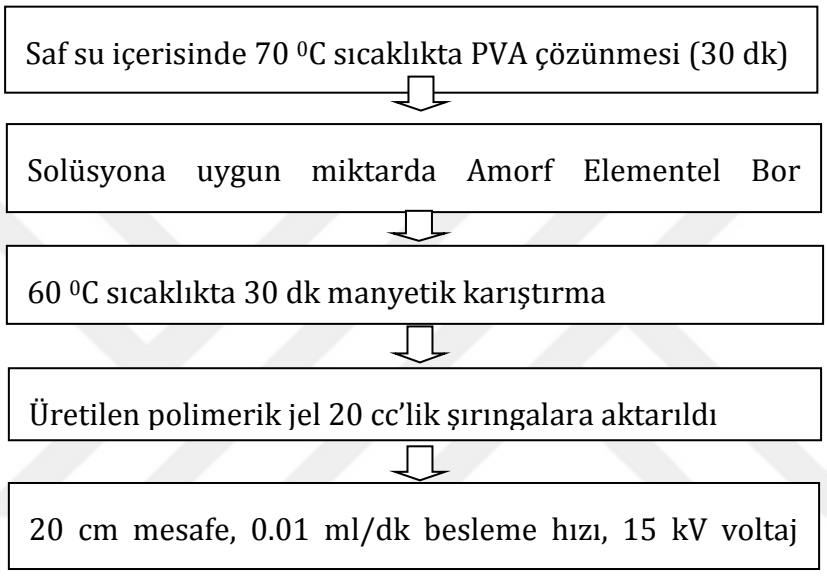
Kod	Karıştırma Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi(saat)	Optimum Karıştırma Hızı (rpm)	Optimum Karıştırma Süresi(saat)
CN1	250 – 750	1 – 6	(500)	(3)
CN1-A (Gliserin katkılı)	250 – 750	1 – 6	(600)	(3)
CN1-B (NaCl katkılı)	250 – 750	1 – 6	(500)	(3)
CN2 (Çözücü olarak DMSO)	250 – 750	1 – 6	(350)	(3)
CN2-A	250 – 750	1 – 6	(350)	(3)
CN2-B	250 – 750	1 – 6	(350)	(3)

PVA ve borik asit solüsyonlarını hazırlarken ideal karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir. Daha düşük karıştırma hızlarında PVA solüsyonunun bazı kısımlarında katılaşmalar görülürken daha yüksek karıştırma hızlarında ise çözünme oranında düşmelere neden olmaktadır. Gliserin katkısı nedeniyle viskozite ve yoğunluk değerlerindeki artış karıştırma hızında az bir artışa da neden olmuştur. Çözücü olarak saf su yerine DMSO (Dimetilsülfoksit) kullanılması ile de karıştırma hızları 350 rpm'lere kadar düştüğü görülmüştür. Karıştırma hızları solüsyona göre tepki veriyor olsa bile PVA ve borik asit solüsyonlarına yapılan katkılar karıştırma süresinde herhangi bir değişime neden olmamıştır.

2.2.3 Elemental Bor Takviyeli PVA Solüsyonların Hazırlanması;

İlk parçacık takviye çalışmasında elementel nano bor parçacıkları ile PVA (MW=85 000 – 124 000) polimeri kompozit bir solüsyon elde edilmiştir. 20 ml saf su içerisine başlangıç olarak wt%5 PVA eklenerek, manyetik karıştırma üzerinde 30 dk 70 ^{0}C'de karıştırılarak çözünme sağlanmıştır. PVA su içerisinde 60-80 ^{0}C aralığında kolaylıkla çözünmektedir. Ardından karışıma wt%0,1- 4 arası elementel nano bor eklenerek

yapı içerisinde dağılması beklenmiştir. Yapısı gereği elementel nano borun çok az miktarı bile solüsyonun rengini siyahlaştırmaktadır. Koyu siyah renkli elementel bor ve PVA karışımında oluşan solüsyon son olarak oda sıcaklığında 24 saatlik bir karışmaya bırakılmıştır. Borik asit ve PVA solüsyonunda 3 saatlik karışma yeterli iken bor katkılı PVA için bor parçacıklarının tamamen karışması ve solüsyonun eğrilebilir hale gelmesi için 24 saat karışması gerekmektedir. Bu değişime ek olarak yüksek viskozite nedeniyle karıştırma hızını 750 rpm çıkarılmıştır. Uzun süreli manyetik karıştırma işlemi sonucu oluşan karışım 20 cc'lik şırıngalara aktarılmıştır.



Şekil 2.6 B/PVA kompozisyonunun üretim akış şeması

Polimer solüsyonlarına çözünmeyen parçacık takviyesi yapıldığında parçacıklar sahip oldukları yüksek ağırlıklar nedeniyle belirli süre zarflarında solüsyon tabanına çökmüştür. Parçacıkların solüsyon içinde çökme süresi parçacık boyutlarına göre değişiklik göstermiştir. Büyük parçacıklar ya da küçük parçacıkların aglomere olmuş halleri 30 dk'lık bir zaman diliminde karıştırılmazsa tabana çökmektedir. Fakat daha küçük partiküllere sahip solüsyonların çökmesi 1-2 gün arası süreleri bulabilmektedir. Bu nedenle deneylerimizde kullanılan partiküllerin nano boyutlu olmasına dikkat edilmiştir. Çökme probleminin tamamen çözülmesi ve çok daha uzun süreler çökmeden kalması için parçacıkların yüzeyleri etanol ile modifiye edilmiştir.



Şekil 2.7 48 saat bekletilen solüsyonun çökelmesine etanol katkının etkisi

Bor katkılı PVA solüsyonları oluşturulurken viskozite artışı ve iletkenliğin çok düşük olması parçacıkların çökmesine ve fiber oluşmamasına sebep olmuştur. Sol jel için kullanılan Bor partikülleri solüsyonuna katılmadan önce etanol ile yıkanarak yüzeyleri modifiye edildiğinde solüsyon kalitesinin arttığı ve fiber morfolojisinin ideal noktaya çekildiği bulunmuştur. Etanol parçacık yüzeylerini H+ iyonu ile kaplayarak parçacıkların birbirini itmesine sebep olmuş, bu durum ise solüsyonun resimde görülen etanol olmayan solüsyon gibi çökmesinin önüne geçmiştir. Aynı şekilde elektro eğirme sırasında malzeme akışı (+) kutuptan (–) kutba doğru olduğu için fiber oluşumuna olumlu katkılar yaptığı bulunmuştur. Elementel bor katkılı PVA solüsyonları öncelikle PVA'nın uygun şartlarda saf su içinde çözülmesi ve bor parçacıklarının ise etanol içinde karıştırılması sonucu iki farklı solüsyon üretilmiştir. Etanol–elementel bor solüsyonu PVA – saf su solüsyonuna eklenerek üretilirken eğer borik asit katkısı var ise borik asit önce saf su içinde çözülür daha sonra bu karışım solüsyona eklenir. Borik asit katı partikül olarak eklenirse solüsyon içinde ani asit değişimine sebep olacağı için topaklanma kaçınılmaz olmuştur.



Şekil 2.8 Bor katkılı PVA solüsyonlare borik asit -saf su solüsyonunun eklenmesi

Yukarıdaki görselde bor takviyeli PVA solüsyonu hazırlamak için kullanılan 3 farklı solüsyon türünün 5 farklı kompozisyon için hazırlanma aşaması verilmiştir. En üstteki solüsyonlar etanol ve elementel borun 30 dk'lık karışımını, orta kısımdaki solüsyonlar PVA'nın saf su içinde çözündüğü solüsyonu ve son olarak en altta ise borik asidin saf suda çözündüğü solüsyon verilmektedir. Sırası ilk önce PVA solüsyonunun tamamen çözünmesi beklenmektedir. Tam çözünen PVA solüsyonuna borik asit solüsyonu damla damla eklenerek PVB solüsyonu oluşumu gerçekleştirilmiştir. Borik asit ekleme hızının topaklanma ihtimali nedeniyle düşük olması gerekmektedir. PVB solüsyonu şeffaf solüsyon formuna geçtikten sonra üstüne elementel bor solüsyonu eklenmiştir. Yüzey modifikasyonu yapılmış bor partikülleri etanolün çözücü etkisi ile PVB solüsyonuna kolayca karışmaktadır.

Tablo 2.2 Elementel bor ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri

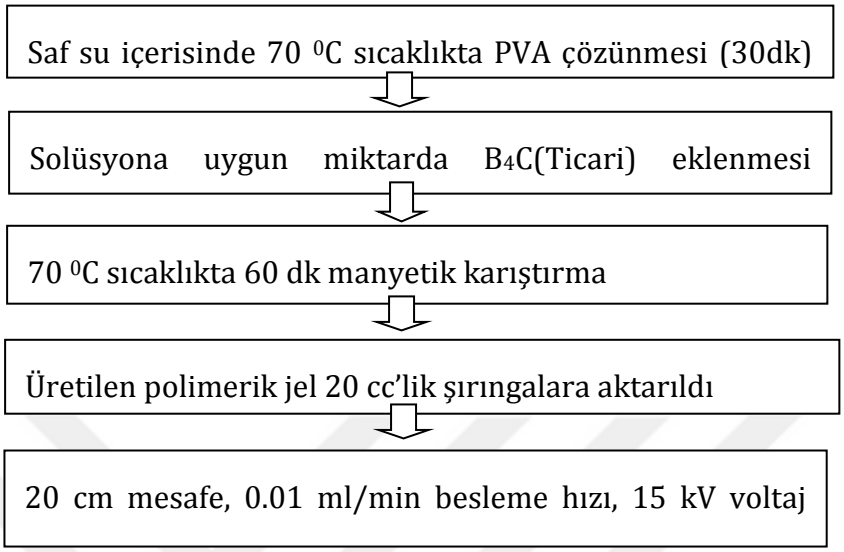
Kod	Karıştırma Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi(saat)	Optimum Karıştırma Hızı (rpm)	Optimum Karıştırma Süresi(saat)
Bor 0.1	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)
Bor 0.2	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)
Bor 0.3	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)
Bor 0.4	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)
Bor 0.5	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)
Bor 1	500 – 1000	3 – 48	(750)	(24)

Borik asit ve PVA karışımında yaklaşık 3 saatlik karıştırma yeterli iken bor partikülleri ile PVA karıştırıldığında karışımın optimum hale gelmesi 24 saat sürmüştür. Aynı şekilde karıştırma hızı ise 750 rpm değerlerine kadar çıkılmıştır. Karıştırma hızında ve süresinde meydana gelen bu artış tamamen parçacık-solüsyon etkileşimi ile alakalıdır. Parçacıkların solüsyon ile tamamen karışması için 24 saatlik karışım şarttır.

2.2.3.1 Bor Karbür Takviyeli PVA Solüsyonların Hazırlanması;

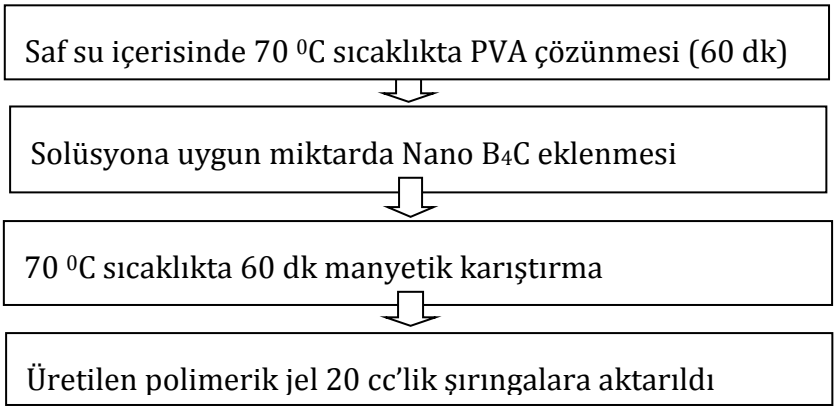
1 gr PVA yaklaşık 20 ml saf su içerisinde 70 ^{0}C'de yarım saatlik karışma sonucunda tamamen çözünmüştür. Fakat çözünmenin eksiksiz gerçekleşmesi için toplam 1 saat bu manyetik karıştırma işlemine devam edilmektedir. Grubumuzun ürettiği ve ticari olarak alınan bor karbür parçacıklar PVA solüsyonuna eklenerek 1 saat daha manyetik karışmaya bırakılır. Tüm bu işlemler sonucunda üretilen B_4C(N)/PVA solüsyonu manyetik karışma üzerinde 36 saatlik dinlenmeye bırakılır. Dinlenme işleminin asıl amacı parçacıkların ve PVA 'nın tamamen karışımının zaman almasından kaynaklıdır. Bor karbür partiküller iki farklı şekilde ele alınmıştır. İlk olarak piyasada satılan Ticari Bor Karbürler PVA solüsyonuna etanol ile katılırken, ikinci olarak ise grubumuzun ürettiği Nano/Micro Bor Karbürler PVA solüsyonuna etanol ile yıkanarak katılmıştır. Ticari bor karbürler parçacık boyutu olarak nano

bor karbürlere göre çok daha büyük olması nedeniyle elektro eğirme işlemi fiber oluşturulması çok daha zor olmuştur.



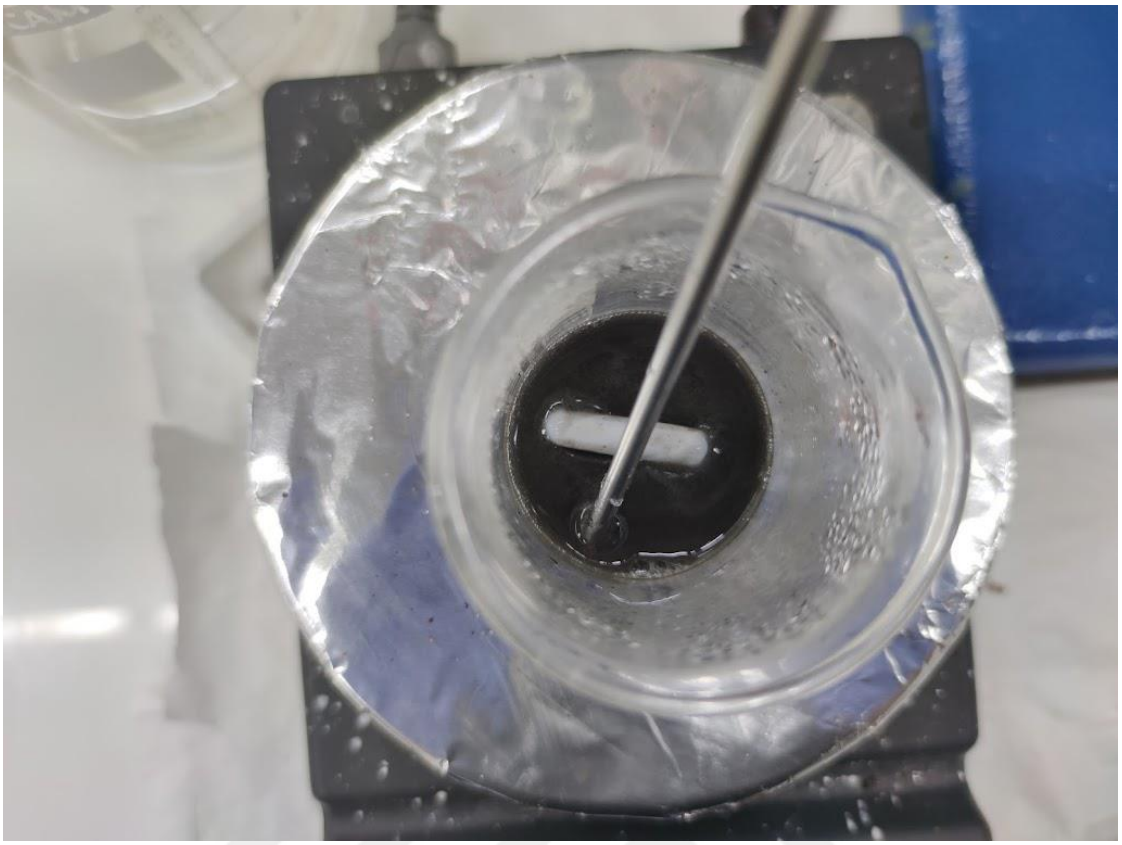
Şekil 2.9 B_4C(Ticari)/PVA kompozisyonunun üretim akış şeması

B_4C(T)/PVA kompozisyonlarının sol jel ile üretimi B_4C(N)/PVA kompozisyonlarına göre çok daha zordur. İçerikte bor karbür dışında farklı birçok seramik olması solüsyonun optimum şartlarının sağlanmasında zorluk çıkarmıştır. Fakat nano bor karbür solüsyonuna katılması karıştırılması çok daha kolay olmuştur.



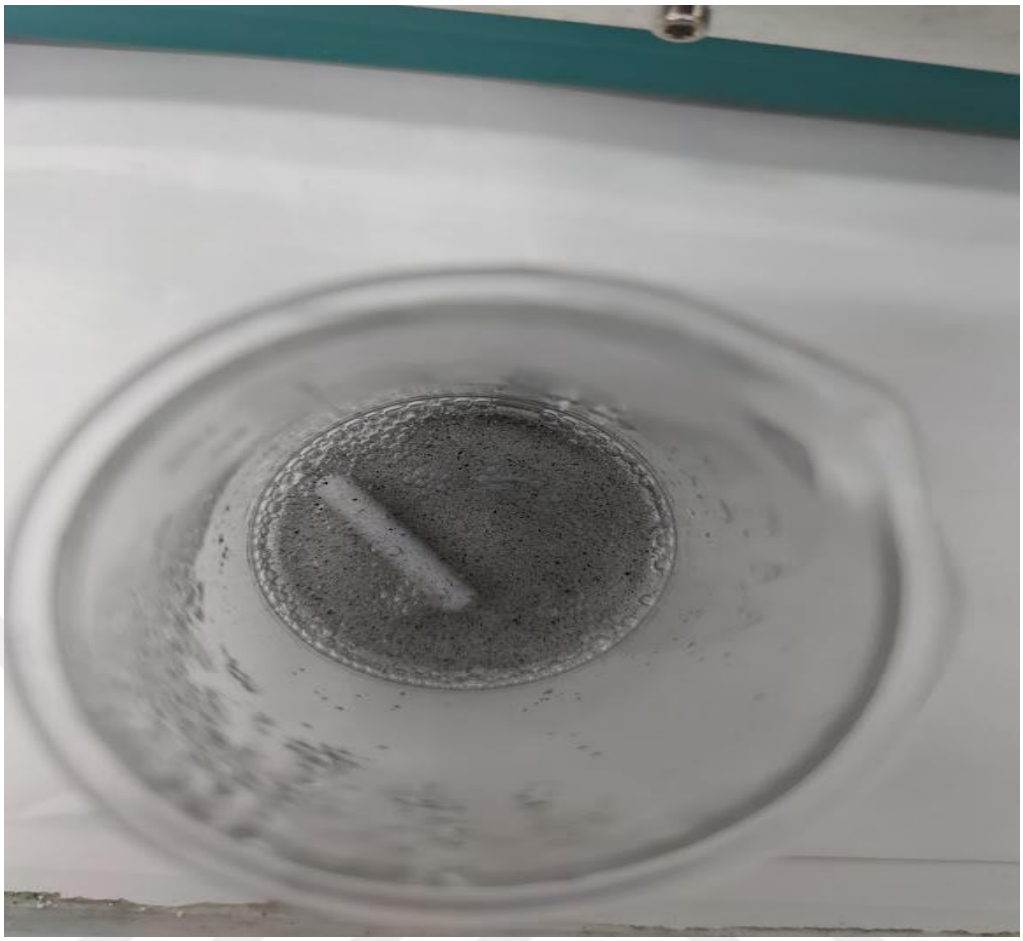
Şekil 2.10 B_4C(N)/PVA kompozisyonun üretim akış şeması

Bor karbür partiküllerin PVA solüsyonuna katılması ile viskozite ve yoğunluk artışlar nedeniyle bazı solüsyon noktalarında yer yer topaklanmalar görülmüştür. Bu duruma ek olarak ticari bor karbür partikülleri solüsyon tamamen karışırken nano bor karbür partiküller solüsyon içinde belirgin şekilde bulunmuştur.



Şekil 2.11 B_4C(Ticari)/PVA solüsyonu

Ticari bor karbür içindeki farklı parçacık çeşitleri nedeniyle PVA karışırken karakteristik B_4C özelliklerini açığa çıkaramamıştır. Ek olarak ise ticari bor karbür parçacıklarının PVA solüsyonuna hidrofobik özellik kazandırarak karıştırma balığının sanki hiç solüsyon ile temas etmiyormuş gibi bir özellik kazandırdığı anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda ticari bor karbür katkısı ile üretilen PVA solüsyonun renginin koyu gri, elementel bor ile üretilen PVA solüsyonunun ise siyah olduğu görülmektedir. Ticari bor karbür ile hazırlanan PVA solüsyonlarında yer yer topaklanmalar görülmüştür. 50 mikrondan 1 mikrona kadar partikül bulunduran ticari bor karbür homojen solüsyon oluşumunda en çok probleme yol açan solüsyon olmuştur.



Şekil 2.12 B_4C(Nano)/PVA solüsyonu

Fakat nano bor karbür partikülleri PVA solüsyonuna katıldığında parçacıkların sahip olduğu yüzey modifikasyonları nedeniyle PVA solüsyonu ile karışmadan hava asılı kalmış gibi durduğu görülmüştür. Nano bor karbür partiküllerin hidrofobik olarak solüsyondan uzak durduğu anlaşılmıştır. Bu durum partikülleri belirli gruplar halinde aglomere olduğu ve bu grupların birbirinden de uzak durduğunu göstermektedir. Elektro eğirme sırasında bu büyük partiküllerin fiberlerin arasında kalması beklenmektedir. Bazı noktalarda siyahlaşmaların daha fazla olması bu aglomere olan grubun daha büyük olduğunu göstermektedir. Solüsyonunun şeffaf PVA solüsyonunda takviye edilmiş siyah partiküller gibi görülmesi grubumuzca üretilen bor karbür partiküllerinin yüksek derece saf olduklarını ortaya koymuştur.

Tablo 2.3 Bor karbür ve PVA karışımından üretilen kompozisyonların karıştırma hızı ve süresi değişimleri

Kod	Karıştırma Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi(saat)	Karıştırma Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi(saat)
B_4C(T) 1 (PVA ve Bor Karbür solüsyonu)	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(T) 1.1 (Borik asit katkılı)	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(T) 2(Gliserin katkılı)	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(T) 2.1 (Borik asit ve Gliserin katkılı)	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(N) 1	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(N) 1.1	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(N) 2	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)
B_4C(N) 2.1	500 – 1000	3 – 48	(750)	(36)

Karıştırma hızı diğer solüsyonlarla benzerlik gösterirken bir miktar hızlandırılması karışımın daha ideal bir solüsyona ulaştığı anlaşılmıştır. Karışım süresi 48 saate kadar denenmiştir. Daha önceki tecrübelerden 3 saatin altında seramik parçacıkların yeteri kadar solüsyon ile etkileşime geçmediği için bu değerin altında bir karışma süresi denenmemiştir. İdeal karışma süresi 750 rpm seçilirken karışma saati 36 saatte şırıngaya alınabilecek ideal kıvama ulaşmaktadır.

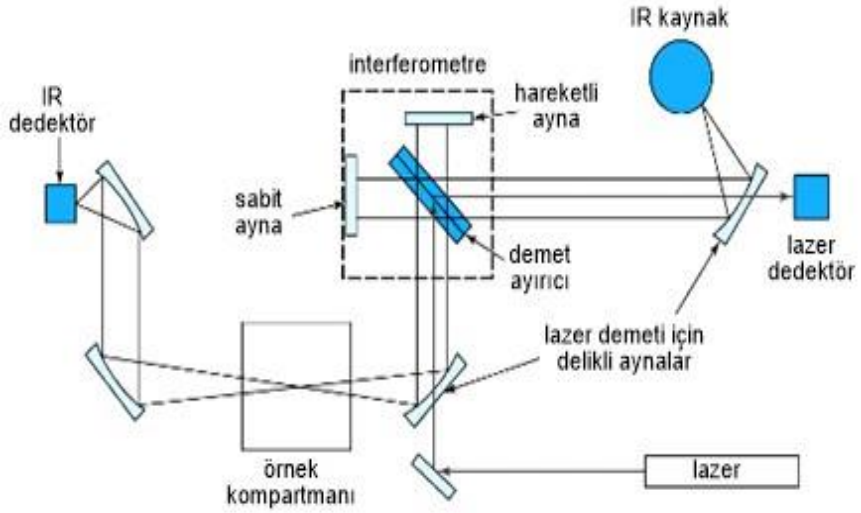


Şekil 2.13 Şırıngaya alınan hazırlanmış solüsyonlar

2.2.4 FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) Analiz Yöntemi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, bir dizi dalga boyu boyunca kızılötesi radyasyon absorpsiyonlarını ölçerek organik ve inorganik bileşiklerde bulunan fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan araçsal bir tekniktir. FT-IR yöntemi önce bir interferometre kullanarak bir örnek sinyalin interferogramını toplar ve ardından Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi üzerinde bir Fourier dönüşümü (matematiksel bir algoritma) gerçekleştirir.

Kızılötesi spektroskopi, jeolojik ilginin hem inorganik hem de organik materyallerini tanımlayabilir ve karakterize edebilir. Aslında bu analitik teknik hem kristalli hem de amorf mineralleri ve organik bileşikleri kristalinite ve atomik düzensizlik gibi bileşimsel ve yapısal değişikliklere göre karşılaştırma noktasında çok hassastır. Özellikle otijenik minerallerin tanımlanmasında, hücre dokularının ve mikroorganizmaların karakterizasyonu için faydalıdır.



Şekil 2.14 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi cihaz çalışma prensibi

2.2.4.1 Numune Analizi Süreci

Normal araçsal süreç aşağıdaki gibidir:

- **Kaynak**

Kızılötesi enerji, parlayan bir siyah cisim kaynağından yayılır. Bu ışın, numuneye (ve son olarak detektöre) sunulan enerji miktarını kontrol eden bir açıklıktan geçer.

- **İnterferometre**

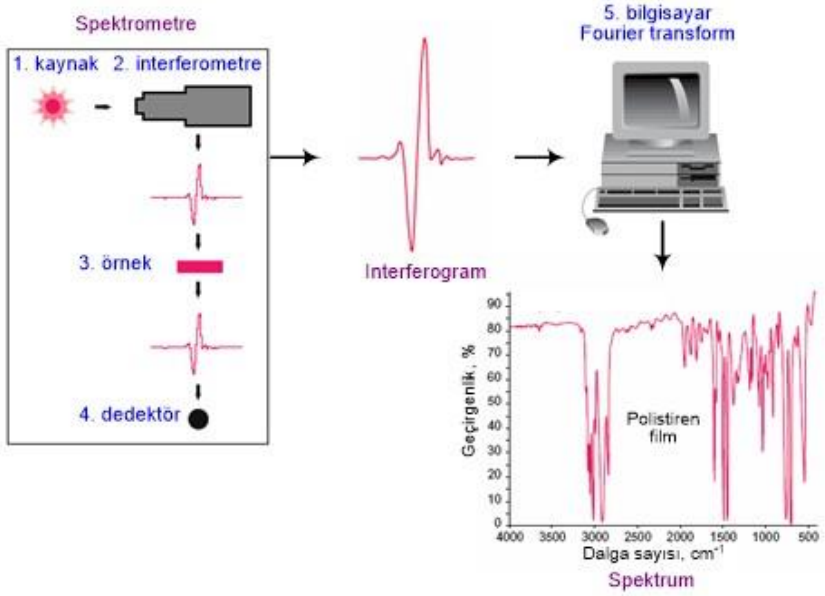
Işın, "spektral kodlamanın" gerçekleştiği interferometreye girer. Ortaya çıkan interferogram sinyali daha sonra interferometreden çıkar.

- **Numune:**

Işın, gerçekleştirilen analizin türüne bağlı olarak numunenin yüzeyinden iletildiği veya numune yüzeyinden yansıdığı numune bölmesine girer. Numunenin benzersiz özelliği olan belirli enerji frekanslarının emildiği yer burasıdır.

- **Dedektör**

Işın, son ölçüm için nihayet dedektöre geçer. Kullanılan dedektörler, özel interferogram sinyalini ölçmek için özel olarak tasarlanmıştır.



Şekil 2.15 Bir örneğin analiz prosesi

- **Bilgisayar**

Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve Fourier dönüşümünün gerçekleştiği bilgisayara gönderilir. Nihai kızılötesi spektrum daha sonra yorumlanması ve daha fazla manipülasyon için kullanıcıya sunulur.

2.2.5 Yoğunluk Hesaplamaları;

Yoğunluk, birim hacim başına kütle miktarının ölçümüdür. Yoğunluğu hesaplamak için maddenin kütlesini ve hacmini bilmeniz gerekir.

$$\text{Yoğunluk (d)} = \text{Kütle (m)} / \text{Hacim (v)}$$

$$\text{Hacim (v)} = \text{Uzunluk (l)} \times \text{Genişlik (w)} \times \text{Yükseklik (h)}$$

Hacim bulmak zor olabilirken kütle genellikle kolay kısımdır. Düzensiz şekiller için en kolay çözüm, nesneyi bir sıvıya yerleştirerek yer değiştiren hacmi ölçmektir. Bizim çalışmamızda ise jel kütlesinin hacmine oranına göre yoğunluk hesabı yapılmıştır.

2.2.6 Viskozite Ölçümleri

Ostwald viskozimetre, Poiseuille yasasına göre çalışan bir araçtır. Poiseuille yasasına göre, akışkanların laminer akışı durumunda, sıvının akış hızı, viskoz dirence göre basınç farkının oranı olarak gösterilebilir. Viskoz direncin değeri,

sıvının viskozitesine ve borunun uzunluğuna göre doğrudan değişir. Ayrıca, viskoz direnç değeri, borunun yarıçapının dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır. Bir Ostwald viskozimetresi, aynı zamanda bir kılcal viskozimetre olarak da bilinir. Sıvının viskozitesini belirlemek için tipik olarak sıvıların bir kılcal boru içinden akış hızından yararlanır. Bu amaçla, akışkanlar tipik olarak iki işaretli nokta arasında bir kılcal boru içinden akacak şekilde yapılır ve akışkanın cam boru üzerinde işaretlenmiş iki nokta arasında akması için geçen süre bir kronometre yardımıyla not edilir.

2.2.6.1 Hagen-Poiseuille Yasası;

Ostwald viskozimetresi, Hagen-Poiseuille yasası temelinde çalışır: l uzunluğunda ve r yarıçaplı bir kılcal borudan t zamanında geçen η viskozitesine sahip homojen bir akışkanın p basıncında V hacmi şu şekilde yazılabilir:

$$V= pr^4\pi /8l \eta*t \qquad (2.1)$$

Paralel katmanlarda akış hızının yönü paralel ise akış laminerdir. Laminer akışın durumu düşük akış hızıdır ve borunun yarıçapı kritik bir değerin altında olmalıdır. Laminer akışta kritik değer, 2100'ün altında olması gereken Reynolds sayısından (Re=ρ vr/η, burada ρ yoğunluk, v hız, r sistemdeki karakteristik uzunluk ve η viskozitedir) hesaplanabilir. Boru yeterince uzun olmalı ve dışarı akış, zaten sıvıyı içeren daha geniş bir hazneye gitmelidir.

Deneylerimizde Oswald viskozimetresi kullanılmıştır. Tüm kompozisyonlar ayrı ayrı ölçülmüştür. Bor takviyeli deneylerde solüsyonun koyu rengi nedeniyle akış hızının tahmininde yaşanan aksaklıklardan dolayı deneyler birden fazla yapılmak zorunda kalmıştır. Bor karbür ve borik asit solüsyonlarında ise solüsyon rengi ayırt edilebilir tonlarda olduğu için elementel bor deneylerine göre çok daha kolay yapılmıştır.



Şekil 2.16 Ostwald viskozimetre

Sıvı viskozimetreye eklenir, emme yoluyla üst hazneye çekilir ve daha sonra yerçekimi ile alt hazneye geri süzülmesine izin verilir. Sıvının biri üst rezervuarın üstünde ve diğeri körük altında olmak üzere iki kazınmış işaret arasından geçmesi için geçen süre ölçülür. ρ yoğunluğuna sahip sıvının seviyesi başlangıçta h1'de ve son olarak h2'de ise, çıkış sırasındaki ortalama hidrostatik basınç:

$$P= h_1+h_2/2* g \rho \quad (2.2)$$

g, serbest düşüşün yerçekimi ivmesidir. Mutlak ölçüm için viskozimetrenin (V, r, l, h1, h2) tüm parametrelerini bilmeliyiz, ancak ekipmanı, iyi bilinen yoğunluğu ρ0 olan bir referans sıvı kullanarak kalibre edebiliriz. Göreceli viskozite:

$$\eta_{rel} = \eta/ \eta_0 * \rho\, t/ \rho_0 t_0 \quad (2.3)$$

2.3 Elektro Eğirme ile Nanofiberlerin Üretilmesi

2.3.1 Elektro Eğirme Süreci ile CN1 ve CN2 Kodlu Kompozisyonlardan Nanofiber Üretim Prosesleri;

Elektro Eğirme işleminde nanofiber dönüşümü için kullanılacak polimerik jellerin sentezi işlemi manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında açığa çıkabilecek zararlı gazlar nedeniyle işlemler çeker ocak altında tamamlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı tayini için manyetik karıştırıcıya bağlanmış ısı

ölçer termometre sayesinde sıcaklık değişimleri sürekli olarak takip edilmiştir. İlk olarak borik asit saf su içinde çözülerek dinlenmeye bırakılmıştır. Ardından PVA saf su içinde 70 ^{0}C'de 1 saatlik karışma sonucunda tamamen çözünmüştür. Borik asit solüsyonu PVA solüsyonuna damla damla eklenerek toplam solüsyonun fazladan 30 dk daha karışması sağlanmıştır. Tüm bu işlemler sonucunda Polivinil borat jeli oluşmuştur.

Üretilen jel 20 cc'lik şırıngaya alınarak elektro eğirme işlemindeki pompa sistemine bağlanmıştır. 0,01 – 0,05(0,03) ml/dk besleme hızlarında paslanmaz çelik şırınga ucundan jel çıkışı sağlanmıştır. Paslanmaz çelik şırınga ucuna yaklaşık 15 – 25 kV arası bir potansiyel voltaj uygulandığında ise jelin Al folyo ile kaplanmış 20 cm uzaklıktaki hedefe fiber olarak iletildiği görüldü. Elektro eğirme esnasında potansiyel voltaj etkisi ile çözücü tamamen buharlaşırken daha önce elde ettiğimiz Polivinilborat polimerik molekül zinciri hedefe doğru düzlemsel olarak harekete geçerek sürekli nanofiberler oluşturulmuştur. Kompleks molekül zincir yapısı nedeniyle PVA nanofiberlere göre PVB nanofiberlerin oluşumu çok daha zordur. Bu nedenle elektro eğirme parametrelerinde değişimler görülmesi çok doğaldır. Saf PVA nanofiberler çok düşük voltajlarda üretilebilirken PVB nanofiberlerin PVB solüsyonun yüksek viskozitesi nedeniyle daha yüksek uygulama voltajlarına ihtiyaç duyacaktır. Bu örneklerden yola çıkarak polivinil borat nanofiberlerin üretiminin ne denli zor olacağı anlaşılmaktadır.

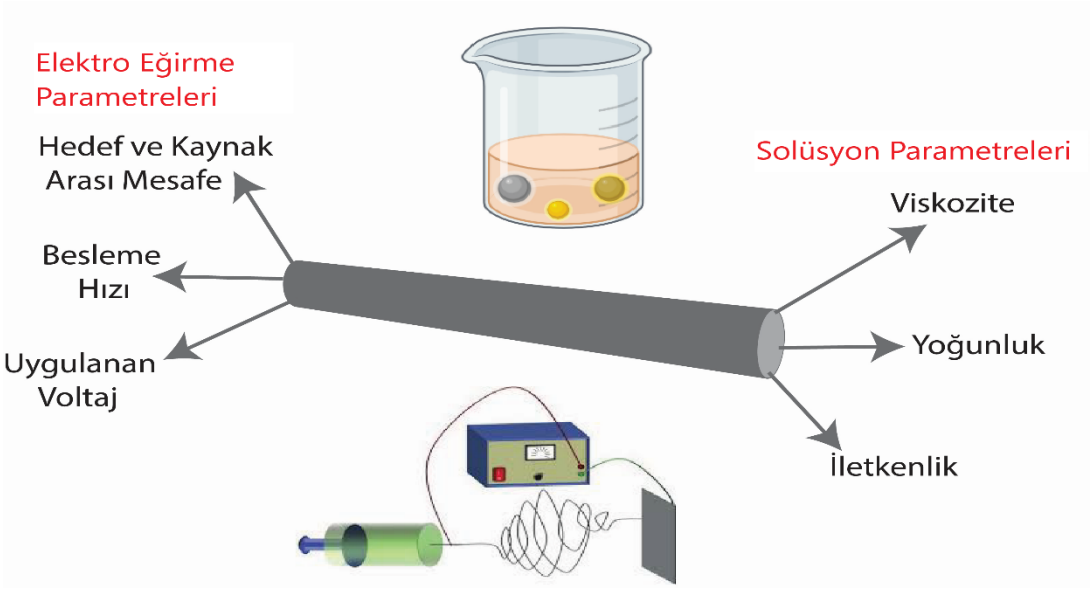
Tablo 2.4 Borik asit ve PVA karışımından üretilen kompozisyonlar, gliserin ve NaCl katkısı değişen solüsyon ve elektro eğirme parametreleri

Kod	Kompozisyon	Ağırlıkça kompozisyon(ağ. %)	Potansiyel Voltaj(kV)	Besleme hızı(ml/dk)
CN1	Saf Su + PVA + H_3BO_3	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1.25)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN1-A	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1,25) Gliserin=0,50 – 2 (1,25)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN1-B	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + NaCl	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3(1.25) NaCl=0.5 – 1 (0,5)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN1-C	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1,25) Gliserin=0,50 – 2 (1,25) NaCl=0.5 – 1 (0,5)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN2	DMSO + PVA + H_3BO_3	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1.25)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN2-A	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1,25) Gliserin=0,50 – 2 (1,25)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN2-B	DMSO + PVA + H_3BO_3 + NaCl	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1.25) NaCl=0.5 – 1 (0,5)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)
CN2-C	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl	PVA= 2 – 15 (5) H_3BO_3=0,50 – 3 (1,25) Gliserin=0,50 – 2 (1,25) NaCl=0.5 – 1 (0,5)	5 – 25 (20)	0,01 – 0,05 (0,03)

CN1, CN1-A ve CN1-B başarılı bir şekilde fiber yapılara dönüşebilirken CN1-C kompozisyonu elektro eğirme yöntemi ile nanofibere dönüşememiştir. Elektro eğirme sırasında Taylor konisi oluşmadığı ve fiber dönüşümünün gözlenmediği görülmüştür.

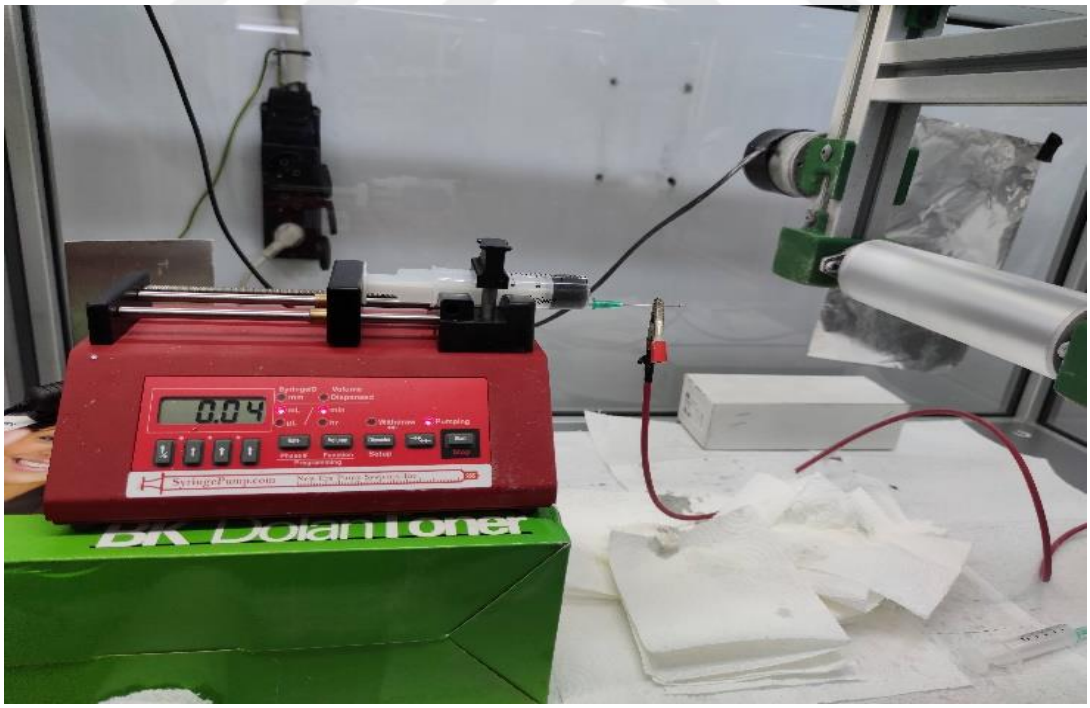
NaCl ve Gliserin katkısı PVB nanofiberler üzerinde farklı etkiler sağlıyor olsa bile ikisi birden aynı solüsyonda kullanılması fiber oluşumuna zıt bir özellik gelişmesine neden olmuştur. Elektro eğirme sırasında 15-25 kV değerleri arasında çalışılırken 20 kV değerinin borik asit –PVA karışımı için en optimum fiber üretim değeri olduğu anlaşılmıştır. NaCl katkısının solüsyon yapısında değişime sebep olmadığı ve gliserin ile kullanıldığında ise fiber oluşumuna engel olduğu görülmüştür. CN1 kompozisyonlarında çözücü olarak saf su kullanılırken bazı PVA taneciklerinin uzun karıştırmalar sonucunda bile çözünmediği görülünce CN2 kompozisyonlarında çözücü olarak DMSO kullanılmaya karar verilmiştir. Fakat Si iyonları O^- ve H^+ iyonları ile bağ yaparak polimerik zincirlerin temel unsuru olan O-H bağlarının oluşmasına engel olduğu için polimerik zincir oluşamamıştır. Bu nedenle CN2 kompozisyonlarında elektro eğirme yöntemi ile fiber üretimi gerçekleştirilememiştir.

Yapılan ilk denemelerde borik asit miktarının PVA miktarına göre dengelenmesi ve optimum değerde kullanılması çok önemli bir rol oynamaktadır. Fazla miktarda borik asit kullanılması jel içinde büyük topaklanmalara yol açarken aynı zamanda oluşan aşırı yüksek viskozite nedeniyle nanofiber oluşumunu imkânsız hale getirmektedir. Ek olarak borik asidin ayrı bir solüsyonda çözülerek PVA solüsyonuna damla damla eklenmesi gerekmektedir. PVA solüsyonunda borik asit çözülmesi tüm solüsyonu işlenmez hale getirmektedir.



Şekil 2.17 Elektro eğirmeyi etkileyen faktörler

Elektro eğirme işleminde birçok önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan morfolojiyi büyük ölçüde etkiledikleri için en önemlileri şırınganın 0,9mm çapında 13 mm uzunluğundaki paslanmaz çelik ucuna uygulanan voltajdır.



Şekil 2.18 Elektro eğirme proses ekipmanı

Yapılan ön çalışmalar sonucunda 30 kV gibi yüksek değerler uygulandığında fiber oluşturmak yerine büyük kitleler halinde topaklandığı gözlenirken, 10 kV gibi küçük

değerler uygulandığında ise şırınga içindeki karışımın alüminyum tabakaya ulaşabilecek yeterli gücü elde edemediği görülmüştür. Bu nedenle 25-15 kV'lik optimum güç aralığı uygulanarak fiberler elde edilmiştir. Elektro eğirme işlemi sırasında uygulanan besleme hızı, hedef tabaka üzerinde toplanan fiber boyutunu etkilediği görülmüştür. Besleme hızını 0,50 ml/dk yaptığımızda şırınga ucunda sıkışmalar görülürken; 0,10-0,01 ml/dk gibi küçük besleme hız değerlerinde çalışıldığında fiber oluşumu gözlendiği fakat yüksek besleme hızlarından (0,10 ml/dk) düşük besleme hızlarına (0,01 ml/dk) doğru gidildiğinde fiber çapında küçülmeler gözlemlenmiştir. Bir diğer önemli parametremiz olan uç ve toplayıcı arası mesafe 20 cm tutularak tüm bu işlemler gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 Elektro Eğirme Süreci ile Elementel Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi

Elektro eğirme ile elementel bor ve PVA karışımının nanofiber yapılara dönüştürülmesi konusunda çok önemli sıkıntılar yaşanmıştır. İlk olarak solüsyon hazırlandıktan sonra dinlenme süresinin iyi tayin edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda 2 – 6 – 12 – 24 – 48 saatlik bekleme süre denemeleri yapılarak en uygun bekleme süresinin 24 saat olduğu bulunmuştur. Başka bir sorun ise uygulanan voltajın düzenlenmesi olmuştur. 15 kV ve daha az değerlerde Taylor konisi oluşacak kadar eşik değerinin geçilemediği ve şırınga ucundan çıkan damlanın bütün olarak zemine damladığı gözlenmiştir. 20 kV ve üzeri değerlerde ise şırıngadan çıkan tüm damlanın hedefe gittiği ve damlacıklar halinde hedefte toplandığı görülmüştür. En uygun voltaj aralığı ise 17 – 19 kV olarak belirlenmiştir. Besleme hızı ve hedef ve toplayıcı arası mesafe gibi değişkenler ilk deneysellere benzer özellikler göstermiştir. Besleme hızlarında ve hedef ve kaynak arasındaki mesafelerde değişimlerin fiber morfolojilerinde büyük değişimlere yol açmaması viskozite ve yoğunluktaki ciddi değişimler nedeniyle olmaktadır.



Şekil 2.19 Elemental bor katkılı PVA nanofiberlerin silindirik rotor üzerine kaplanmış görüntüsü

Elementel Bor takviyeli PVA nanofiberlerin üretiminde en önemli dikkat çeken değişiklik fiberlerin siyah renkte görünmesi olmuştur. 200 nm ve daha küçük parçacık boyutuna sahip elementel bor partiküller PVA fiber yapısı ile birleşerek çekirdek-kabuk ilişkisi kurmuştur. Fiberin büyük bir kısmında görülen bu yapı çekirdekte PVA ve etrafını bir kabuk gibi sarmış bor partiküllerinden oluşmuştur. Bu nedenle fiber orijinal rengi olan beyazdan elementel bor rengi olan siyaha dönmüştür. Renk değişimi siyah ve beyaz arasındaki skalada değişkenlik gösterirken elementel bor takviye oranı düşürüldüğünde rengin siyahtan griye doğru evrildiği görülmüştür. 0,1wt%'den 0,5wt%'e kadar olan kompozisyonların fiberleri beyaz ve gri arası bir renk alırken 0,5wt%'den 4wt%'e kadar olan kompozisyonların rengi ise gri ve siyah arası renklerde olmuştur. Elementel bor miktarı artışı fiber yapıya katılan partikül miktarını arttırdığı için çok daha yüksek partikül katılımlarında solüsyon viskozitesinin düştüğü ve kaplamanın daha ıslak oluştuğu görülmüştür. Islaklığın nedeni ise fazla partikül nedeniyle polimerin buharlaşamadan hedefe ulaşmasından kaynaklanmıştır.

Tablo 2.5 Bor katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri

Kod	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon(wt%)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)
Bor 0.1	Saf Su + PVA + Elementel Bor	PVA=5 Elementel Bor=0.1	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 0.2	Saf Su + PVA + Elementel Bor	PVA=5 Elementel Bor =0.2	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 0.3	Saf Su + PVA + Elementel Bor	PVA=5 Elementel Bor =0.3	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 0.4	Saf Su + PVA + Elementel Bor	PVA=5 Elementel Bor =0.4	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 0.5	Saf Su + PVA + Amorf Bor	PVA=5 Elementel Bor =0.5	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 1	Saf Su + Etanol + PVA + Amorf Bor	PVA=5 Elementel Bor =1	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Amorf Bor	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) Elementel Bor =1	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + Amorf Bor	PVA=5 Gliserin=0,5 – 2 (1.25) Elementel Bor =1	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)
Bor 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + Amorf Bor	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) Gliserin=0,5 – 2 (1.25) Elementel Bor =1	10 – 24 (18)	0,005 – 0,02 (0,01)

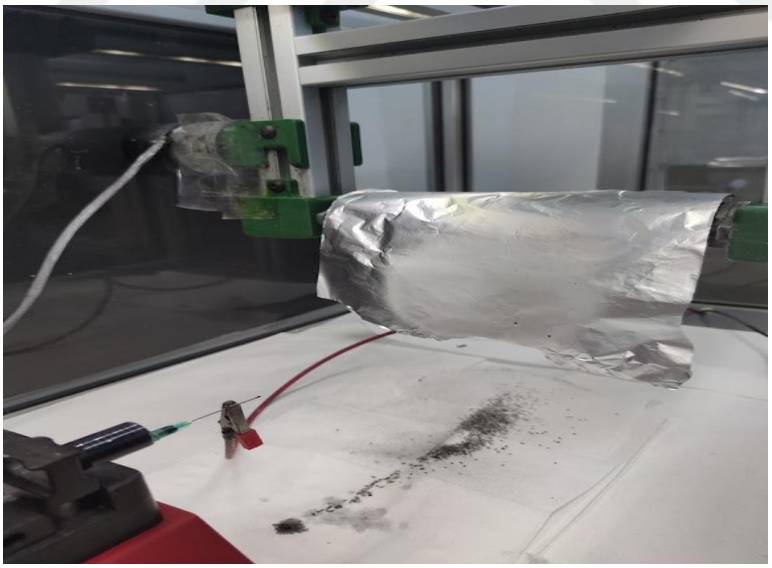
Elementel Bor – PVA solüsyonları yüksek viskoziteleri gereği şırınga ucunda sıkışmalar oluştuğu için 0,005 – 0,02 ml/dk gibi çok düşük beslenme hızlarında çalışılmıştır. Elementel Bor solüsyonu wt%0,1 – 4 oranlarında solüsyona katılmıştır.

2.3.3 Elektro Eğirme Süreci ile Bor Karbür Partikül Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi

B_4C(N)/PVA solüsyonu elektro eğirme işlemine tabi tutulmak için 20 cc'lik şırıngalara alınır. 20 cm kaynak hedef arası mesafe ayarlanarak besleme hızı 0,01 ml/dk yapılan pompa sistemi çalıştırılmıştır. 15 kV 'luk potansiyel voltaj uygulanan paslanmaz çelik şırınga ucundan çıkan nanofiberler hedefteki Al folyo üzerinde biriktirilmiştir. Bor karbür fiberlerin üretimi yüksek partikül boyutları nedeniyle diğer partiküllere göre çok daha zor olmuştur. Genellikle fiber oluşumu için gerekli Taylor konisi oluşmazken solüsyon şırınga ucundan yeri damlayarak hedefe hareketlenmemektedir. Bu nedenle partikül yüzeylerine modifikasyon yapılması zorunlu hale gelmiştir.

2.3.3.1 B_4C(Ticari) Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi

Ticari Bor Karbürün kullanımı gün geçtikçe artarken uygulama alanları zamanla genişlemektedir. B_4C(T) wt%1 gibi oranlarda katkılı bir solüsyon elde edilmesi için, 20 ml saf su içerisine başlangıç olarak 1gr Polivinil alkol eklenerek, manyetik karıştırıcı içerisinde 30 dk 800°C'de karıştırılarak çözünme sağlanmıştır.



Şekil 2.20 Al folyo üzerine biriktirilmiş ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler

Tablo 2.6 Ticari bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri

Kod	Kompozisyon	Ağırlıkça kompozisyon (ağ. %)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)
B_4C(T) 1	Saf Su + Etanol + PVA + B_4C(T)	PVA=5 B_4C(T)=1	10 – 20 (11)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(T) 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + B_4C(T)	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) B_4C(T)=1	10 – 20 (11)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(T) 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + B_4C(T)	PVA=5 Gliserin=0,5 – 2 (1.25) B_4C(T)=1	10 – 20 (11)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(T) 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + B_4C(T)	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) Gliserin=0,5 – 2 (1.25) B_4C(T)=1	10 – 20 (11)	0,005 – 0,02 (0,01)

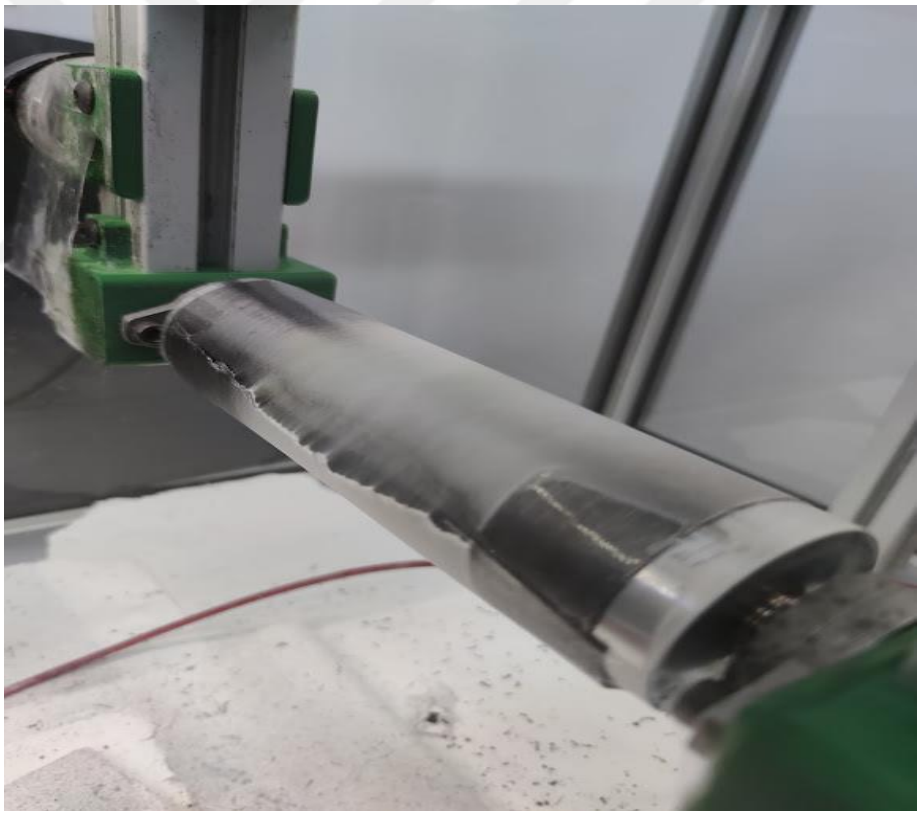
Hazırlanan polimer solüsyonu daha sonra soğumaya bırakılarak oda koşullarında karıştırma işlemi devam etmiştir. İkinci bir solüsyon olarak B_4C(T) wt%1 ağırlığında ethanol içerisinde karıştırılarak 15 dk manyetik karışmaya bırakılmıştır. B_4C(T) ve ethanol solüsyonu damla damla PVA solüsyonuna eklenmiştir. Homojen bir solüsyon elde etmek için karışım 24 saatlik manyetik karışmaya tabi tutulmuştur.

Son solüsyon 20 cc'lik şırıngalara aktarılmıştır. 20 cc'lik şırıngalar pompa sistemine yüklenerek Al folyo silindir rotor sistemine sarılmıştır. Elementel Bor fiber

oluşumuna göre çok daha az 11 kV'lik bir potansiyel güç kullanılmıştır. Al folyo üzerinde toplanan fiberler diğer fiberlere göre daha büyük boyutlu olduğu gözle görülmektedir. Ayrıca mikron boyutlu büyük B_4C(T) parçacıkları nedeni ile şırınga ucunda sürekli tıkanmalar yaşanmaktadır.

Ticari bor karbür ile sol jel yöntemi ile hazırlanan B_4C(T)/PVA solüsyonu elektro eğirme ile fiber üretilmek istendiğinde 10-14 kV potansiyel voltajlarda çalışılmıştır. Fakat sadece 11 kV değerinde fiber üretimi gerçekleşebilmiştir. Besleme hızında ise elementel bor katkılı kompozisyonlarda olduğu gibi 0,01 ml/dk optimum değerinde fiber üretilmiştir. Yüksek partikül boyutları nedeniyle akım düşük tutularak yüksek kalınlıkta fiberler üretilmiştir. Daha yüksek potansiyel voltaj değerlerinde ise fiber üretimi mümkün olmamıştır.

2.3.3.2 B_4C(Nano) Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi



Şekil 2.21 Al folyo üzerine biriktirilmiş nano/mikro bor karbür takviyeli PVA nanofiberler

Hazırlanan polimer solüsyonu daha sonra soğumaya bırakılarak oda koşullarında karıştırma işlemi devam etmiştir. İkinci bir solüsyon olarak B_4C(N) wt%1 ağırlığında ethanol içerisinde karıştırılarak 15 dk manyetik karışmaya bırakılmıştır.

Tablo 2.7 Nano bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin katkı malzemeleri ile malzeme özelliklerinin değişimleri

Kod	Kompozisyon	Ağırlıkça kompozisyon (ağ. %)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)
B_4C(N) 1	Saf Su + Etanol + PVA + B_4C(N)	PVA=5 B_4C(N)=1	10 – 20 (15)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(N) 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + B_4C(N)	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) B_4C(N)=1	10 – 20 (15)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(N) 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + B_4C(N)	PVA=5 Gliserin=0,5 – 2 (1.25) B_4C(N)=1	10 – 20 (15)	0,005 – 0,02 (0,01)
B_4C(N) 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + B_4C(N)	PVA=5 H_3BO_3=0,5 – 2 (1) Gliserin=0,5 – 2 (1.25) B_4C(N)=1	10 – 20 (15)	0,005 – 0,02 (0,01)

B_4C(N) ve ethanol solüsyonu damla damla PVA solüsyonuna eklenmiştir. Homojen bir solüsyon elde etmek için karışım 24 saatlik manyetik karışmaya tabi tutulmuştur. Son solüsyon 20 cc'lik şırıngalara aktarılmıştır. 20 cc'lik şırıngalar pompa sistemine yüklenerek Al folyo silindir rotor sistemine sarılmıştır. B_4C(T)

fiber oluşumuna göre daha yüksek 15 kV'lik bir potansiyel güç kullanılmıştır. Al folyo üzerinde toplanan fiberler solüsyon siyah olsa bile nanofiber gri renkte oluşmuştur.

Grubumuz tarafından üretilen bor karbür partiküller yaklaşık 1-2 μm boyutlarında olup yüksek saflıkta ve kristallikte üretilmiştir. Bu nedenle artık bor oksit ve karbon olması çok normaldir. Fakat ticari bor karbür partiküllere göre çok daha fazla bor karbür içeriği bulunmaktadır. Nano bor karbür 15 kV değerlerinde optimum olarak fiber üretimine imkân vermesi de bunu kanıtlamaktadır. Besleme hızında ise partikül katkılarında olduğu gibi yine bir değişiklik olmamıştır.

2.3.4 TG/DTA Analizleri;

TG/DTA, tek bir deneyde bir numunenin birden fazla termal özelliğini karakterize edebilen eşzamanlı bir termal analiz cihazıdır. TG bileşeni, bozunma, indirgeme veya oksidasyonun meydana geldiği sıcaklıkları ölçer. Ayrışma, oksidasyon ve numunenin ağırlık kaybı veya artışıyla sonuçlanan diğer fiziksel veya kimyasal değişikliklerle ilişkili ağırlık değişikliklerini eş zamanlı olarak ölçer. DTA bileşeni, ayrışma işlemlerinin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu gösterir. DTA ayrıca erime, kristalleşme ve cam geçişleri gibi kütle kaybının olmadığı faz değişikliklerine karşılık gelen sıcaklıkları da ölçer.

Temel olarak, TG/DTA'nın "TG"si standart termogravimetrik analize (TGA) çok benzer. Bir TGA, kontrollü gaz atmosferi ve sıcaklığı altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numune ağırlığındaki değişikliği ölçer. Programlanmış bir sıcaklık aralığında yüzde ağırlık değişiminin grafiğini çıkarmak, örneğin kilo vermesine veya almasına neden olan fiziksel veya kimyasal süreçlerin çalışılmasını sağlar.

TG/DTA'nın Neden Kullanılır?

- Termal kararlılık çalışmaları
- Kontrollü gaz atmosferi ve sıcaklığı altında malzemelerin kütle değişimlerinin izlenmesi: uçucular, reaktif gaz değerlendirmesi, dolgu içeriği, bileşim analizi, malzeme tanımlama
- Metallerin ve alaşımların faz geçişleri
- Faz geçişlerinin kalitatif analizi: erime, Tg, kristalleşme

- Oksidatif veya indirgeyici atmosferlerin malzemeler üzerindeki etkisinin belirlenmesi
- Polimerlerin, organik ve inorganik malzemelerin analizi

DTG ise, ısıtma işlemi sırasında numunenin ağırlık kaybını ölçen Difference Thermo Gravimetric'dir. Genellikle ekzotermik reaksiyon meydana geldiğinde azalır. Bu nedenle, termal proseslerde neler olduğunu açıklamak için DTA ve DTG'den alınan her iki rakam genellikle birbiriyle örtüşür.

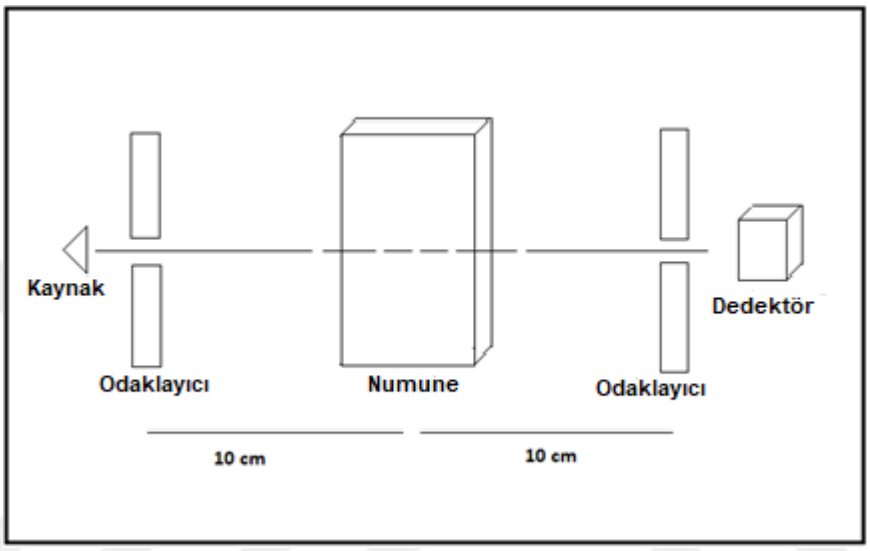
2.3.5 XPS Analizleri

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak bilinmektedir. Kimyasal veriler için Elektron Spektroskopisi olarak da bilinen ışın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), element analizi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Yüzeylerin kimyasal bileşimini araştırır. Fotoelektrik etki ile kullanılan malzemenin bileşimini hangi bağları yaptığını ayrıntılı olarak tespit edilmesini sağlamaktadır.

Deneylerimizde kullandığımız elementel bor, borik asit ve bor karbür temeli bor olan bileşiklerdir. Bor elementinin eğer düşük oranlarda ise EDX nokta analizi ve haritalama analizlerinde bulunması zordur. Yaptığımız çalışmalarda ise 1wt% oranında malzemeler kullandığımız için kompozisyon içindeki bor varlığı, yaptığı bağlar ve dönüşüm mekanizmalarının anlaşılması için x-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılmıştır. Düşük oranlardaki bor içeriği detaylı şekilde bulunup hangi bağları yaptığı ve çevresindeki malzemeler ile nasıl etkileşim verdiği görülmektedir.

2.3.6 Nötron Kalkanlama Ölçümleri;

Nötron kalkanlama ölçümleri nötron kaynağından çıkan nötron parçacıklarının odaklayıcı engellerle birlikte tek bir noktaya odaklanması ile numune üzerine yansıtılması ile numunenin ne kadar nötron parçacığı kalkanladığını numune içerisinden geçerek dedektöre ulaşan nötron parçacığının ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Deneylerimizde Şekil 2.21'de verilen mekanizma ile nötron sayımı yapılması ile kalkanlama yüzdeleri hesaplanarak devam edilmiştir.



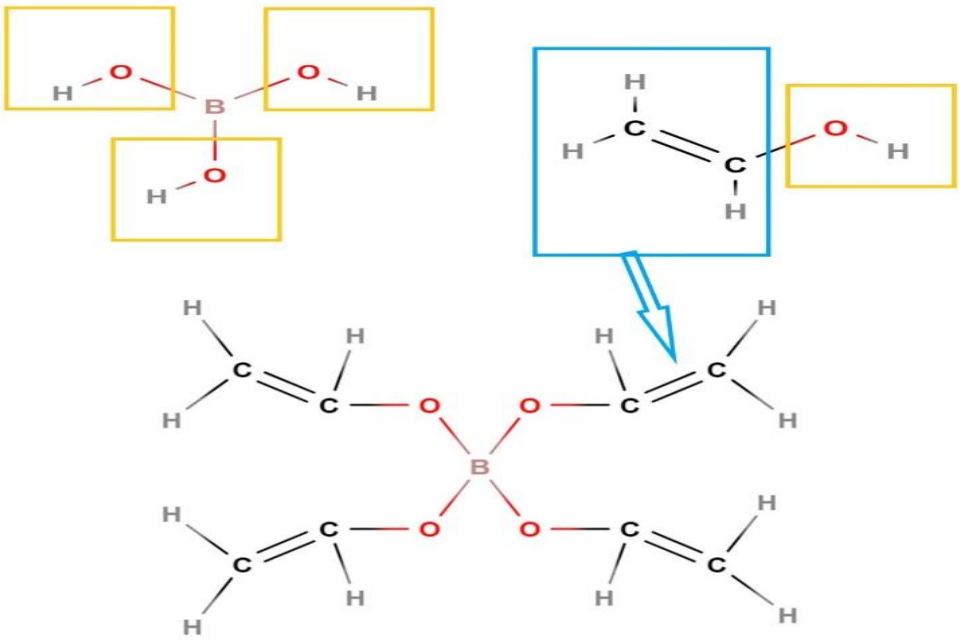
Şekil 2.22 Nötron kalkanlama düzeneği

Kompozit nanofiberlerin nötron kalkanlama performanslarının ölçümü için 2 Ci aktiviteye sahip Am-Be nötron kaynağı kullanılarak, nanofiberlerden geçen miktar Thermo Scientific RadEye markalı dedektör ile ölçülmüştür. Kaynak ve dedektör arasına iki malzemeye de en az 10 cm mesafede olan numune yerleştirilerek kaynak ve dedektörün hemen önüne de nötronları odaklamak için odaklayıcılar koyulmuştur. 120 saniye boyunca nötron kaynağına maruz bırakılan numuneler cnt cinsinden nötron sayımları alınmıştır. Dedektör 3 defa 120 saniye sonunda resetlenerek tekrar ölçüm alması sağlanmıştır. Küçükçekmece nükleer araştırma merkezinde uzman ekipler tarafından yapılan ölçümlerde kurşun blokların arkasından takip edilen tüm deney iş sağlığı ve güvenliği kriterlerine uygun şekilde yapılmıştır.

3
BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BORİK ASİT TAKVİYELİ PVA NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

3.1 Borik Asit Katkılı PVA- Saf Su Solüsyonlarından Polivinil Borat Kompozisyonunda Nanofiberlerin Üretimi

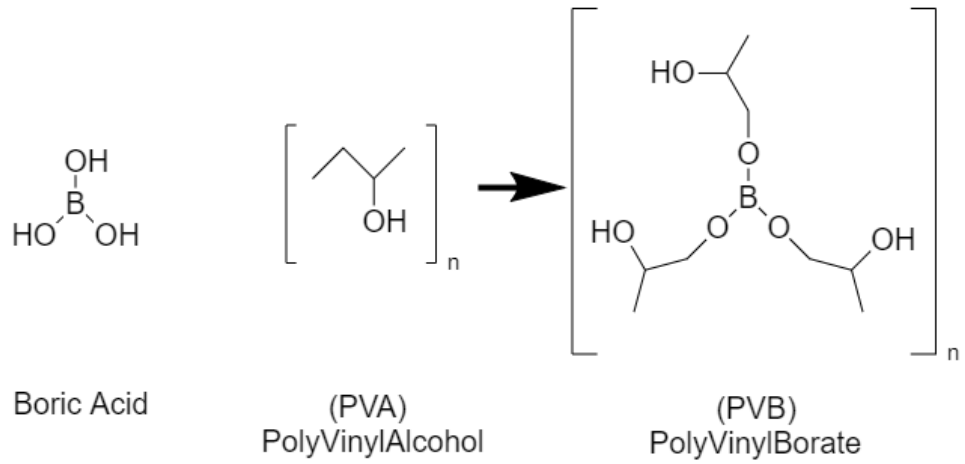
Borik asit katkılanmış poli vinil alkol solüsyonlarının oluşturduğu poli vinil borat solüsyonlarının üretiminde en yaygın olarak kullanılan çözücüler saf su [89] ve dimetil sülfoksittir [96]. Çözücü etkisine ek olarak gliserin [96], tuz (NaCl)[42] ve asetik asit[41] gibi katkı malzemelerinin solüsyon özelliklerinde yaptığı değişimler sayesinde morfolojik yapıda büyük farklılıklara yol açtığı bulunmuştur.



Şekil 3.1 PVA ve borik asitten polivinil borat yapısının moleküler seviyede oluşumu

Şekil 3.1.'de polivinil alkol ve borik asidin suda çözünerek oluşturduğu molekül yapısı gösterilmiştir. OH^- iyonunun üzerinden bağlanan borik asit ve polivinil

alkolün oluşturduğu polimer yapıya polivinil borat adı verili.[87-89]



Şekil 3.2 Polivinil borat molekül yapısının gösterilişi

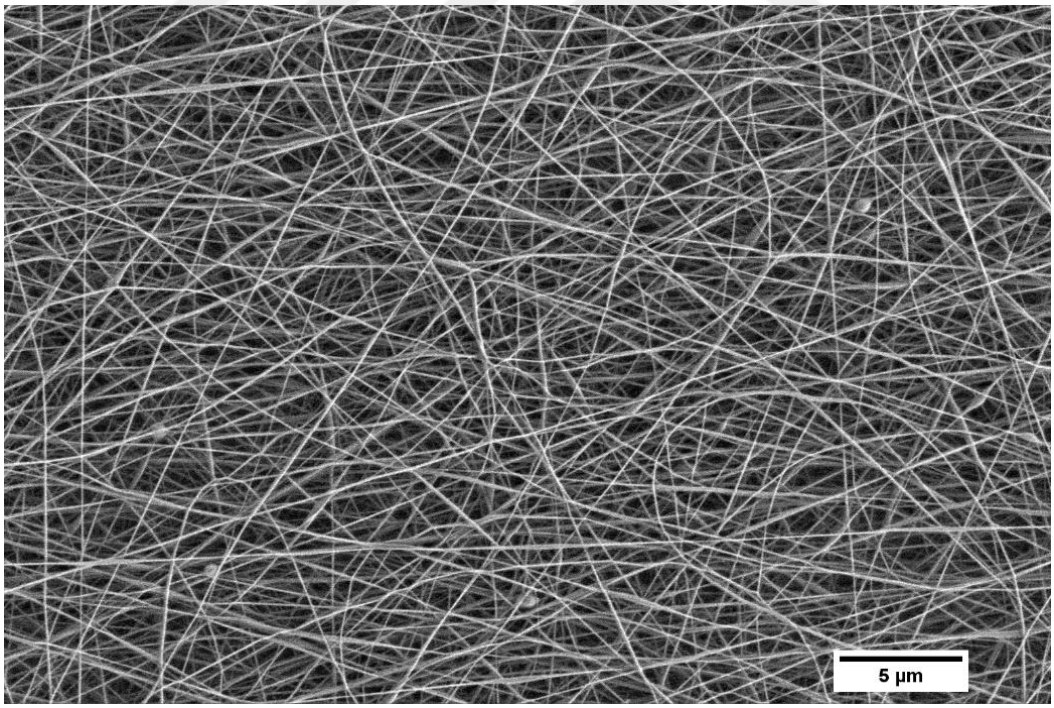
PVA'nın sahip olduğu çizgisel molekül yapısı nedeniyle elektro eğirme yöntemi sırasında fibere dönüşmesi kolaydır. Fiberleşebilirlik olarak tanımlanan bu özelliği sebebiyle PVA, elektro eğirme prosesinde ağırlıkça %5 ila 15 katkı oranlarında solüsyonları oluşturularak kullanılırlar. PVA içeren çözücü içerisine borik asidin katkılanmasıyla yukarıda açıklanan polimerizasyon reaksiyonuyla polivinil borat (PVB) oluşur. Polivinil borat, sol jel yöntemi ile bor karbür üretiminde jelleşme reaksiyonu ile oluşan B-O-C polimer yapısını oluşturmaktadır. [97] – [99]. B_4C'nün düşük sıcaklıklarda üretiminde kullanılan karakteristik B-O-C yapısı sebebiyle polivinil borat, bor karbür esaslı nanofiber veya nano çubuk yapıların üretiminde öncü madde olarak kullanılabileceğinden bu tez çalışmasında öncelikli olarak çalışılmıştır. Doktora çalışmaları kapsamında polivinil borat esaslı öncü maddelerin üretiminde kullanılan kompozisyonlar Tablo 3.1'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 PVA ve borik asit solüsyonlarına verilmiş kodların kompozisyon içerikleri

Kod	Kompozisyon
CN1	Saf Su + PVA + H_3BO_3
CN1-A	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin
CN1-B	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + NaCl
CN1-C	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl
CN2	DMSO + PVA + H_3BO_3
CN2-A	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin
CN2-B	DMSO + PVA + H_3BO_3 + NaCl
CN2-C	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl

Farklı başlangıç malzemelerinin kullanıldığı kompozisyonlar, çalışmaların özetlenmesini kolaylaştırmak amacıyla kısaltmalar atanarak kodlanmıştır. Buna göre orijinal kompozisyon olan PVA ve borik asidin saf su içerisinde süspanse edildiği kompozisyonlar kısaca CN1 olarak kodlanmıştır. CN1 orijinal kompozisyonuna yapılan farklı katkılar bulunmaktadır. Gliserin katkısı CN1-A, NaCl katkısı CN1-B ve her ikisinin de aynı anda katkılanması ile oluşturulan kompozisyon ise CN1-C olarak adlandırılmıştır. Çözücü sistemi değiştirildiğinde oluşan kompozisyon ise CN2 kodu ile tanımlanmıştır. CN1 kompozisyonuyla benzer sistematik kullanılarak eklenen katkı malzemelerine göre sırasıyla; gliserin katkısı CN2-A, NaCl katkısı CN2-B ve her ikisinin de aynı anda katkılanması ile oluşturulan kompozisyon ise CN2-C olarak kodlanmıştır. Oluşturulan solüsyonlar daha sonra elektro eğirme prosesine tabi tutularak nanofiberlere çevrilmiştir. Nanofiberler de

üretiminde kullanılan solüsyonla aynı kodlama sistematiğiyle adlandırılmaya devam edilmiştir. Buna göre, saf su, polivinil alkol ve borik asit başlangıç malzemelerinden üretilen CN1 kodlu solüsyon, CN1 kodlu nanofiberlere dönüştürülmüştür. CN1 solüsyonu, ağırlıkça %5 PVA, %1.25 ise borik asit saf suya eklenerek oluşturulan optimum kompozisyondur. CN1 kompozisyonuna ulaşmak amacıyla saf su içerisinde PVA ağırlıkça %1 ila 20 değerleri arasında değiştirilerek fiberleşme kabiliyetleri incelenmiştir. Fiberleşme üzerine yapılan ön deneyler sonucunda ağırlıkça %5-10 arası PVA içeren solüsyonların fiber dönüşümüne uygun olduğu belirlenmiştir. Ön deneyler, %5'ten az PVA içeren solüsyonların fiber oluşumunu sağlayacak viskoziteye ulaşmaması sebebiyle şırınga ucunda oluşan damlacığın elektrik alan etkisi ile hedefe damlacık olarak yönelmesi ile sonuçlanır. Diğer bir yandan ağırlıkça %10'nun üzerinde PVA içeren solüsyonlarda ise yüksek viskozite sebebiyle şırınga ucundaki damlacığın Taylor konisi oluşturmadan hedefe damladığı, bazı durumlarda da şırınga iğnesinde tıkanmalara sebep olduğu gözlenmiştir.

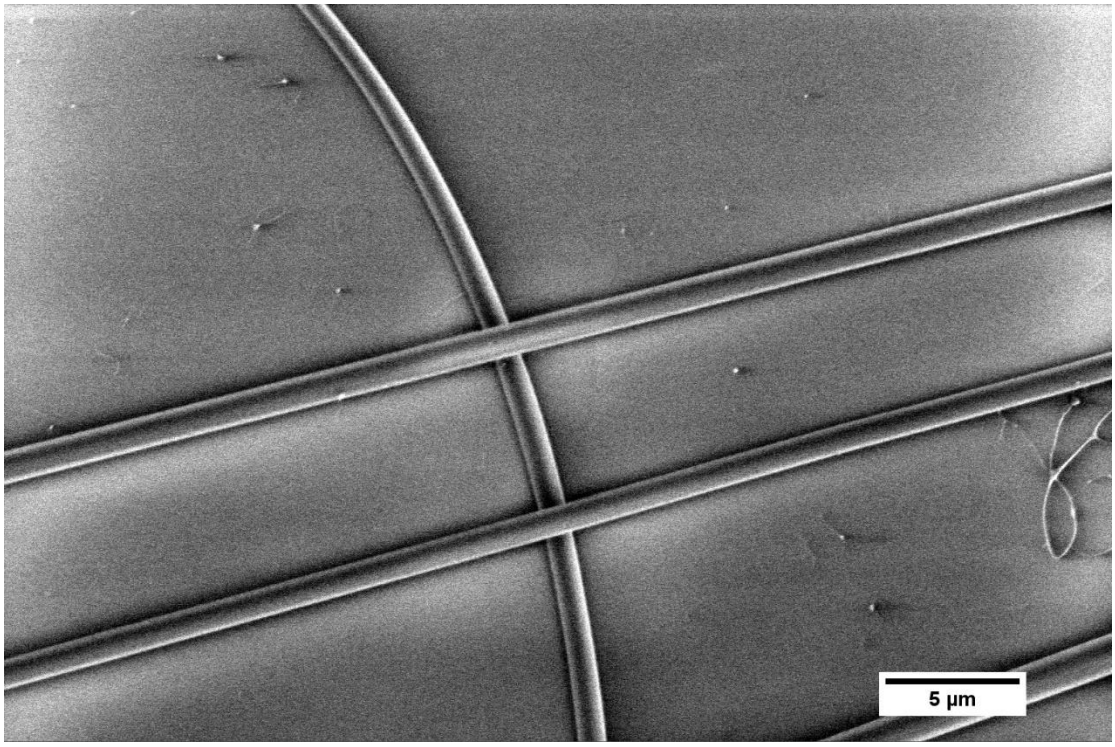


Şekil 3.3 PVA nanofiber SEM görüntüsü (wt%10 PVA, 15kV potansiyel voltaj)

Şekil 3.3'te ağırlıkça %10 PVA içeren solüsyondan oluşan solüsyonun kullanımıyla üretilen nanofiberlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Şekilde

görülebildiği gibi oluşan nanofiberler sürekli ve düzenli bir yapıdadır. Polivinil borat nanofiber yapıların üretimi için tasarlanan ve ağırlıkça %10 PVA içeren solüsyona ağırlıkça %1,25 oranında borik asit eklenmesiyle elde edilen solüsyonların eğirilmesiyle oluşan nanofiberler Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

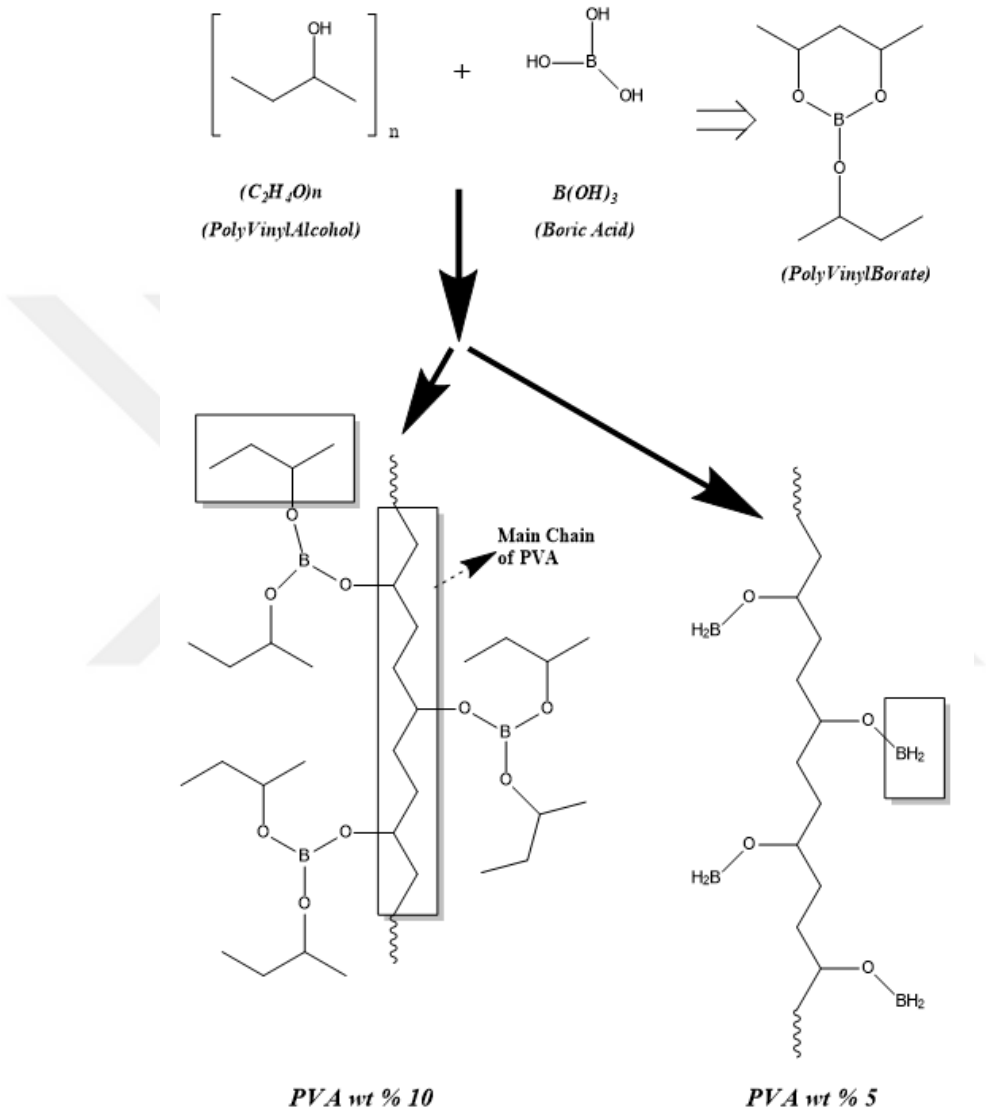
PVA solüsyonuna eklenen borik asidin etkisiyle oluşan nanofiber sayısının azalması, fiberleşebilme kabiliyetinin düştüğünü göstermektedir.



Şekil 3.4 PVA-borik asit başlangıç malzemeleriyle oluşturulan polivinil borat (PVB) nanofiberlerin SEM görüntüsü. Kompoziyonda ağırlıkça %10 PVA ve %1.25 borik asit bulunmakta olup nanofiberler 15kV potansiyel farkı kullanılarak üretilmiştir.

Saf su içerisindeki borik asit ve polivinil alkol molekülleri yapılarında bulunan OH bağlarından üzerinden Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen bağlanmayla esterleşerek jelleşir. Polimer solüsyonunda borik asit ve PVA'nın esterleşme sonucunda meydana gelen polimerik yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir. Solüsyonda PVA molekülü miktarı yüksek olduğunda (%10 PVA) meydana gelen yapı dallanmış ve düzlemsel bir zincir oluştururken, solüsyondaki PVA miktarı %5'e düşürüldüğünde daha çizgisel bir molekül yapı elde edilir. Bu sebeple, %5 PVA içeren polimer solüsyonunun fiberleşebilme kabiliyeti, çizgisel moleküler yapının teşvik edilmesi

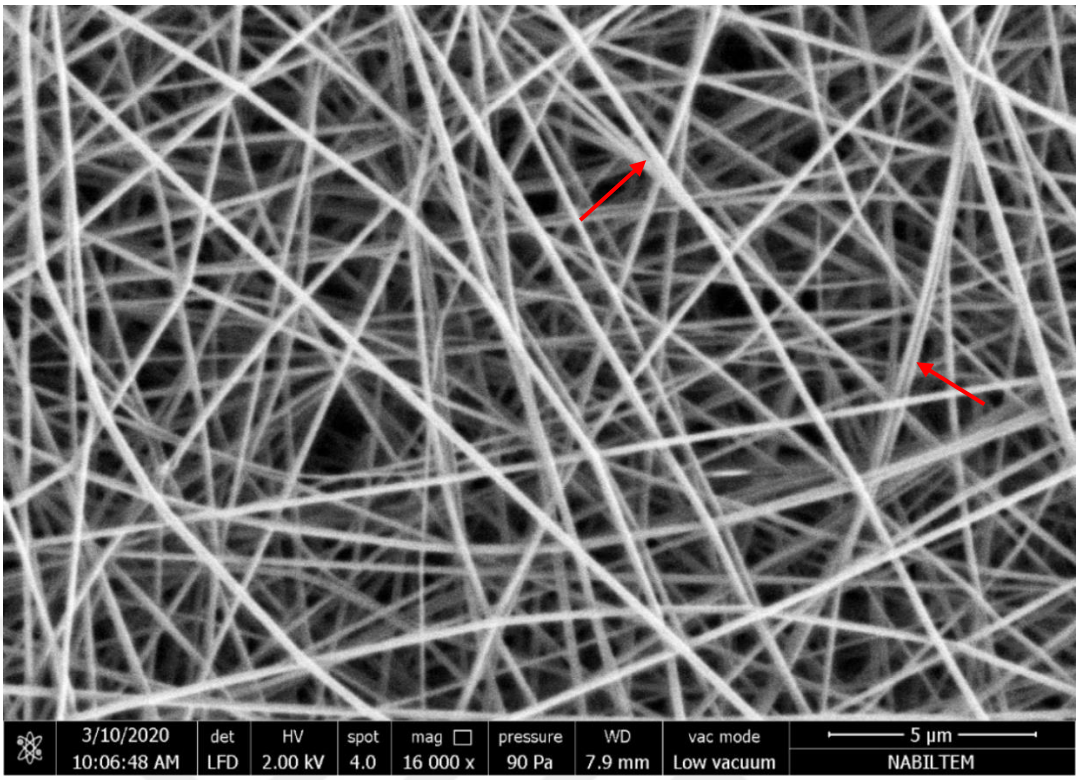
sebebiyle daha yüksektir. %10 PVA içeren solüsyonda oluşan dallanmış ve düzlemsel moleküler yapının akabilirliği düşük olduğundan fiberleşme kabiliyetini azaltır. Oluşan polivinil borat molekülünün dallanmış yapısı aynı zamanda şırınga ucunda tıkanmalara yol açar. Solüsyonun potansiyel farkı altında hedefe akabilen bölümünden elde edilen fiberler de Şekil 3.4'te görüldüğü gibi kalın ve az sayıdadır.



Şekil 3.5 PVA – borik asit wt%5 ve wt%10 PVA oran konsantrasyonunun moleküler farklılığı

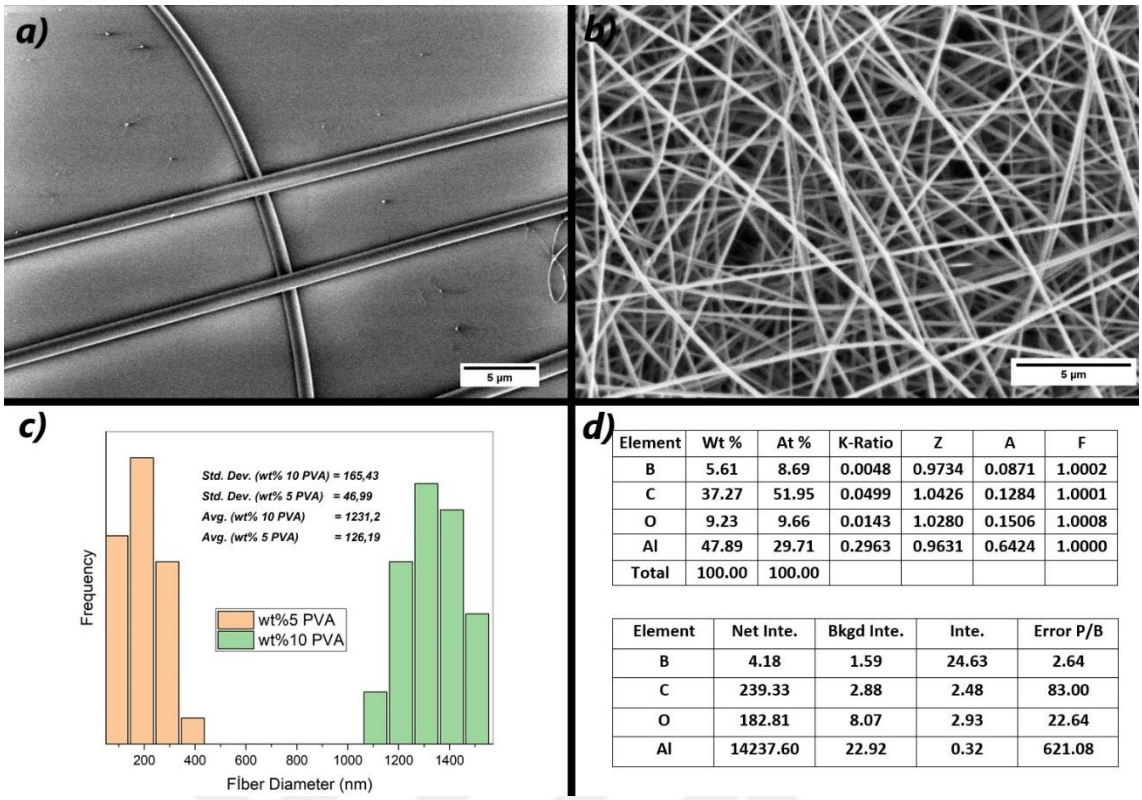
Polimer solüsyondaki PVA konsantrasyonunun %5'e düşürülmesiyle oluşan çizgisel yapılı polivinil borat solüsyonunun eğirilmesiyle elde edilen nanofiberlerin taramalı

elektron mikroskobunda alınan görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir. Hazırlanan polimer solüsyonunun fiberleşebilme kabiliyeti çok yüksektir. %10 PVA solüsyonuyla üretilen fiberlerle karşılaştırıldığında üretilen fiber sayısı ve kalitesi artırılmıştır. Elde edilen fiberler düzgün kesitli ve süreklidir, fiberler arasında çok az sayıda dallanma ve dolaşıklık (entanglement) mevcuttur. Elektro eğirme metodunda fiberlerde hata olarak tanımlanan boncuk oluşumu gözlenmemektedir. Literatürde saf PVA solüsyonlarından nanofiberlerin eğirilmesinde %10 PVA konsantrasyonu kullanımına yaygın olarak rastlanmaktadır. PVA polimer zincirine esterifikasyon reaksiyonuyla bağlanacak katkı molekülün var olmadığı durumlarda, solüsyondaki yüksek PVA içeriği nanofiber oluşumunda zincirin dallanmasına ve düzlemselleşmesine sebep olmaz. Borik asit gibi saf su içerisinde PVA yapısıyla moleküler tabanda reaksiyona girerek B-O-C bağlarını içeren kompleks ve ağır polimer zincirlerini oluşturan katkıların varlığı, fiberleşebilme eğilimini düşürdüğünden solüsyondaki PVA konsantrasyonunun %10'dan %5'e düşürülmesi gerekmiştir.



Şekil 3.6 PVA-borik asit solüsyonuyla eğirilen polivinil borat nanofiberlerin SEM görüntüsü (wt%5 PVA, 15kV potansiyel voltaj)

Şekil 3.7 (a) ve (b) CN1 kompozisyonunda üretilen nanofiberlerin PVA içeriğine göre eğirilen nanofiberlerin mikroyapısal ve fiber boyut dağılımı karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 3.7 (a)'da %10 PVA ile %1 borik asitten oluşan solüsyonun eğirilmesiyle oluşan fiberler verilmiştir. Şekiller 3.7 (a ve c)'da görüldüğü üzere yüksek PVA içerikli solüsyonda sınırlı sayıda ve ortalama fiber çapı 1,2 µm olan fiber numune elde edilmiştir. PVA konsantrasyonunun %5'e düşürülmesi sonunda elde edilen nanofiberlerin ortalama çapı ise 126 nm'dir. Şekil 3.7 (c) ve (d)'de ise CN1 kompozisyonun taramalı elektron mikroskobunda alınan EDX verilerine göre kimyasal analizi verilmiştir. Fiberler eğirme işlemi sırasında alüminyum folyo üzerinde toplandığından ve mikroskobik analiz sırasında iletkenliğin sağlanması için folyo tutulduğundan EDX analizinde yüksek oranda (%47,89) alüminyum içeriği bulunmuştur. Fiber yapısında bulunan bor, karbon ve oksijen atomlarının miktarları da sırasıyla, %5,61, 37,27 ve 9,23 olarak ölçülmüştür. EDX analizi sonuçları borik asidin başarılı bir şekilde polivinil alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda fiber formuna katkılanabildiğini göstermektedir.



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B	5.61	8.69	0.0048	0.9734	0.0871	1.0002
C	37.27	51.95	0.0499	1.0426	0.1284	1.0001
O	9.23	9.66	0.0143	1.0280	0.1506	1.0008
Al	47.89	29.71	0.2963	0.9631	0.6424	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte.	Error P/B
B	4.18	1.59	24.63	2.64
C	239.33	2.88	2.48	83.00
O	182.81	8.07	2.93	22.64
Al	14237.60	22.92	0.32	621.08

Şekil 3.7 CN1 kompozisyonunun SEM görüntüsü; a) %10 PVA katkılı, b) %5 PVA katkılı fiberler c) CN1 kompozisyonunda fiberlerin farklı PVA içeriğine bağlı olarak çap dağılımları, d) Fiberlerin EDX analiz sonuçları

Gerçekleştirilen kompozisyon optimizasyonu sonrasında oluşturulan polivinil borat solüsyonlarının elektro eğirme çalışmalarında sonrasında ayrıca uygulanan hedef ile şırınga ucu (kaynak) arasında potansiyel farkı (voltaj), hedef ile şırınga ucu (kaynak) arası mesafe ve polimer solüsyona eklenen borik asit miktarı gibi solüsyona ve üretim prosesine ait farklı parametrelerin fiber oluşumuna ve fiber kalitesine etkisi incelenmiştir.

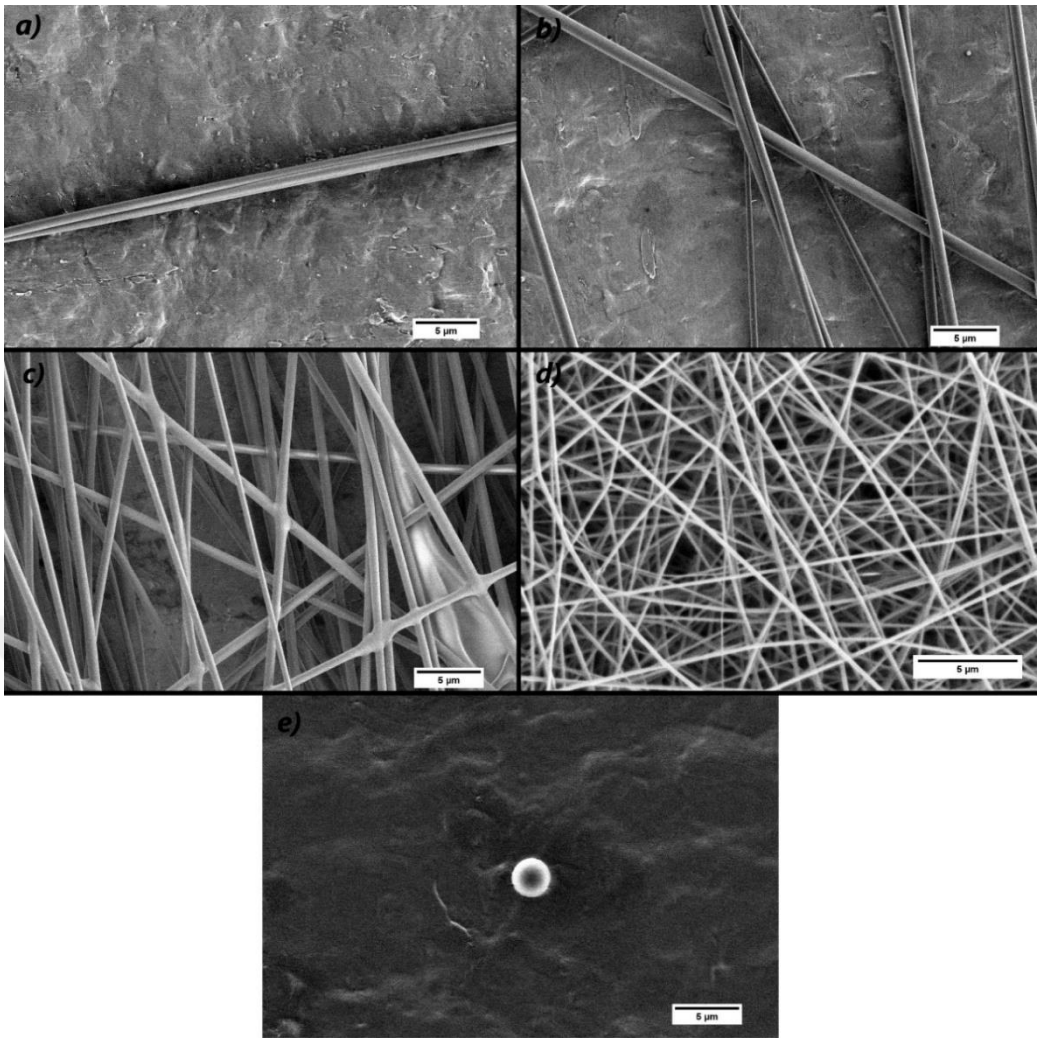
3.1.1 %5 PVA İçeren Polivinil Borat Solüsyonlarının Eğirilmesinde Solüsyon ve Elektro Eğirme Proses Parametrelerinin Fiberleşebilme Kabiliyetine Etkileri;

3.1.1.1 Hedef ile Kaynak Arasında Uygulanan Potansiyel Farkının (Voltaj) Fiber Oluşumuna Etkisi;

Elektro Eğirme sistemlerinde en önemli parametrelerden birisi uygulanan potansiyel voltaj miktarıdır. Potansiyel voltajın artışı ve azalışı üzerine polimerik nanofiberlerin kalitesini, yoğunluğunu ve kalınlığını inceleyen birçok çalışma

bulunmaktadır [45], [49], [61]. Tüm bu çalışmalarda düşük voltajlarda fiberlerin kalın ve fiber yoğunluğunun düşük oluştuğu, çok yüksek voltajlarda ise Taylor konisi oluşmadan damlanın hedefe hareketlendiği görülmektedir. Tüm bu çalışmalar göz önüne alındığında optimum bir voltaj aralığının zorunluluğu ortaya konulmaktadır. Bu projede gerçekleştirilen eğirme çalışmalarında tüm kompozisyonlar için öncelikle optimum voltaj aralığı belirlenerek elektro eğirme işlemlerine devam edilmiştir.

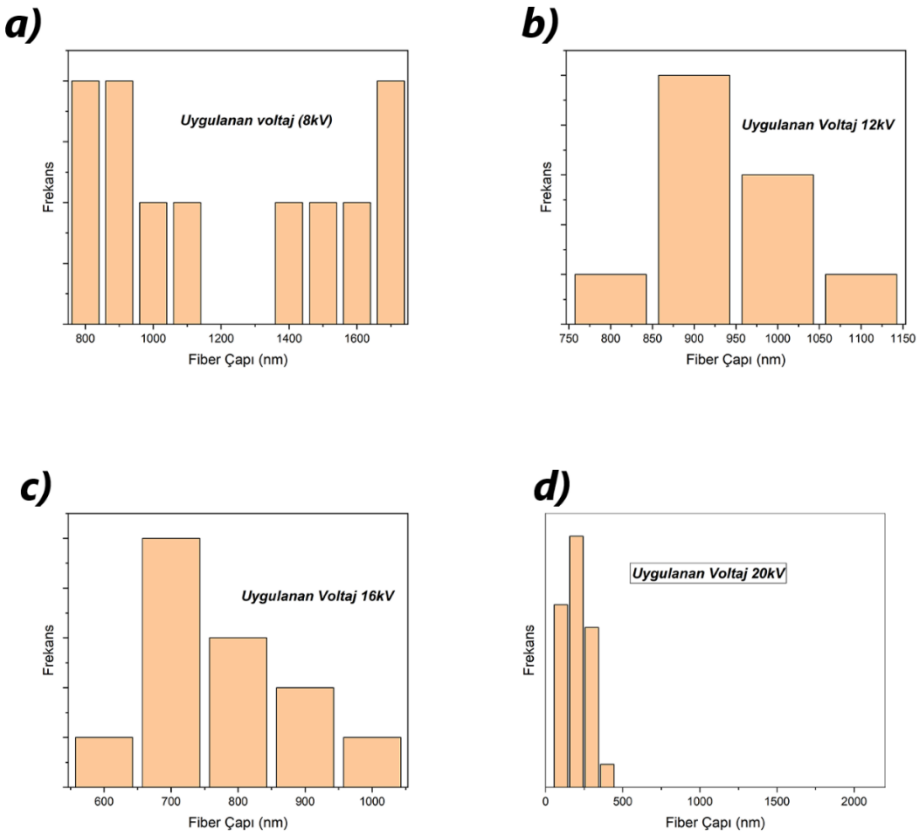
Şekil 3.8'de CN1 kompozisyonunun polivinil borat solüsyonlarının 8 ila 20 kV potansiyel farkı altında eğirme sonrasında elde edilen yapılar verilmiştir. Sonuçlar düşük uygulama voltajlarında (8 kV) sayıca sınırlı ve kalın fiberlerin elde edildiğini göstermektedir (Şekil 3.8 (a)]. Düşük voltajlarda Taylor konisi oluşmakla birlikte solüsyonun tamamımın fiber formunda hedefe taşınabilmesine yetecek kadar güçlü bir elektrik alanın uygulanamadığını ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmalarda 8 kV 'den daha düşük voltajlarda Taylor konisinin oluşmadığı ve şırınga ucundaki damlanın yer çekimi etkisiyle zemine damladığı gözlenmiştir. Şekil 3.8 (b)'de uygulanan potansiyel farkının 12 kV'a çıkıldığında daha fazla sayıda fiberin oluştuğunu aynı zamanda fiber çapının küçüldüğünü göstermektedir. Fiber sayısının artışına bağlı olarak fiber kaplama alanı yoğunluğunun da arttığı görülmüştür.



Şekil 3.8 Farklı voltaj değerlerinde oluşan nanofiber morfolojilerinin SEM görüntüleri (a=8kV, b=12kV, c=16kV, d=20kV, e=24kV)

Uygulanan potansiyel farkındaki artışa bağlı olarak hazırlanan solüsyonun daha fazla miktarı fiber formunda hedefe taşınmıştır. 16 kV'lik voltaj uygulandığında fiber sayısı ve fiber kaplama yoğunluğunda gözle görülür şekilde iyileştiği görülmektedir (Şekil 3.8 (c)). Polivinil borat esaslı nanofiberlerin eğirilmesinde optimum potansiyel farkının 20 kV olduğu Şekil 3.8 (d)'den net olarak gözlenebilmektedir. Sürekli ve minimum miktarda dallanma ve dolaşıklığa sahip, boncuk oluşumu içermeyen fiberlerden oluşan bu numunenin yüksek fiberleşme eğilimi gösterdiği mikroyapılardan net olarak görülebilmektedir. Fiberler küçük çapları ve yüksek sayıları sebebiyle alanın üzerini çok yoğun bir şekilde kaplamıştır. Yapılan çalışmalar uygulanan potansiyel farkının 20 kV üzerine çıkartıldığında fiberleşmenin yine bozulduğunu göstermektedir Şekil 3.8 (e)'de 24 kV' potansiyel

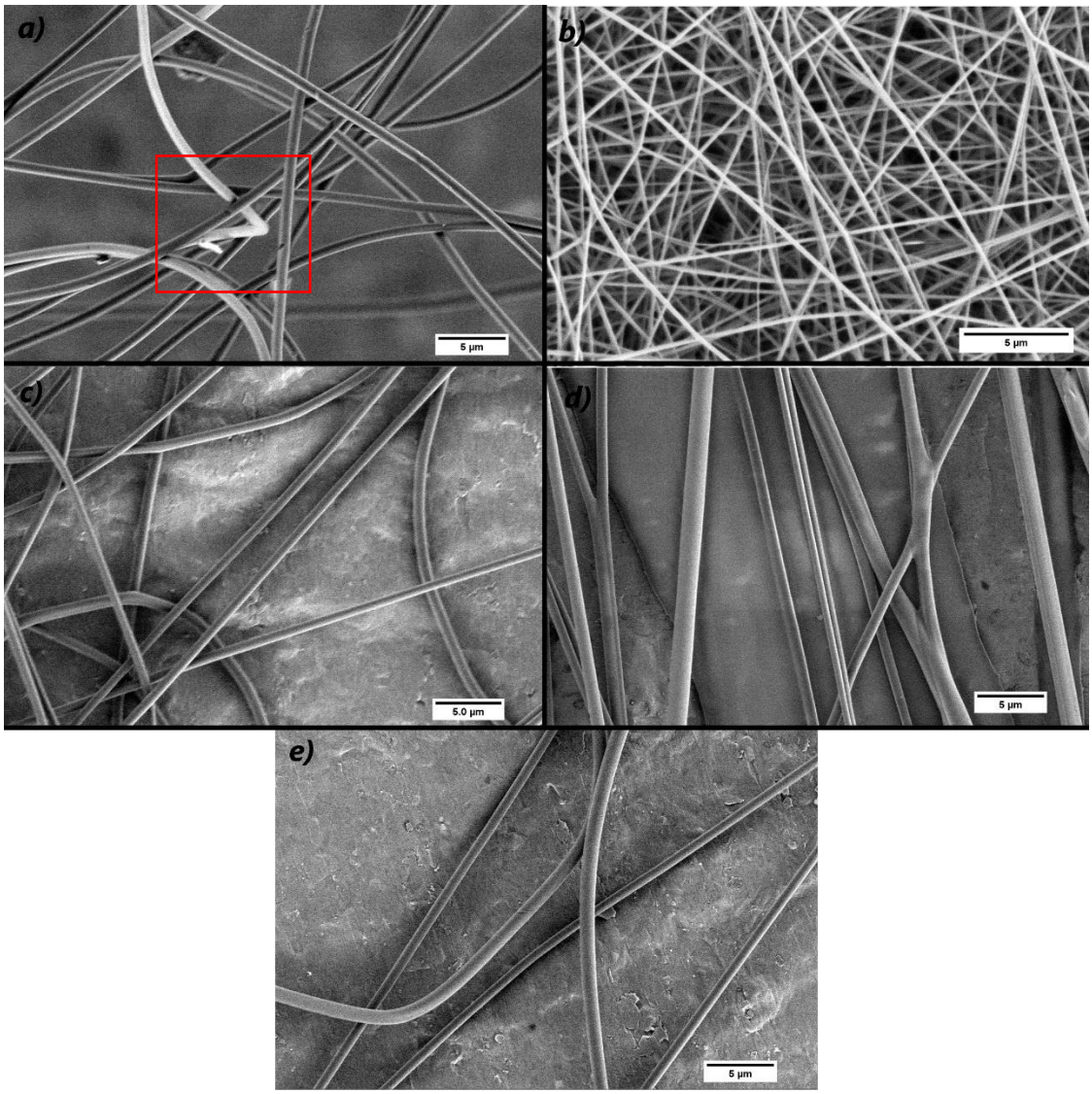
farkı uygulandığında, yüksek voltaj sebebiyle solüsyondan Taylor konisinin oluşumuna izin vermeden şırınga ucundaki damlanın hedefe taşındığı gözlenmiştir. Bu bağlamda çok yüksek uygulama voltajları fiber oluşumunu engelleyerek parçacık oluşumunu teşvik etmektedir.



Şekil 3.9 Farklı voltaj değerlerinde oluşan nanofiber boyut analizleri (a=8kV, b=12kV, c=16kV, d=20kV)

CN1 kompozisyonuna farklı voltajlar uyguladığımızda fiber morfolojisinin değişimi Şekil 3.9'da verilmiştir. Fiber morfolojisi değişimi ile fiber kalınlıkları Şekil 3.9'da verildiği gibi voltaj miktarı arttıkça azalmıştır. Voltaj artışı fiber kalınlığında azalmaya neden olmuştur. 24 kV gibi yüksek voltaj değerlerinde yapılan eğirme işlemlerinde ise fiberin hedefe ulaşamadan aşırı yüklenme nedeniyle farklı yönlere dağıldığı anlaşılmıştır.

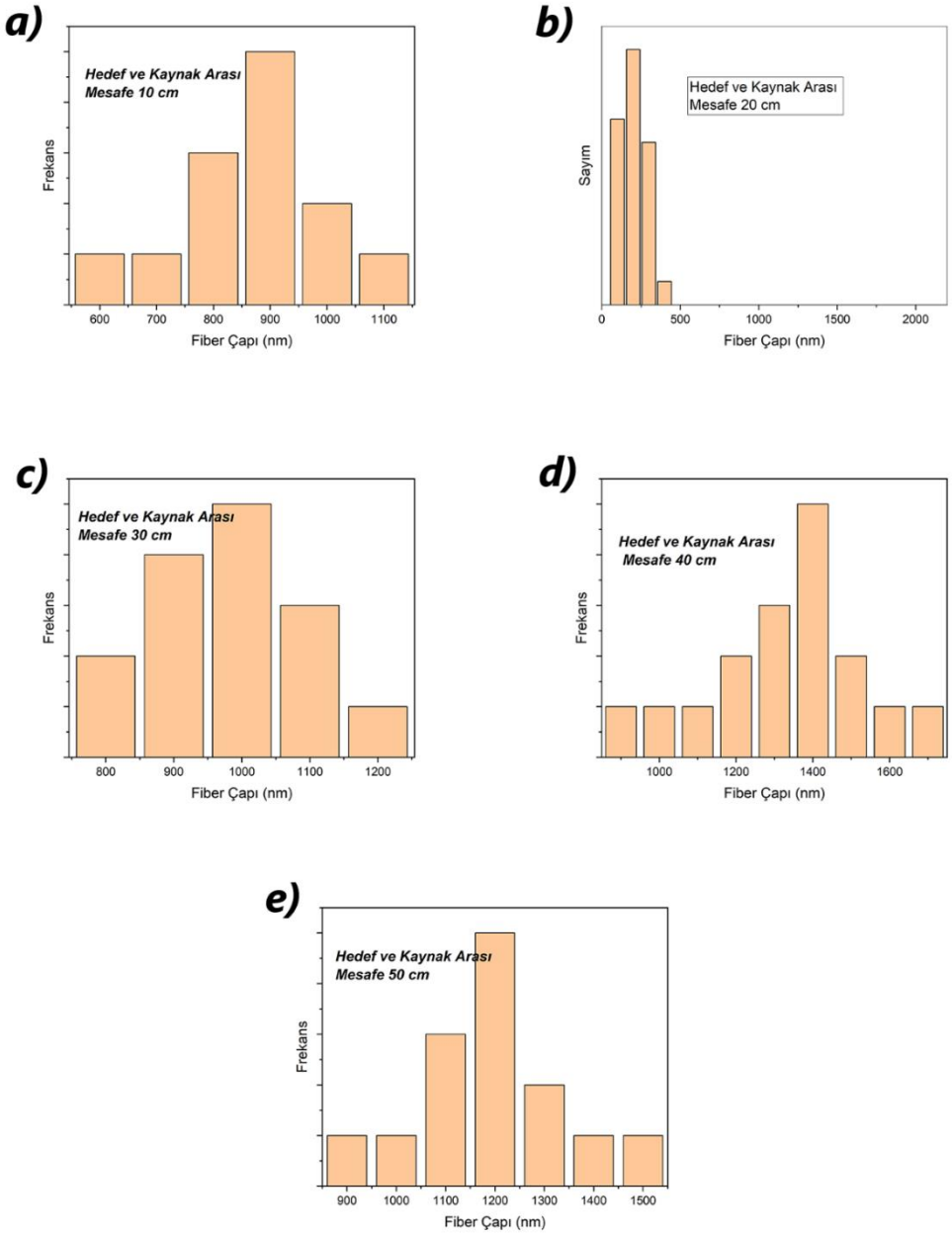
3.1.1.2 Kaynak ve Hedef Arası Mesafenin Fiber Oluşumuna Etkisi;



Şekil 3.10 Farklı kaynak-hedef arası mesafe değerlerinde oluşan nanofiber morfolojilerinin SEM görüntüleri (a=10cm, b=30cm, c=40cm, d=50cm)

Kaynak ve hedef arası mesafe, uygulanan potansiyel farkı kadar doğrudan fiber oluşumunu etkilemede fiber kalitesine etkisi bilinmektedir. Eğirme prosesinin optimizasyonu çalışmaları çerçevesinde sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 cm hedef ve kaynak arası mesafe değiştirilerek oluşan fiber kalitesi ve fiberleşme kabiliyeti gözlenmiştir. Buna göre elde edilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10 (a)'da kaynak ile hedef arasındaki mesafe çok düşük olduğunda fiber yapıda ani bükülmeler sebebiyle keskin köşeler gözlenmiştir. Şekil 3.10 (b) verilen SEM mikroyapısı, elektro eğirme işleminde optimum mesafenin 20

cm olduğunu göstermektedir. 20 cm'lik kaynak- hedef mesafesinde, çok sayıda ve ince fiberin sürekli ve hatasız olarak oluştuğunu gözlenebilir. Oluşan fiber sayısı çok yüksek olduğundan çapları küçüktür ve yüksek fiberleşme eğilimi sayesinde yüzeyde yoğun bir kaplama gözlenmiştir.



Şekil 3.11 Farklı hedef ve kaynak arası mesafe değerlerinde oluşan nanofiber boyut analizleri (a)10cm, b)20cm, c)30cm, d)40cm, e)50cm)

Mesafenin 30 ve 40 cm'ye çıkartılması durumunda fiberleşmenin devam ettiği ancak oluşan fiber sayısının azaldığı ve fiber çaplarının kalınlaştığı görülebilir. Sonuç olarak fiberleşme kabiliyetinde oluşan düşüşe bağlı olarak fiber kaplama yoğunluğunda azalma gözlenmiştir (Şekiller 3.10 c-e). Sonuçlar, mesafe artıkça Taylor konisinde oluşan fiberlerin hedefe ulaşabilmesi için yeterli elektrik alan gücün sağlanamadığını göstermektedir. Üretilen fiberler hedefe ulaşmakta güçlük çektiğinden hedefte gözlenen fiber kaplama yoğunluğu azalmaktadır.

Kaynak ve hedef birbirine çok yakın olduğundan dolayı fiber yapıda ani bükülmeler görülmesi kaçınılmazdır. 30 ve 40 cm gibi optimum değere yakın mesafelerde ise fiber kalitesi gözle görülür şekilde artış gösterse de 20 cm'lik optimum değerden uzaklaşma nedeniyle istenilen fiber yoğunluğu sağlanamamıştır. Bu durumun asıl sebebi tüm fiberlerin ulaşabilmesi için yeterli gücün uygulanmaması olmuştur. Son olarak 50 cm'lik mesafe de fiber oluşumu incelendiğinde ise artık fiberlerin hedefe ulaşmakta güçlük çektiği açıkça görülmektedir.

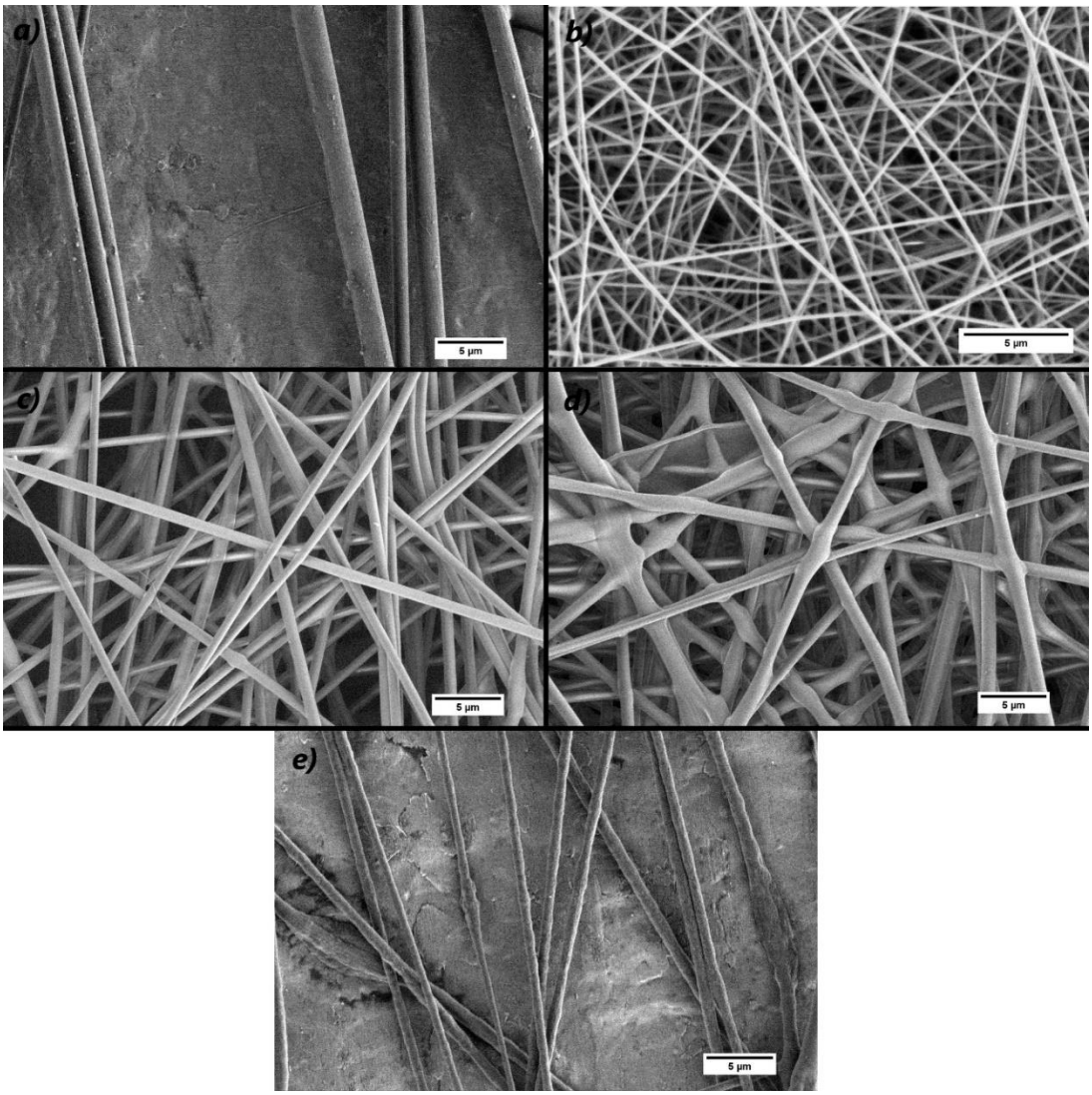
Şekil 3.11'de hedef ve kaynak arasındaki mesafe değişimine göre fiber boyut değişim sonuçları verilmiştir. 10 cm'lik mesafe ile 20 cm'lik mesafe karşılaştırıldığında bükülme karasızlığına uğrayıp uzamaya fırsat bulamadığı için fiberin 20 cm'lik mesafeye göre daha kalın fiberler içermesi normaldir. 30 cm, 40 cm ve 50 cm'lik mesafelerde ise uygulanan voltajın etkisi mesafe ile birlikte azaldığı için fiberlerin gerilme ile uzaması için yeterli enerji sağlayamaz duruma gelmiştir.

3.1.1.3 Borik Asit Katkı Etkisi;

Borik asit suda çözünürlüğü yüksek bir asit olduğundan PVA'nın nötron kalkanlanma özelliğinin desteklenmesi amacıyla tercih edilmiştir. Borik asit moleküler yapısının Polivinil alkol yapısıyla esterleşmesiyle polivinil borat polimerinin oluşumu Bölüm 3.1'de detaylı olarak verilmiştir. Kompozisyondaki borik asit konsantrasyonunun artışıyla polivinil borat nanofiber oluşumuna etkileri bu bölümde incelenecektir. Tüm kompozisyonlarda polivinil alkol konsantrasyonları %5 olarak sabit tutulmuştur.

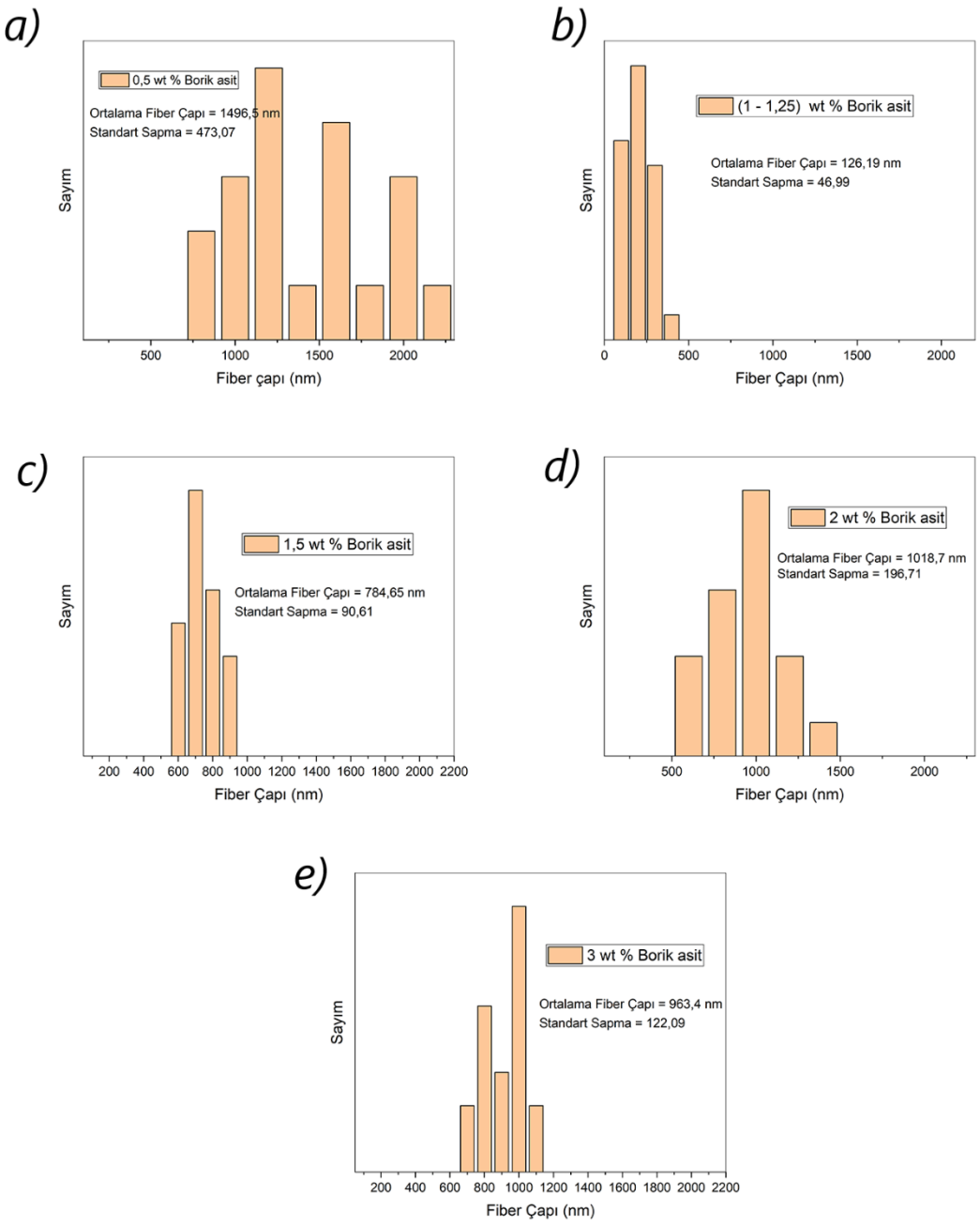
Şekil 3.12'da sırasıyla ağırlıkça 0,50 – 1 – 1,50 – 2 – 3% borik asit (BA) katkısı yapılan nanofiber yapıların SEM mikroyapıları gösterilmiştir. Öncelikle Şekil 3.12 (a)'da

görülebileceği gibi ağırlıkça %0.5 borik asit katkısında polimer solüsyonun fiberleşme kabiliyeti ve veriminin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.12 Borik asit katkı miktarının değişiminin fiber morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) %0,5 BA, b) %1 BA, c)%1,5 BA, d) %2 BA, e)%3 BA))

Eğirme işlemi sonrasında sınırlı sayıda, kalın ve ince fiberlerin birlikte yer aldığı, düşük fiber kaplam oranına sahip bir fiber numune elde edilmiştir. %0,5 borik asit katkısıyla elde edilen fiberlerin çap dağılımları Şekil 3.12 (a)'da verilmiştir. Buna göre ortalama fiber kalınlığı 1,4 µm olarak hesaplanmıştır. Düşük fiberleşme kabiliyetinin; solüsyonda bulunan borik asit ve polivinil borat miktarlarının fiber oluşumunu sağlayacak derecede polimerizasyonu sağlayamamasıdır.



Şekil 3.13 Polivinil borat fiberlerde borik asit katkısına bağlı olarak fiber kalınlıklarının değişimi

Kompozisyona yapılan borik asit miktarı % 1 ila %1,5' e çıkartıldığında solüsyonda mevcut olan borik asit ve polivinil alkol molekülerinin esterleşerek yoğunlaştığını buna bağlı olarak daha fazla sayıda polivinil borat nanofiberinin oluştuğunu söylenebilir. Ayrıca, fiber kalitesi ve fiber kaplama yoğunluğu da belirgin bir oranda artmıştır. SEM mikroyapılarının fiber çap dağılımı incelendiğinde; %1 borik asit

katkılı polivinil borat fiberlerin ortalama çapı 126 nm iken %1,5 borik asit katkısında 856 nm'ye arttığı gözlenmiştir. (Şekil 3.12 (b-c) ve Şekil 3.13 (b-c)) Buna göre polivinil borat nanofiberlerin oluşumunda optimum borik asit katkısının %1 olduğu söylenebilir. Fakat viskozite değerinin 1,7 Poise değerine kadar artması nedeniyle fiber kalınlıklarında artış görülmektedir. Borik asit miktarının daha fazla artırılmasıyla birlikte oluşan fiberlerin kalınlığında gözle görülür oranda artış gözlenmiştir. Şekiller 3.12 (d-e) ve 3.13 (d-e) borik asit katkısının %2 ve 3 olarak kullanımıyla oluşan fiberler ve fiber çap dağılımları verilmiştir. Fiber çaplarının %2 ve 3 katkıya bağlı olarak ortalama 1 μm civarında olduğu görülebilir.

Borik asit katkısının PVA nanofiberlerin üzerine en önemli etkisi solüsyonda artan polimerleşme reaksiyonuna bağlı olarak viskozitede gözlenen artıştır. Tablo 3.2'de solüsyona eklenen borik asit miktarına bağlı olarak ölçülen viskozite değerleri ve solüsyonun eğirilmesiyle oluşan polivinil borat fiberlerin ortalama çapları verilmiştir.

Tablo 3.2 Borik asit katkısının solüsyon viskozitesine ve fiber ortalama çapına olan etkisi

Kompozisyon	**Vizkozite**	**Ortalama Fiber Çapı (nm)**
Saf su+ %5 PVA-%0,5 borik asit	1,3002	1496,5
Saf su+ %5 PVA-%1,0 borik asit	1,4863	126,2
Saf su+ %5 PVA-%1,5 borik asit	1,6859	784,65
Saf su+ %5 PVA-%2,0 borik asit	1,7771	1018,7

Sonuçlar fiber oluşumunun desteklenmesi için optimum solüsyon viskozitesinin 1,5 poise değerlerinde olduğunu göstermektedir. Optimum solüsyon viskozitesi sağlandığında elde edilen polivinil borat fiberlerin çapı en düşük değer olan 126 nm olarak ölçülmüştür. 1,5 poise'in altındaki viskozite değerlerinde sınırlı sayıda ve kalın fiberler oluşurken, viskozitenin 1,5 poise'in üzerine çıkmasının fiberlerde kalınlaşmaya neden olduğu görülmektedir. Tablo 3.2'den de görüleceği gibi viskozitenin yaklaşık 1,5 poise'den 1,7'ye değerlere yükselmesiyle ortalama fiber çapı 6 kat artarak 785 nm'ye ulaşmıştır. Son olarak viskozitenin yaklaşık olarak 1,8 poise çıkmasıyla fiber çapı 8 kat artarak 1 μm'ye çıkmıştır.

Vizkozite ölçümü ve elektro eğirme çalışmaları sonucunda, polivinil borat fiberlerin üretiminde kullanılacak ideal borik asit %1 olarak bulunmuştur. İdeal katkı miktarının daha da artırılması oluşan yüksek esterifikasyon sonucunda artan yüksek viskozite nedeniyle fiber çaplarının yaklaşık olarak 1 μm'ye çıkmasına neden olmuştur.

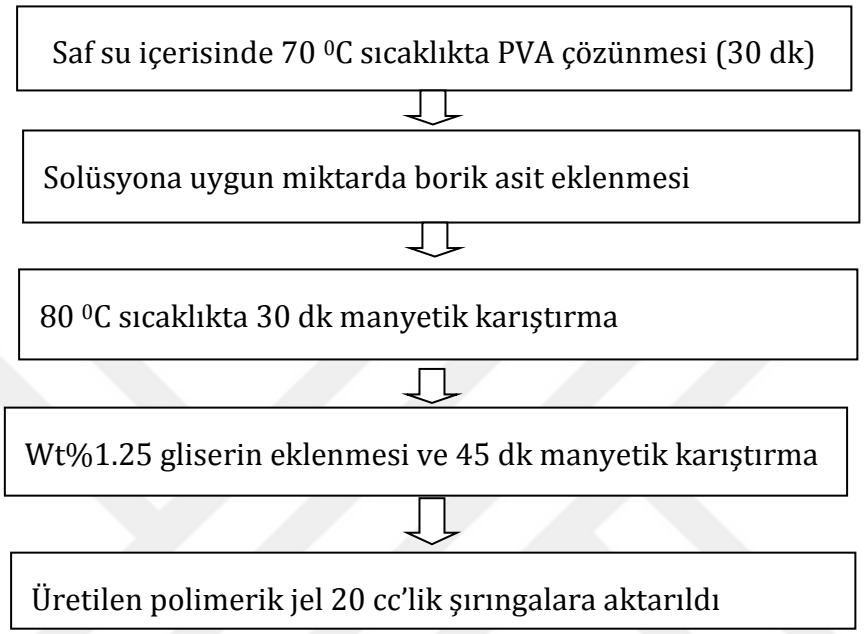
3.1.2 Polivinil Borat Nanofiberlerin Öncü Solüsyonuna Gliserin Ve NaCl Katkılandırılmasının Nanofiber Morfolojisi Üzerindeki Etkileri

Polivinil borat nanofiberlerin optimizasyonu çalışmalarında ayrıca solüsyona yapılacak gliserin ($C_3H_8O_3$) [53], [100], [101] ve sodyum klorür (NaCl) [102] –[104] katkısının etkileri de incelenmiştir. Elektro eğirme ile nanofiberlerin üretiminde gliserin katkısı; polar çözücü olması, su ve alkolle yüksek miktarlarda karışabilmesi ve yüksek kaynama noktası nedeniyle katkı malzemesi ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Genel olarak gliserin viskozite ve yoğunluk değerlerini arttırırken iletkenliği düşürmektedir. Fakat solüsyon içinde dağılmış halde bulunan PVB veya PVA polimerik zincirlerinin birbirine yapışmasını sağlayarak daha kalın fiberlerin oluşumuna yol açmıştır. NaCl ise viskozite ve yoğunluk değerlerinde az miktarda düşüşe sebep olurken solüsyon iletkenliğini ciddi oranda arttırmaktadır. Fakat çözünmeyen NaCl parçacıklarının fiber yapı üzerinde görülmesi bir olumsuzluk olarak görülebilir. Çalışmada gliserin katkılı polivinil borat solüsyonlari CN1-A olarak kodlanırken, sodyum klorür katkılı polivinil borat solüsyonlari CN1-B kısaltması ile kodlanmıştır. Çalışmaların tümünde gliserin katkısı ağırlıkça %1,25 olup, sodyum klorür katkısı ağırlıkça %0,5 olarak solüsyonlari ilave edilmiştir. Bu değerlerin altında ve üstünde yapılan denemeler de fiber oluşumu gerçekleşmemiştir. Gliserin ve sodyum klorür katkılı solüsyonların eğrilmesinde PVA- borik asit kompozisyonlu solüsyonlara uygulanan 20 kV potansiyel farkı ile 0,03 ml/dk'lik besleme hızı kullanılmıştır.

3.1.3 CN1-A Kodlu (Saf Su + PVA + H_3BO_3 +Gliserin) Kompozisyonu Elektro Eğirme Sonuçları

CN1 kompozisyonuna ağırlıkça %1,25 gliserin katkısı ile üretilen CN1-A kompozisyonunun fiberleşebilme kabiliyeti çalışmaları bu bölümde detaylandırılmıştır. Gliserinin polimerik zincirde bulunan -OH bağlarının miktarını

artırarak esterifikasyonu olumlu yönde etkileyeceği ve buna bağlı olarak fiberleşme kabiliyetini artıracağı öngörülmüştür. Ön denemelerde gliserin katkısı kompozisyonda ağırlıkça %0,1 ila 5 aralığında çalışılmıştır. Solüsyonun oluşturulması aşamasında ağırlıkça %1'e kadar gliserin ilavesinin orijinal solüsyonun yoğunluk ve viskozitesinde gözle görülebilir farklar oluşturmamıştır.



Şekil 3.14 CN1-A kodlu (saf su + PVA + H_3BO_3 +gliserin) kompozisyonun üretim akış şeması

Gliserin miktarının %2 ve üzerine çıkartılmasında oluşan solüsyon aşırı vizkos hale geldiğinden fiber üretiminde kullanılamamıştır. Buna göre gliserin katkısı optimizasyon sonrasında ağırlıkça %1,25 olarak belirlenmiştir. Polivinil borat solüsyonuna gliserin ilavesinde izlenen proses aşamaları Şekil 3.14'te özetlenmiştir.

Tablo 3.3 CN1 kodlu (Saf su + PVA + H_3BO_3) kompozisyonunun gliserin ve NaCl katkılarıyla elektro eğirme parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin değişimi

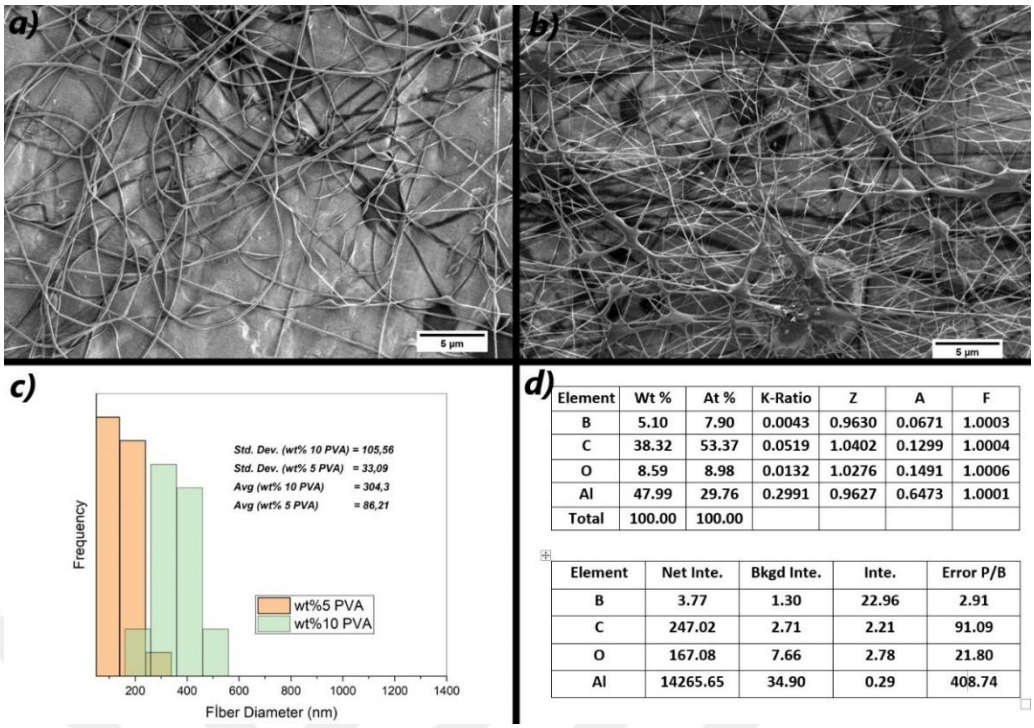
	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Potansiyel Voltaj(kV)	Besleme hızı (ml/min)	İletkenlik mS/cm
CN1	Saf Su + PVA + H_3BO_3	PVA=5 H_3BO_3= (1- 1.25)	20	0,03	1.44
CN1-A	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin	PVA=5 H_3BO_3= (1- 1.25) Gliserin=1.25	20	0,03	0.53
CN1-B	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + NaCl	PVA=5 H_3BO_3= (1- 1.25) NaCl=0.5	20	0,03	9.83
CN1-C	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl	PVA=5 H_3BO_3= (1- 1.25) Gliserin=1.25 NaCl=0.5	20	0,03	7.02

CN1 kompozisyonuna gliserin katkısıyla ile viskozitenin arttırılmasıyla fiberleşme kabiliyetinin gelişerek fiber çaplarında incelme gerçekleşmesi gerçekleşmesi öngörülmüştür. Tablo 3.3'te gliserin katkısı içeren polimer solüsyonların ölçülen iletkenlik değerleri görülmektedir. Ölçüm sonuçları ağırlıkça %1,25 oranında gliserin ilavesinin polivinil borat solüsyonun iletkenlik değerlerinde 3 kat düşmeye

sebep olmuştur. Bununla birlikte gliserin ilavesinin solüsyonun viskozitesinde yarattığı etkinin çok sınırlı olduğu gözlenmiştir. Tablo 3.4'te görüleceği gibi ağırlıkça %1,25 gliserin ilavesi viskoziteyi 1,4863 poise'den 1,4991 poise'e çıkartmıştır. Sonuçlar solüsyonun fiberleşebilme kabiliyetine bakılarak viskozite optimizasyonunun yapılabildiğini göstermektedir.

Tablo 3.4 CN kompozisyonlarının viskozite ölçümleri

Kod	Viskozite (Poise)
CN1	1,4863
CN1-A	1,4991
CN1-B	1,4452
CN2	1,2673
CN2-A	1,0025
CN2-B	1,2255



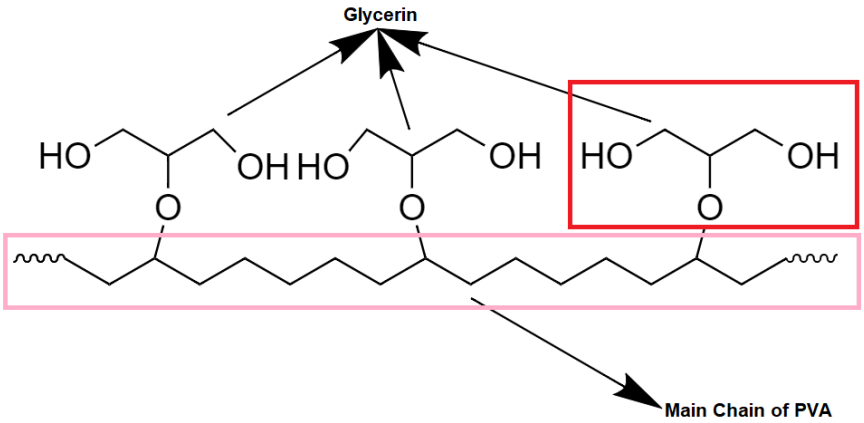
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B	5.10	7.90	0.0043	0.9630	0.0671	1.0003
C	38.32	53.37	0.0519	1.0402	0.1299	1.0004
O	8.59	8.98	0.0132	1.0276	0.1491	1.0006
Al	47.99	29.76	0.2991	0.9627	0.6473	1.0001
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte.	Error P/B
B	3.77	1.30	22.96	2.91
C	247.02	2.71	2.21	91.09
O	167.08	7.66	2.78	21.80
Al	14265.65	34.90	0.29	408.74

Şekil 3.15 a ve b=CN1-A kompozisyonunun SEM görüntüleri, c=Fiber kalınlıklarının değişimi, d=EDX analiz sonuçları

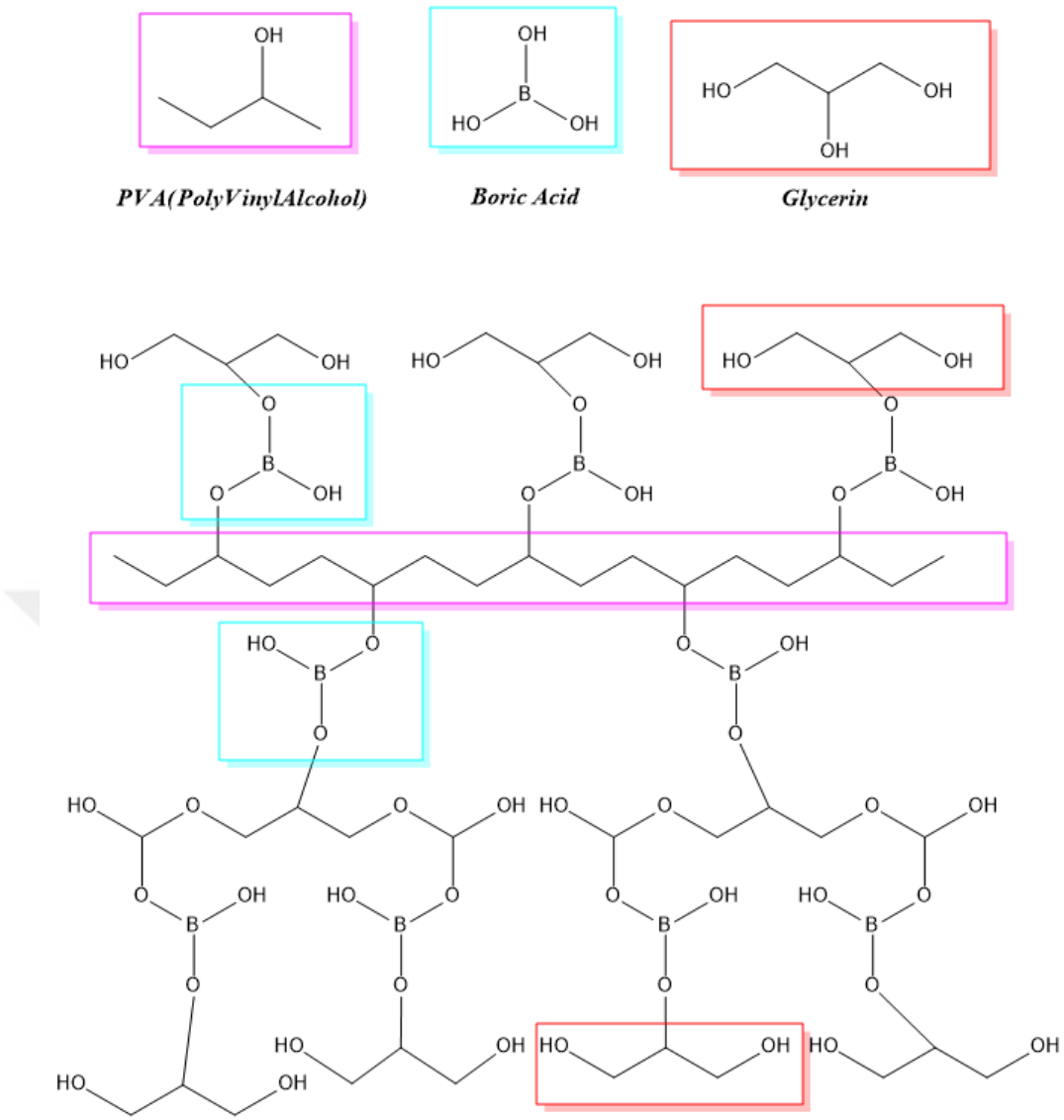
Şekil 3.15 (a)'da %10 PVA içeren %1,25 borik asit ve %1,25 gliserin katkılı polimer solüsyonunun eğirme işlemi sonrasında elde edilen nanofiberler gösterilmiştir. Gliserinin yapıya eklenmesiyle nanofiberlerin kıvrımlı halde hedefe atıldıkları net olarak görülmektedir. Yine oluşan fiberlerin sayısı sınırlı olduğundan fiber kaplama oranı oldukça düşüktür. Gliserin katkısı ile solüsyonun stabilitesi ve akışkanlığının arttığı ve buna bağlı olarak kıvrımlı fiberlerin oluştuğu söylenebilir. Nanofiberlerin morfolojisi gliserin katkısı ile polimer solüsyonun temel malzeme özelliklerinde değişimler meydana geldiği açıktır. Şekil 3.16'te polivinil alkol polimer molekülü üzerinde gliserinin -OH bağları yardımıyla olası yerleşim pozisyonları gösterilmektedir. Nanofiberler üzerinde belirli aralıklarda kalınlaşan ve belirli araklılarda incelen bölümler bulunmaktadır. Fiberin kalınlaştığı bölgelerin mevcudiyeti Şekil 3.17'te açıklanmaya çalışılmıştır. CN1-A kompozisyonunda gliserinin yanı sıra borik asit molekülleri de bulunmaktadır. Bu sebeple her ikisi de –OH uçlarına sahip olan gliserin ve borik asit moleküllerinin rastlantısal şekilde polivinil alkol ana zinciri üzerinde yerleşeceği kabul edilebilir. Şekil 3.17'te şematik çizimle gösterildiği gibi hem borik asit hem de gliserin moleküllerinin polivinil alkol

molekülünün üzerinde yer yer kalın bir kılıf oluşturacak şekilde yerleşiminin fiber çapında bölgesel olarak artışa sebep olacağı , fiberin daha ince bölümlerinde ise gliserinin bağlanmadığı kesitler olduğu söylenebilir.



Şekil 3.16 Gliserin ve PVA moleküler düzeyde etkileşimi

Gliserinin yoğun yapısı solüsyonun viskozitesinde belirgin bir artış sağlamamasına karşın iletkenlik değerlerinin yaklaşık 3 kat azalmasına sebep olmuştur. (Tablo 3.4) Eğirme sonucunda elde edilen nanofiberlerin mikroyapılarını ImageJ programı yardımı ile yapılan ölçümleri sonucunda %10 ve %5 PVA katkısına göre ortalama fiber çapı sırasıyla 105,6 ve 33 nm olarak ölçülmüştür. Optimize edilmiş CN1 kompozisyonundan elde edilen en ince fiber çapı ortalama 126 nm iken gliserinin eklenmesiyle ortalama fiber boyutu 33 nm'ye kadar düşürülebilmiştir (Şekiller 3.13 (b) ve 3.15 (c)). Bununla birlikte, nanofiber kalitesinde gözlenen kesit farklılıkları fiberlerin belirli bölgelerde topaklanmasına sebep olmaktadır. Sonuçlar gliserin ilavesinin fiberin morfolojisinde polimer zincirinde oluşan farklılaşmalara bağlı olarak değişme meydana geldiğini göstermektedir. Yine gliserin dielektrik özelliği sebebiyle solüsyonun iletkenliğinde meydana gelen üç kat azalmanın da fiber kalitesinde düşmeye sebep olduğu açıktır. Şekil 3.15 ((d)'de görüleceği %1,25 gliserin ilavesiyle fiber yapısında yüzeysel olarak ölçülen bor oranı %5.6'dan 5.1'e düşmüştür.



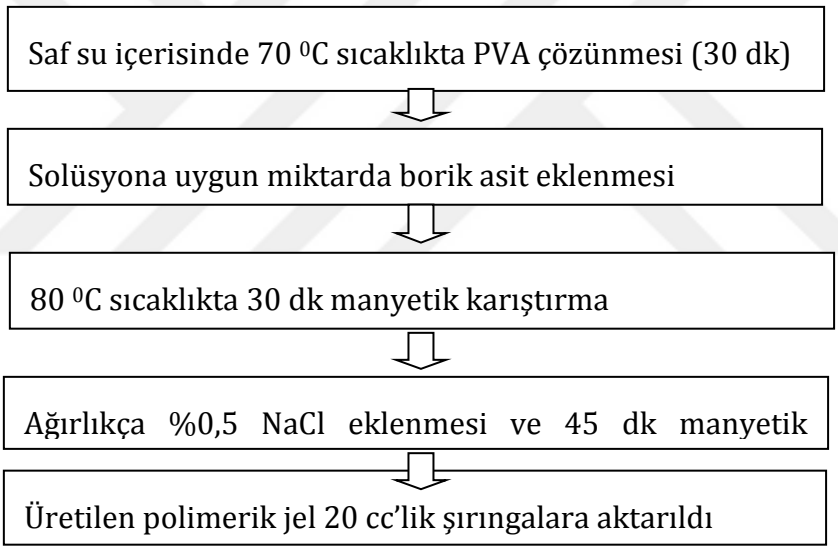
Şekil 3.17 CN1-A kompozisyonunun mol değişim görüntüsü

Elektro eğirme işleminde sürekli ve düzgün yönlendirilmiş lifler üretmede eğilme kararsızlığının (bending instability) aşılması en önemli adımlardan biridir. Eğirme ile çok ince liflerin elde edilebilmesi sırasında jetin yüksek yük yoğunluğu plastik deformasyona neden olur. Bu durum eğilme kararsızlığı olarak adlandırılan jetin kararsız (unstable) ve çırpma (whipping) hareketine yol açar [43]. Gliserin katkılı solüsyonlardan çekirdek-kabuk (kılıf içeren) yapısında fiberler üretilirken kılıfta yerleşmiş gliserin molekülü, eğilme kararsızlığına uğrayan fibere uygulanan yükü sönümler. Buna bağlı olarak fiber şırınga ucundan hedefe doğru hareketi sırasında

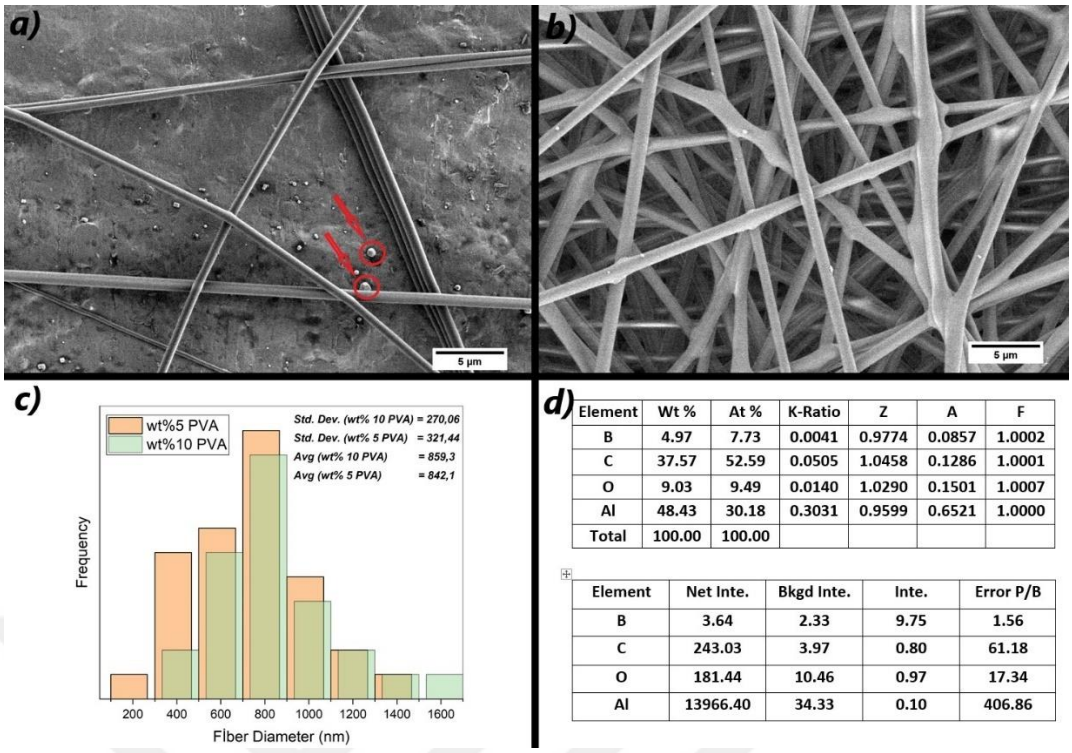
daha fazla uzar ve daha ince fiberlerin oluşmasını sağlar. Ancak, Şekil 3.17'te verildiği gibi borik asidin varlığı gliserinin inceltici etkisini bölgesel olarak yok ederek kesitte ince ve kalın bölgelerin oluşumuna sebep olmuştur. Ek olarak gliserinin yapışkan yapısı nedeniyle birleşim noktalarında birden fazla fiberin üst üste yapıştığı kesişme noktalarını oluşturmuştur.

3.1.4 Cn1-B Kodlu (Saf Su + PVA + H_3BO_3 + NaCl) Kompozisyonu Elektro Eğirme Sonuçları

CN1 kompozisyonuna sodyum klorür katkısıyla hazırlanan polimer solüsyonların iletkenliğinin arttırılmasıyla fiber çaplarında incelme oluşacağı öngörülmüştür. Bu bölümde tuz ilavesiyle oluşturulan CN1-B kodlu solüsyonların eğirilmesiyle elde edilen fiberlerin çalışmaları irdelenmiştir. Şekil 3.18, ağırlıkça %0,5 sodyum klorür ilavesiyle hazırlanan solüsyonların üretim proses basamaklarını göstermektedir.



Şekil 3.18 CN1-B kodlu (Saf su + PVA + H_3BO_3 + NaCl) kompozisyonun üretim akış şeması



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B	4.97	7.73	0.0041	0.9774	0.0857	1.0002
C	37.57	52.59	0.0505	1.0458	0.1286	1.0001
O	9.03	9.49	0.0140	1.0290	0.1501	1.0007
Al	48.43	30.18	0.3031	0.9599	0.6521	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte.	Error P/B
B	3.64	2.33	9.75	1.56
C	243.03	3.97	0.80	61.18
O	181.44	10.46	0.97	17.34
Al	13966.40	34.33	0.10	406.86

Şekil 3.19 a ve b=CN1-B kompozisyonunun SEM görüntüsü, c=Fiber kalınlıklarının değişimi, d=EDX analiz sonuçları

Tablolar 3.3 ve 3.4'te verildiği üzere CN1 solüsyonuna yapılan ağırlıkça %0,5 oranında sodyum klorür iyonlarının varlığı CN1 solüsyonunun iletkenliğini yaklaşık olarak 7 kat artırmıştır. Solüsyona sodyum klorürün eklenmesi yüzey enerjisini ve solüsyon iletkenliğini arttırarak; yüzey gerilimi, viskoelastik ve elektrostatik kuvvetler arasındaki kuvvet dengesinin değiştirmesi sonucunda nanofiberlerin morfolojisini değişmesi beklenmiştir. NaCl katkısı ile kompozisyonun viskozitesi 1,5493 'dan 1,4859 'a, düştüğü ve yoğunluk 1.0477 g/ml'den 0.9763 g/ml'a, iletkenliğinin 1.44 mS/cm'den 9.83 mS/cm'a yükseldiği görülmüştür. CN1-B solüsyonlarının elektro eğirme işlemi sonrasında elde edilen fiberlerin mikroyapıları Şekil 3. 19'da sunulmuştur. %10 PVA içeren kompozisyonda sınırlı sayıda fiber gözlenirken PVA konsantrasyonunun %5'e çekilmesiyle fiberleşebilme kabiliyeti artırılarak daha yüksek miktarlarda fiber oluşumu sağlanmıştır. Bununla birlikte oluşan fiberlerin oldukça kalın olduğu Şekil 3.19 (b)'den görülebilir. Eğirilen fiberlerin çap dağılımları ImageJ programı yardımı ile yapılan ölçülerek Şekil 3.19 (c)'de verilmiştir. Buna göre %10 PVA içeren kompozisyon için fiber çap dağılımı 400 ila 1600 nm arasında değişiklik göstermektedir. PVA oranının ağırlıkça %5'e

düşürülmesiyle oluşturulan CN1-B solüsyonunun eğirilmesiyle elde edilen fiberlerin çap dağılımları ise 200 ila 1400 nm arasındadır. Kompozisyonların ortalama fiber çapı hesaplamaları, %10 PVA içeren solüsyondan elde edilen ortalama fiber çapı 859 nm iken %5 PVA içeren solüsyondan elde edilen ortalama fiber çapı 842 nm'dir. Sodyum klorür katkısı içermeyen CN1 kompozisyonundan elde edilen optimum fiber çapı 126 nm olarak bulunmuştur (şekil 3.13 (c)). Buna göre NaCl katkısının solüsyonda oluşturduğu 7 katlık iletkenlik artışıyla fiber zincirinde bozulma olmadan çok daha kalın bir polimer jetinin meydana geldiği söylenebilir. Sonuç olarak, benzer kompozisyonda ancak sodyum katkısı içermeyen solüsyondan üretilen fiber çapı ile kıyaslandığında yaklaşık 7 kat daha kalın olan 842 nm ortalama çapında fiberler oluşmuştur (şekil 3.19 (c)). Yine jetin oluşumu sırasında oluşan ani faz değişimiyle ayrışan sodyum klorür kristallerinin de elektro eğirme sırasında voltaj etkisiyle hedefe hızlandırıldıkları da gözlenmiştir. Şekil 3.19 (a)'da oklarla işaretlenmiş kristal yapılar NaCl taneleridir. Şekil 3.19 (d) 'de verilen EDX analiz sonuçlarında fiberlerde bölgesel olarak ölçülen bor oranının %'5'e kadar gerilediği görülmüştür.

Hem gliserin hem de sodyum klorürün bir arada kullanımında ise iletkenlik değeri yaklaşık olarak 5 kat arttığı gözlenmiştir.

3.1.5 CN1-C Kodlu (Saf Su + PVA + H_3BO_3 +Gliserin+ Nacl) Kompozisyonu Elektro Eğirme Sonuçları

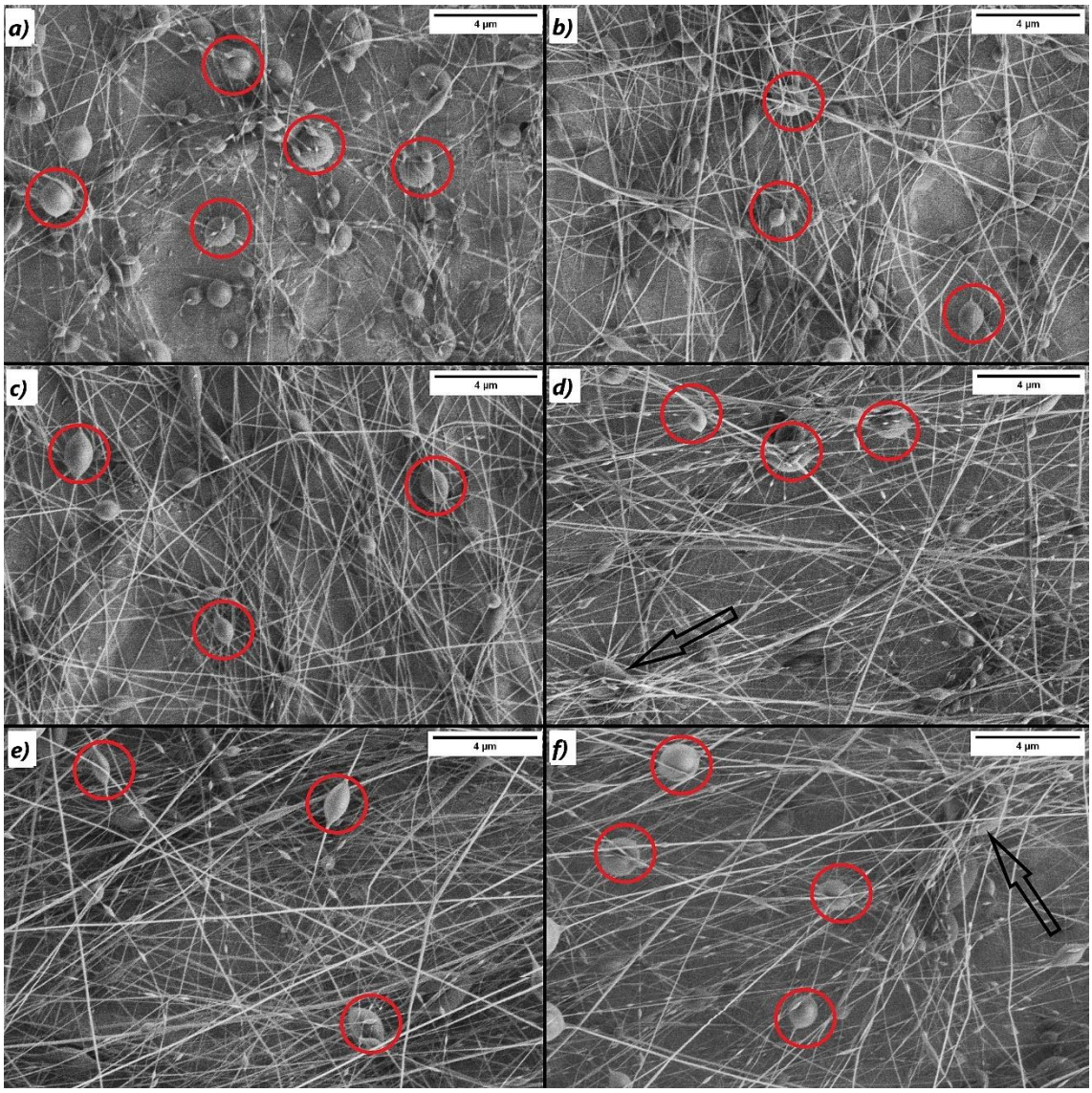
Gliserin ve NaCl aynı anda PVB nanofiber üretiminde PVA ve borik asit karışımı solüsyonuna eklendiğinde elektro eğirme ile fiber üretilememiştir. Tablo 3.1'de solüsyon parametreleri kıyaslandığında ideal fiber üretim aralıklarının dışına çıkıldığı için fiber üretimi mümkün olmamıştır. PVA molekül zincir yapısının bozularak solüsyonun sıvılaşmaya başladığı görülmüştür.

3.2 Asetik Asit Katkısının Polivinil Borat Nanofiberlerin Üretimine Etkileri

Yukarıda detaylandırılmış çalışmalarla elektro eğirme prosesinde en önemli parametrelerden birinin solüsyonun viskozitesi olduğu ve saf su+ polivinil alkol + borik asit içeren CN1 kompozisyonlarında 1,0 ila 1,5 poise arasında viskozite

değerine sahip solüsyonların hazırlanarak nano boyutlarda ortalama çapa sahip fiberlerin başarıyla üretilebildiğini göstermiştir. Elektro eğirme prosesinde kullanılan polimer solüsyonunda çözünmeyi artırmak ve çapraz bağlanmayı teşvik ederek fiberleşebilme kabiliyetini artırmak amacıyla asetik asidin kullanımı yaygın bir uygulamadır [105]–[107]. Bu çalışmada da saf su içerisinde borik asidin çözünürlüğünün artırılması ve daha sonra saf su içerisinde oluşturulan PVA solüsyonuna eklenirken meydana gelebilecek aglomerasyonların amacıyla asetik asit kullanılmıştır. Asetik asit katkısının, borik asit sulu solüsyonun ve polivinil alkol sulu solüsyonu homojen karışımının oluşturulmasına daha sonra ise esterleşme reaksiyonlarıyla jelleşme oluşumu sırasında polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmayı sağlayarak fiber oluşumunu teşvik etmesi ön görülmüştür.

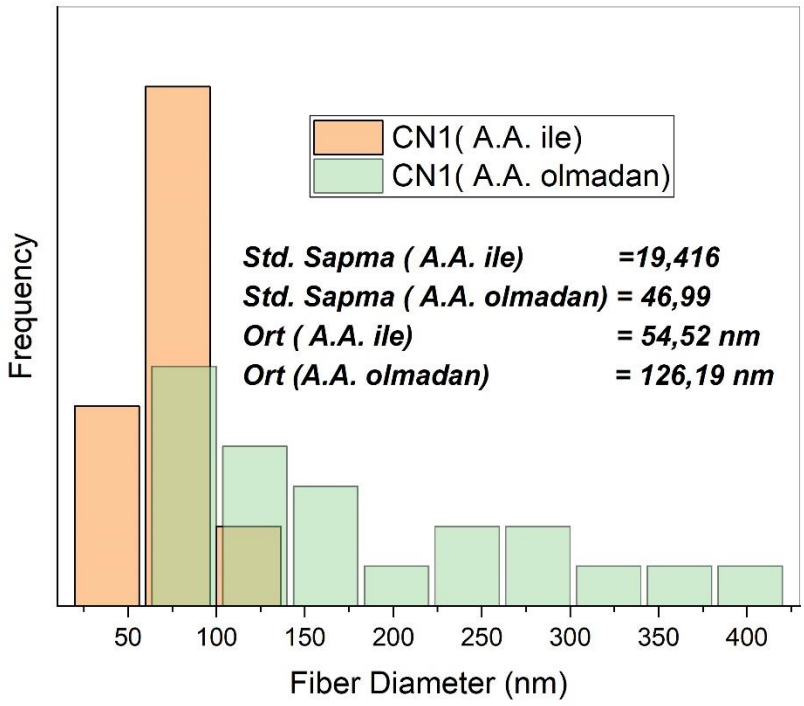
Şekil 3.20'de farklı oranlarda asetik asit katkısı yapılmış CN1 (saf su + polivinil alkol + borik asit) kompozisyonuna sahip solüsyonlardan üretilen fiberlerin mikroyapıları gösterilmiştir. Orijinal CN1 kompozisyonunda üretilmiş nanofiberlerle karşılaştırıldığında fiber kalitesinin bozulduğu ve fiberlerin üzerinde yaygın olarak boncuk oluşumunun meydana geldiği görülmüştür. Özellikle %7 asetik asit katkısına kadar 3 ila 1 mikro metre boyutlarında ve yaygın olarak gözlenen küresel boncukların oluşumunun solüsyonun viskozitesi ve yoğunluğunda meydana gelen değişimdir. Literatürde boncuk oluşumunun düşük yoğunlukta ve düşük viskoziteli solüsyonlarda gözlendiği raporlanmıştır.[108]



Şekil 3.20 CN1 kompozisyonuna, a) %4 asetik asit (AA), b) %5 asetik asit (AA), c) %6 asetik asit (AA), d) %7 asetik asit (AA), e) %8 asetik asit (AA),f) %9 asetik asit (AA) eklenmesi ile oluşan SEM görüntüleri

Tablo 3.5'te verildiği gibi %7 asetik asit katkısına kadar artan asetik asit konsantrasyonuna bağlı olarak solüsyonun yoğunluklarında 1,05'ten 1,0 g/ml değerlerine düşüşler ölçülmüştür. Yoğunluk değerleriyle korelasyonu olarak solüsyonların viskozitelerinde de asetik asit konsantrasyonu artışına bağlı olarak, 1,55 poise'den 1,49 poise'e düşmeler gözlenmiştir. %7'ye kadar asetik asit katkısının ayrıca iletkenlik değerlerinin 1,4 mS/cm'den 1,5 mS/cm'ye artmasını sağlamıştır. Asetik asit ilavesi fiberleşme kabiliyetini oluşumuna olumsuz etkilerken ayrıca solüsyonun yoğunluğunu ve viskoziteyi düşürdüğünden

boncuklanmayı teşvik etmektedir (Şekiller 3.20 (a-d)). %7 ve 8 asetik asit eklenerek hazırlanan kompozisyonlar Şekiller 3.20(e) ve 3.20 (f)' de gösterilmiştir. %7 ve üzerindeki asetik asit katkısı boncuk oluşumunu büyük oranda azaltırken, oluşan fiberlerin sayısının arttığı görülmüştür. Fiber sayılarının artışının sebebi, 20 ml'lik şırıngalar halinde hazırlanan solüsyonlarda boncuk oluşumunun azalmasıyla birlikte solüsyonun daha fazla miktarının fibere dönüştürülebilmesidir. Fiber oluşma kabiliyetinin artışının sebebi, asetik asit katkısının solüsyonun asitliğinin artışına bağlı olarak elektrik iletkenliğinin artmasıdır [49], [106], [109].



Şekil 3.21 CN1 kompozisyonuna ait asetik asit ile ve asetik asit olmadan boyut analizleri

Tablo 3.5'te verildiği üzere, %8'lik asetik asit katkısı solüsyonun yoğunluk ve viskozitesinde değişikliğe sebep vermezken iletkenliğini 1,5 mS/cm'den 1,7 mS/cm'ye artmasını sağlamıştır. Buna göre solüsyonun elektrik iletkenliğinin nanofiber oluşumuna viskoziteden daha fazla teşvik ettiği söylenebilir. Şekil 3.20 (f)'de ayrıca fiberlerin belli noktalarda toplanmaya başladığı görülmektedir. Fiberlerin üzerinde siyah okla gösterilen toplanmalar fiberlerin düzenli

yerleşmesini ve buna bağlı olarak fiber kaplama yoğunluğunu engellediğinden nötron kalkanlama uygulaması için istenmeyen bir durumdur.

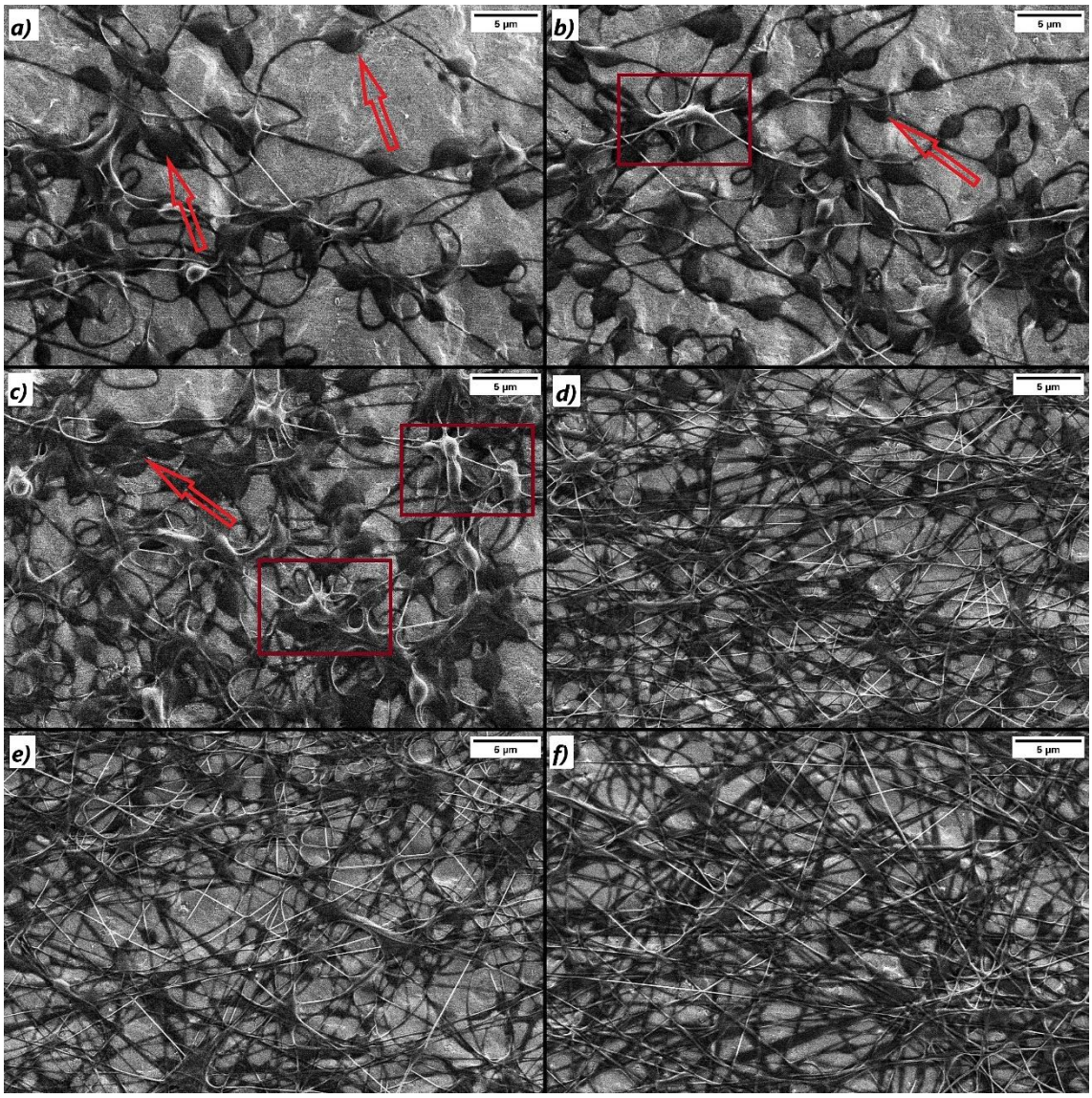
Ağılıkça %4'ten %9'a kadar asetik asit katkısı CN kompozisyonunda fiber morfolojisinde yaptığı değişimler Şekil 3.20'de verilmiştir. İdeal asetik asit katkı miktarının ağırlıkça %8 bulunduğu için devam eden deneyler ve karşılaştırmalar bu katkı oranına göre devam etmiştir. Ağırlıkça %8 asetik asit katılmış ve katılmamış PVA ve borik asit solüsyonundan elektro eğirme ile üretilen fiberlerin boyutlarının karşılaştırılması Şekil 3.21'de verilmiştir. Asetik asit olmadan CN1 kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin ortalama fiber kalınlıkları 126,19 nm bulunmaktadır. Aynı kompozisyona asetik asit katkısı ile fiber üretildiğinde ise ortalama fiber kalınlıkları 54,52nm'ye kadar düşmüştür. Asetik asit katkısının iletkenliği arttırması ve viskoziteyi azaltması fiber kalınlığında azalmaya neden olmuştur. Asetik asit katkılı nanofiberler arasındaki standart sapma 19,416 nm iken asetik asit katkısı olmayan nanofiberler arasındaki standart sapma 46,99 nm olduğu için asetik asidin homojenliği sağlayarak fiber kalitesini de arttırdığı da söylenebilir.

CN1 kompozisyonlarının pH değerleri 7- 8 aralığında ve CN2 kompozisyonlarının pH değerleri ise 9 – 10 aralığında olmasından dolayı elektro eğirme ile oluşturulan fiberlerin pH etkisi ile ne ölçüde değiştiğini anlamak için kompozisyonlara asetik asit eklenmek istendi. Asetik asit (CH_3COOH) eklenmesi ile elektro eğirme işleminden önce oluşturulan jelin pH değişiminin yansıra malzeme özellikleri incelendiğinde yoğunlukta ve viskozitede azalış, elektrik iletkenliğinde ise artış meydana geldiği bulundu.

Tablo 3.5 CN1 VE CN2 Kompozisyonlarına asetik asit katkısının fiber oluşumuna ve elektro eğirme işlemine etkisi, morfoloji ve molekül yapısındaki değişimler;

	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Uygulanan Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)	Yoğunluk (d)(g/ml)	İletkenlik (mS/cm)
CN1	Saf Su + PVA + H_3BO_3	PVA=5 H_3BO_3=1.25	11	0,03	1.0013	1.62
CN1-A	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=1.25	11	0,03	1.0342	0.61
CN1-B	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + NaCl	PVA=5 H_3BO_3=1.25 NaCl=0.5	11	0,03	0.9242	10.63
CN1-C	Saf Su + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=5 NaCl=0.5	X	X	1.5013	8.22

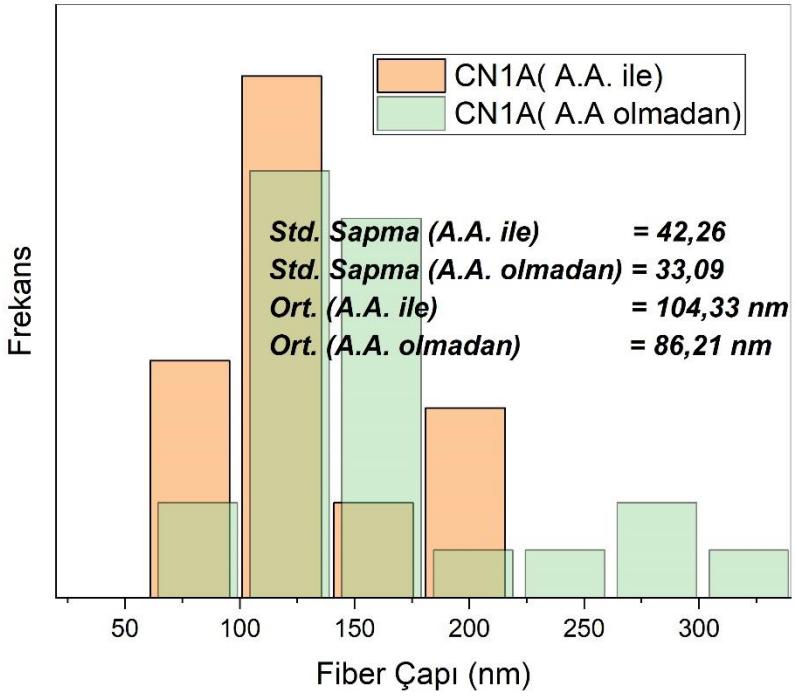
Elektro eğirme parametreleri incelendiğinde ise uygulanan voltaj ve besleme hızında büyük düşüşler olduğu görüldü. Örnek olarak CN1 kompozisyonunun yoğunluğu 1.0477 g/mL'den 1.0013 g/mL'ye düşerken elektrik iletkenliği 1.44 mS/cm'den 1.62 mS/cm'ye yükselmiştir. Elektro eğirme parametrelerinden ise uygulanan voltaj 20 kV'dan 10 kV'a, besleme hızı ise 0,04ml/min'den 0,02ml/min düştüğü görüldü.



Şekil 3.22 CN1-A kompozisyonuna eklenen asetik asit oranı değişimi a) %4 AA, b) %5 AA, c) %6 AA, d) %7 AA, e) %8 AA, f) %9 AA ile oluşan SEM görüntüler

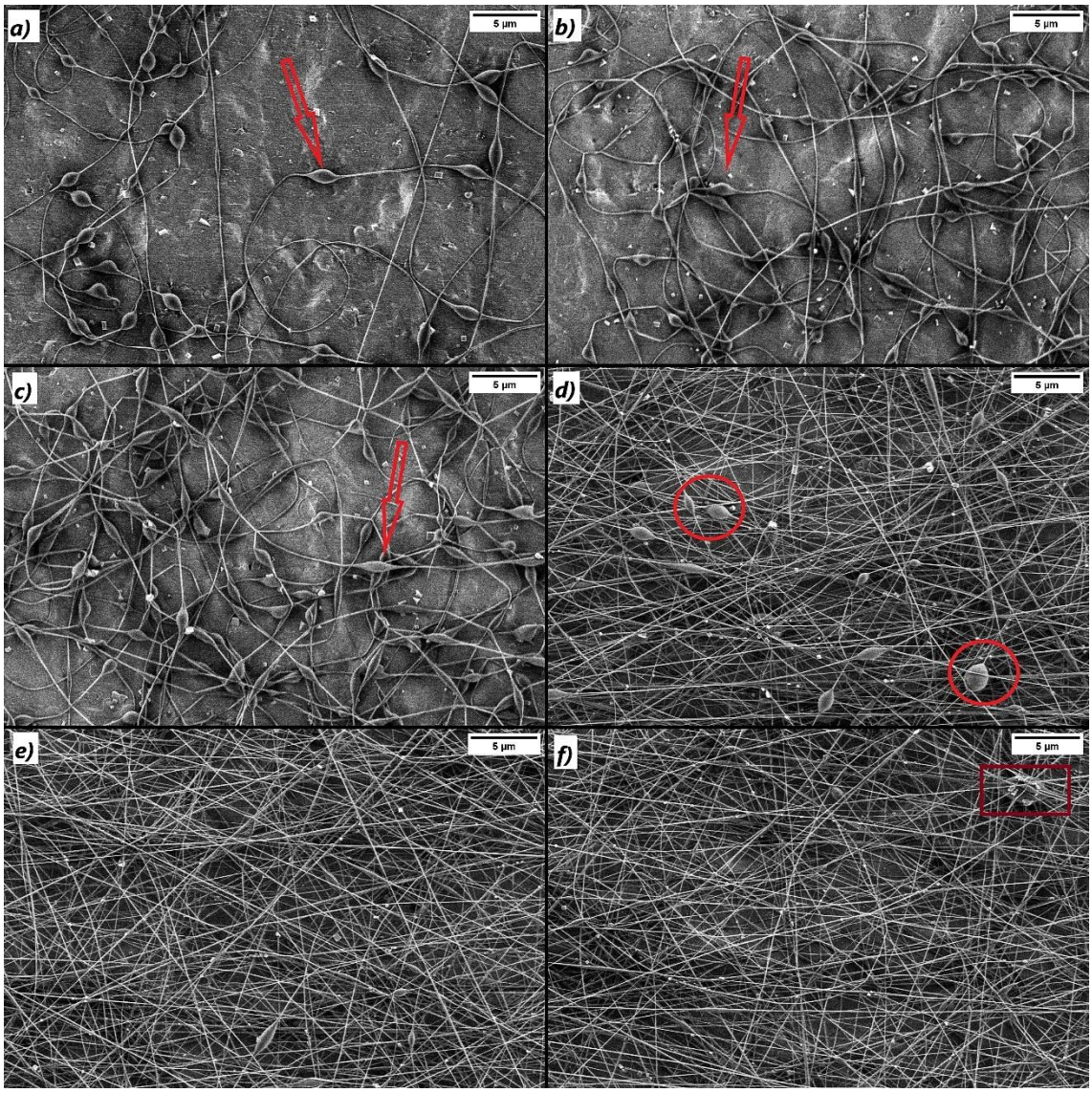
Gliserin katkısı dielektrik özelliğinden dolayı solüsyonun elektrik iletkenliğini çok fazla düşürdüğünden, ilave asetik asit katkısı ile istenilen iletkenlik artışı sağlanamamaktadır. Aynı zamanda fiberleşmeyi sağlayacak kadar yüksek viskozite ve yoğunluk değerleri elde edilememektedir. CN1A kompozisyonu değiştirilmeden asetik asit katkısı %4' den %6'ya kadar artırılarak Şekil 3.22 (a)- (c)' de gösterilen teşbih yapılı fiberler oluşmuştur. Asetik asit katkısının %6'nın üzerine çıkmasıyla birlikte ise boncuk oluşumunun azalarak kaybolduğu ve fiber morfolojisine geri dönüldüğü gözlenmiştir Şekil 3.22 (d)-(f). Asetik asit artışının ayrıca fiberleşme miktarını yüksek oranda artırdığı da gözlenmiştir. Bununla birlikte, fiberlerin belli

bölgelerde üst üste kesişmesi sebebiyle fiber kaplama yoğunluğunda azalmalar da mikroyapıdan görülebilir. CN1A kompozisyonuna asetik asit katkısı etkisiyle fiber boyut dağılımlarında meydana gelen farklılaşmalar Şekil 3.23'te verilmiştir. İstatistik analiz sonucunda, polivinil alkol-borik asit-gliserin kompozisyonunun ortalama fiber çapı 86 nm iken, asetik asit eklenmesiyle ortalama fiber çapı 104 nm'ye çıkmıştır.



Şekil 3.23 CN1-A kompozisyonuna ait asetik asit ile ve asetik asit olmadan boyut analizleri

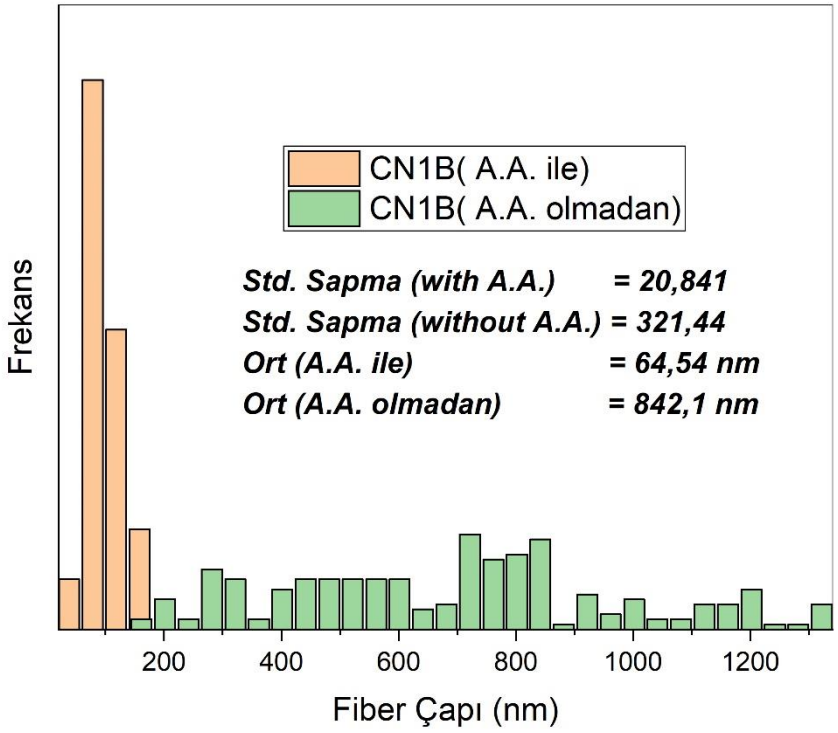
Gliserin katkılı PVB nanofiberlerin üretildiği CN1A kompozisyonuna ağırlıkça %8 asetik asit eklenmesi ile fiber kalınlıklarının 86,21 nm'den 104,23 nm'ye standart sapma değerinin ise 33,09'dan 42,26'ya yükselmesi fiber kalınlıklarının arttığı ve fiberler arası homojenliğin bozulmaya başladığı Şekil 3.23'te verilmiştir. CN1 kompozisyonunda asetik asit fiber kalınlıklarını azaltırken gliserin katkısı fiber kalınlıklarının artmasına sebep olmuştur.



Şekil 3.24 CN1-B kompozisyonuna eklenen asetik asit oranı değişimi a) %4 AA, b) %5 AA, c) %6 AA, d) %7 AA, e) %8 AA, f) %9 AA ile oluşan SEM görüntüler

Polivinil alkol-borik asit-gliserin (CN1A) kompozisyonuna ait mikroyapılarla (Şekil 3.15) ile ağırlıkça % 0,5 sodyum klorür katkısıyla ile hazırlanan CN1B kompozisyonuna ait mikroyapılar Şekil 3.24 (a)- (f)'de verilmiştir. Solüsyonun iletkenliğinin artırılması amacıyla eklenen sodyum klorür içeriğinin elektro eğirme işlemi sırasında NaCl kristallerine dönüşerek fiber yapı üzerinde yerleştiği bulunmuştur. Nanofiberlerin üzerinde beyaz katı parçacıklar olarak görüntülenen sodyum klorür kristalleri tüm kompozisyon değerleri için mevcuttur. Gliserin katkısına benzer şekilde %7 asetik asit katkısına kadar yüksek oranda boncuk formasyonu görülmüştür. Asetik asit konsantrasyonunun %8 ve üzerine

çıkartılmasında boncuk formasyonlarının kaybolarak ve ince fiberlerin oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekiller 3.24 (e) ve (f). Şekil 3.24 (f)de ise çok düzgün yerleşmiş ve yoğun bir fiber tabakası oluştuğu bulunmuştur. Polivinil alkol-borik asit- sodyum klorür içeren solüsyon, asetik asit katkılanmadan en kalın çapa sahip nanofiberlerin üretilmesine sebep olmuştur. Şekil 3.24 (c) 'de görüldüğü gibi; ağırlıkça %0,5 NaCl ilavesiyle 846 nm ortalama çapa sahip fiberler üretilmiştir. Gözlenen kalınlaşmanın yaklaşık olarak 7 kat artan solüsyon iletkenliğinden kaynaklandığı söylenebilir. Fiberlerin inceltilebilmesiyle eklenen asetik asit katkısı sonrasında 64,5 nm ortalama çapa sahip yüksek kalite ve yoğunlukta, boncuk oluşumu içermeyen fiberler üretilebilmiştir.



Şekil 3.25 CN1B kompozisyonunun asetik asit 8 ağ. % oranlarında eklenmesi ile oluşan fiberlerin asetik asit kullanılmayanlara göre boyut ve standart sapma değişimleri

CN1, CN1A ve CN1B kompozisyonlarına asetik asit katkısına bağlı olarak fiber morfolojisi değişimlerinin irdelenmesi çalışmalarında; polivinil alkol-borik asit sistemine sırasıyla gliserin eklenmesiyle oluşan CN1A ve sodyum klorür

eklenmesiyle oluşan CN1B'nin, orijinal CN1 kompozisyonuna göre fiber morfolojisinde ve boyutlara iletkenlik ve viskozitede oluşan değişikliklere bağlı olarak değişmeler yaşandığı gözlenmiştir. Viskozite ve iletkenliğin ince ayarlamasının yapılabilmesi için eklenen asetik asit katkısının ise yine eşik değer olan %7 değerine kadar dikkate değer iyileştirmeler sağlamazken bu değerin aşılmasıyla nano boyutlarda, sürekli ve boncuk oluşumu içermeyen fiberlerin üretilebildiği gösterilmiştir.

Asetik asit katkısı Polivinil borat fiberlere morfolojik olarak iyileştirmesinin yansıra fiber çap ve standart sapma olarak da gelişmelerini sağlamaktadır. Gliserin katkılı fiberlerin asetik asit katkısı ile 54,52nm değerlerine kadar azalırken, NaCl katkılı olanlar ise 10 kattan fazla azalarak yaklaşık 64,54nm değerlerine kadar düştüğü Şekil 3.25' te verilmiştir. Fakat orijinal cn1 kompozisyonu olan borik asit ve PVA solüsyonuna asetik asit eklenmesi istenilen fiber çap azalmasını sağlamamaktadır.

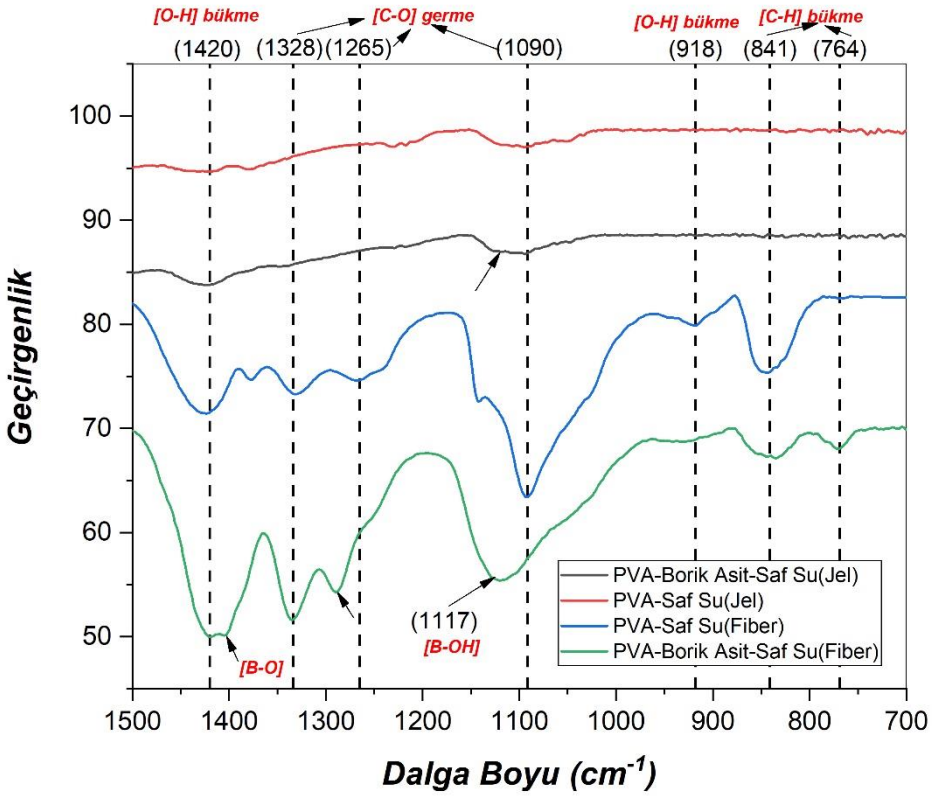
3.3 Elektro Eğirme ile Fiber Üretiminde Kullanılan CN1 Polimer Kompozisyonlarının Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde polivinil alkol- borik asit içeriğine sahip CN1 kompozisyonlarının FT-IR ve TG/DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Polivinil alkol'ün borik asit katkısına bağlı olarak oluşturduğu polivinil borak polimer yapısının fiberleşme kabiliyetini ve fiber numunelerin sıcaklığa bağlı olarak bozunma davranışı nasıl etkilediği incelenmiştir. FT-IR analizi ile solüsyonda mevcut bağların tanımlanması, polivinil alkol ana zincirini temsil eden karakteristik bağların varlığı ve şiddeti ile borik asit katkısının hangi yeni bağ oluşumlarına yol açtığı izlenmiştir. TG/DTA analizlerinde ise polimerde meydana gelen hal değişimleri, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ve sıcaklık etkisi ile kütle kaybı analizleri yapılmıştır.

3.3.1 FT-IR Analizleri;

Şekiller 3.26 ve 3.27'de CN1 kompozisyonunun solüsyon halinde ve elektro eğirme işlemi sonrasında fibere dönüştürüldükten sonra yapılan FT-IR analizi sonuçları verilmiştir. FT-IR analizi sonucunda bulunan veriler genel olarak incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu ve polivinil alkol polimeri ana zincir yapısını temsil eden O-H, C-H ve C-O bağlarını içerdiği gözlemlenmiştir. Kompozisyonlarda borik asit

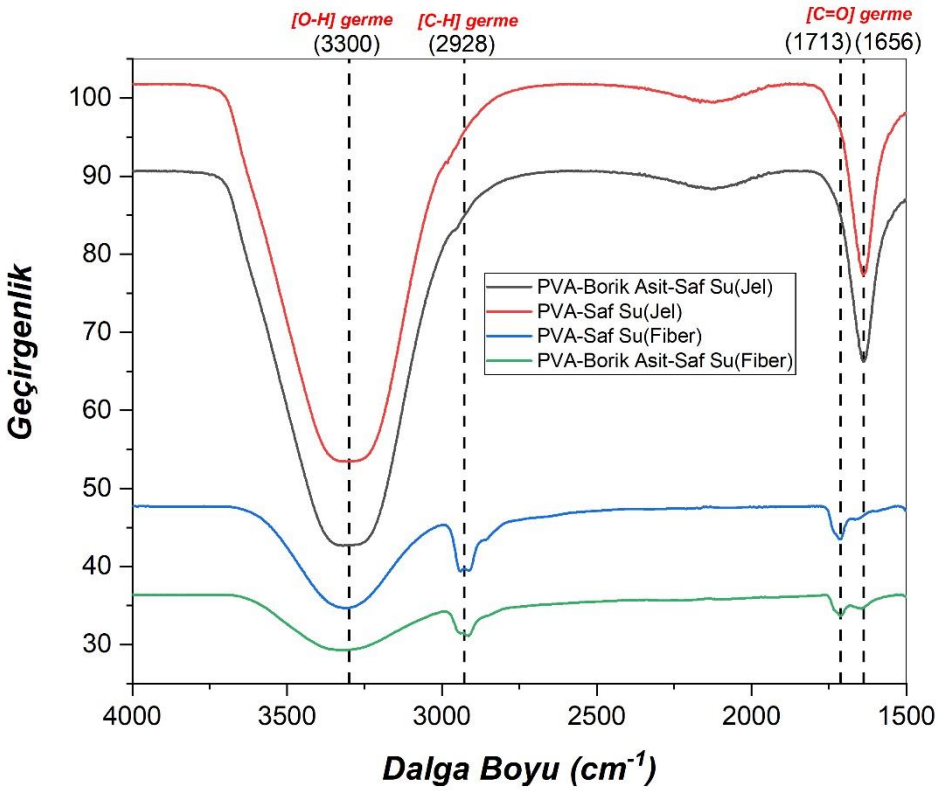
katkısına bağlı olarak B-O ve B-OH bağlarının da görülmesi, PVA polimerik zincir yapısındaki değişimi göstermektedir. Solüsyonların esterleşmesiyle oluşan jellerin yanı sıra eğrilmiş fiberlerin analizleri de karşılaştırmalı olarak verilerek elektro eğirme işleminin polimerin yapısında fiziksel veya kimyasal nasıl farklılaşmalar yaptığı irdelenmiştir.



Şekil 3.26 CN1 kompozisyonlarının solüsyon halinde ve fiber eğirme işlemi sonrasında 700- 1500 cm^{-1} aralığında FT-IR sonuçları

Şekil 3.26 verildiği gibi 700-1500 cm^{-1} aralığında 1420 cm^{-1} de gözlenen pik, karboksilik asit (-COOH) içerisindeki orta şiddetli bükme bağlarını temsil etmektedir. 1350 ila 1000 cm^{-1} arasındaki frekanslarda ise 1328 ve 1265 cm^{-1} frekanslarında bulunan ester yapılardaki (C-O) germe bağlarının yansıra 1090cm^{-1} frekansındaki OH bağlı olan karbon atomunun iki farklı karbon atomuna daha bağlanması ile oluşan ikincil alkol yapısından gelen bir başka (C-O) germe bağı

bulunmaktadır[115- 116]. Son olarak ise karakteristik PVA piki olan 841 cm^{-1} frekansındaki (C=C) bükme bağının da oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.27 CN1 kompozisyonlarının solüsyon halinde ve fiber eğirme işlemi sonrasında 1500- 4000 cm^{-1} aralığında FT-IR sonuçları

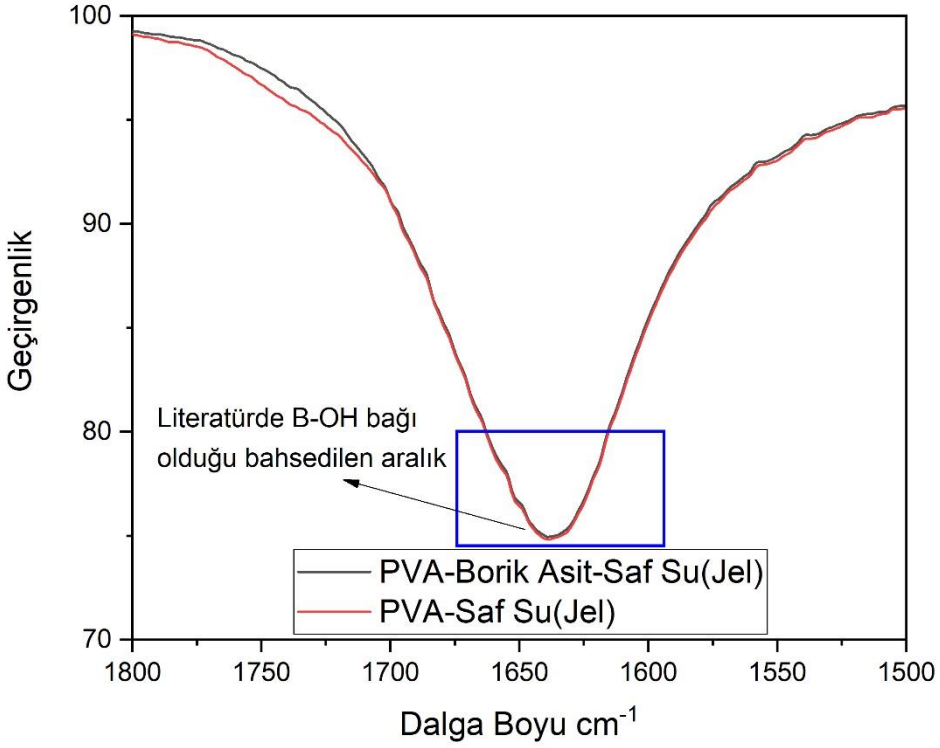
3.27'da verilen karşılaştırmalı FT-IR analizleri incelendiğinde 3300 cm^{-1}, 2928 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} gibi polivinil alkolün karakteristik bağları olan C=O, C-H ve O-H piklerinin görüldüğü anlaşılmıştır[97]–[99]. Fakat jel formundaki numunelerin analiz sonuçlarında 2928 cm^{-1} dalga boyuna denk gelen C-H germe bağının oluşmadığı bu bağın sadece fiber numunelerde görüldüğü not edilmelidir. Bu durumun en temel sebebi en az bir çift bağ yapmış karbon çiftinin jel yapılarda oluşmamasından kaynaklanmaktadır[100]. Moleküller arası bağlanmış O-H bağları 3300 cm^{-1} frekansında görülmüştür. Güçlü ve uzun germe bağını temsil eden bu frekans tüm alkol yapılarda bulunan PVA'nın en karakteristik bağı olarak karşımıza çıkmaktadır[101]. Bir başka karakteristik PVA piki olan 1713 cm^{-1} temel zincir yapısında bulunan (C=O) güçlü germe bağlarını temsil etmektedir[102]. Karboksilik

asitlerin(-COOH) dimerleşmesi olarak bilinen iki karboksilik asidin arasında oluşan iki farklı hidrojen bağı bu sisteminin oluşmasını sağlamaktadır.

Şekil 3.27'de PVA'nın jel ve fiber formlarının karşılaştırmalarının yansıra borik asit katkısı da verilmiştir. Literatür bilgileri incelendiğinde 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} de B-O bağı ve 1090(+-30) cm^{-1} de ise B-O-C bağı bulunmaktadır[103], [104]. PVA fiber ve PVA-borik asit fiber grafikleri karşılaştırıldığında borik asit katkısı ile oluşan 1656 cm^{-1}'de B-OH ve 1328 ila 1428 cm^{-1}'de B-O bağı açıkça görülmektedir. 1090 $cm^{-1'}$de bulunan B-O-C bağı aynı zamanda borik asit ile PVA arasındaki esterlemenin PVB oluşturduğunu kanıtlamaktadır.

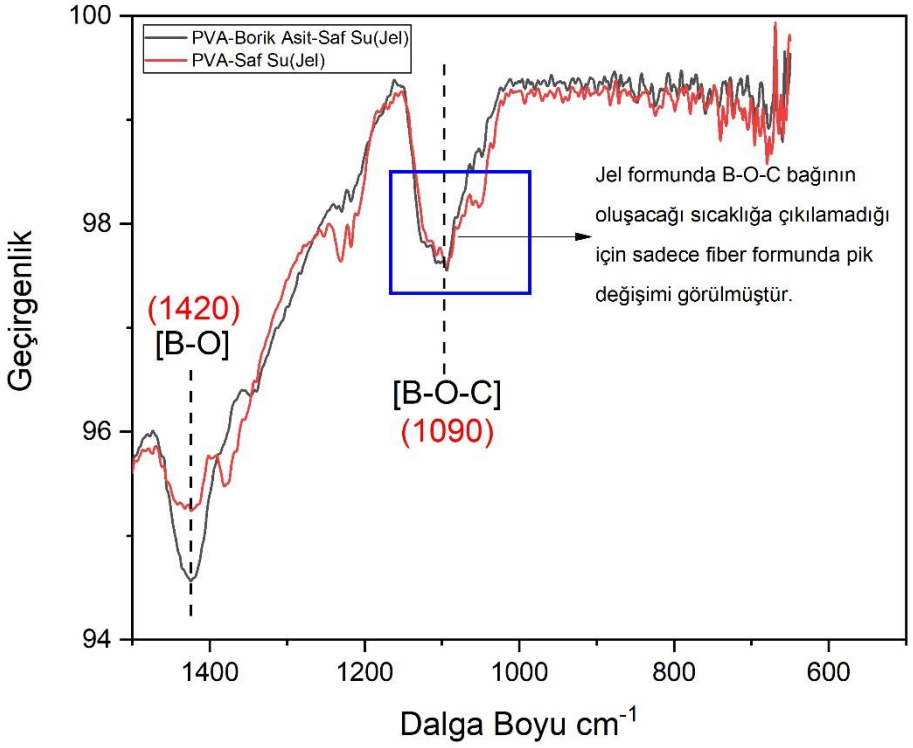
Şekiller 3.26 ve 3.27'den de net olarak görüldüğü gibi saf PVA solüsyonunun gerekse PVA-borik asit solüsyonunun solüsyon hallerinin bağ yapıları, eğirilmiş nanofiber formlarının bağ yapılarından çok farklıdır. Bunun sebebi, solüsyonda bulunan katı yükünü oluşturan polivinil alkol ve borik asidin solüsyon ağırlığının toplamda sadece %6'lık kısmını oluşturmasıdır. Buna bağlı olarak jel formunda elde edilen sinyallerin şiddetleri, eğirme işlemi sırasında sıvı içeriği buharlaştırılmış fiberlerden elde edilen sinyallerden çok daha azdır. Aynı zamanda jel formunda; borik asit katkısının yapıya kazandırmış olduğu B-OH ve B-C-O bağlarının gerçekleşme noktaları ile polivinil alkolden gelen C=O bağının gerçekleşme noktalarının birbirine çok yakındır.

Şekil 3.28'de, solüsyondan alınan FT-IR sonuçlarında literatüre göre B-OH bağlarının bulunduğu 1656 cm^{-1} aralığının büyütülerek çizilmiş hali verilmiştir. B-OH bağının şiddetine göre yakında yerleşmiş olan C=O bağının şiddetinin göreceli olarak daha yüksek olması ve eğrinin eğiminin polivinil alkolde bulunan C=O bağını gösteren eğriyle aynı olması, B-OH bağının eğride gözlenmesini güçleştirmektedir. Benzer şekilde solüsyonda bor katkısı sebebiyle gözlenen 1420 cm-1'de yer alan B-O ve 1090 cm^{-1}'de yer alan B-O-C bağların da (jel formundayken) şiddetlerinin polivinil alkolden kaynaklanan 1420 cm^{-1}'de yerleşen OH ve 1090 cm^{-1}'de yerleşen C-O bağı sebebiyle gözlenememektedir (Şekil 3.27).

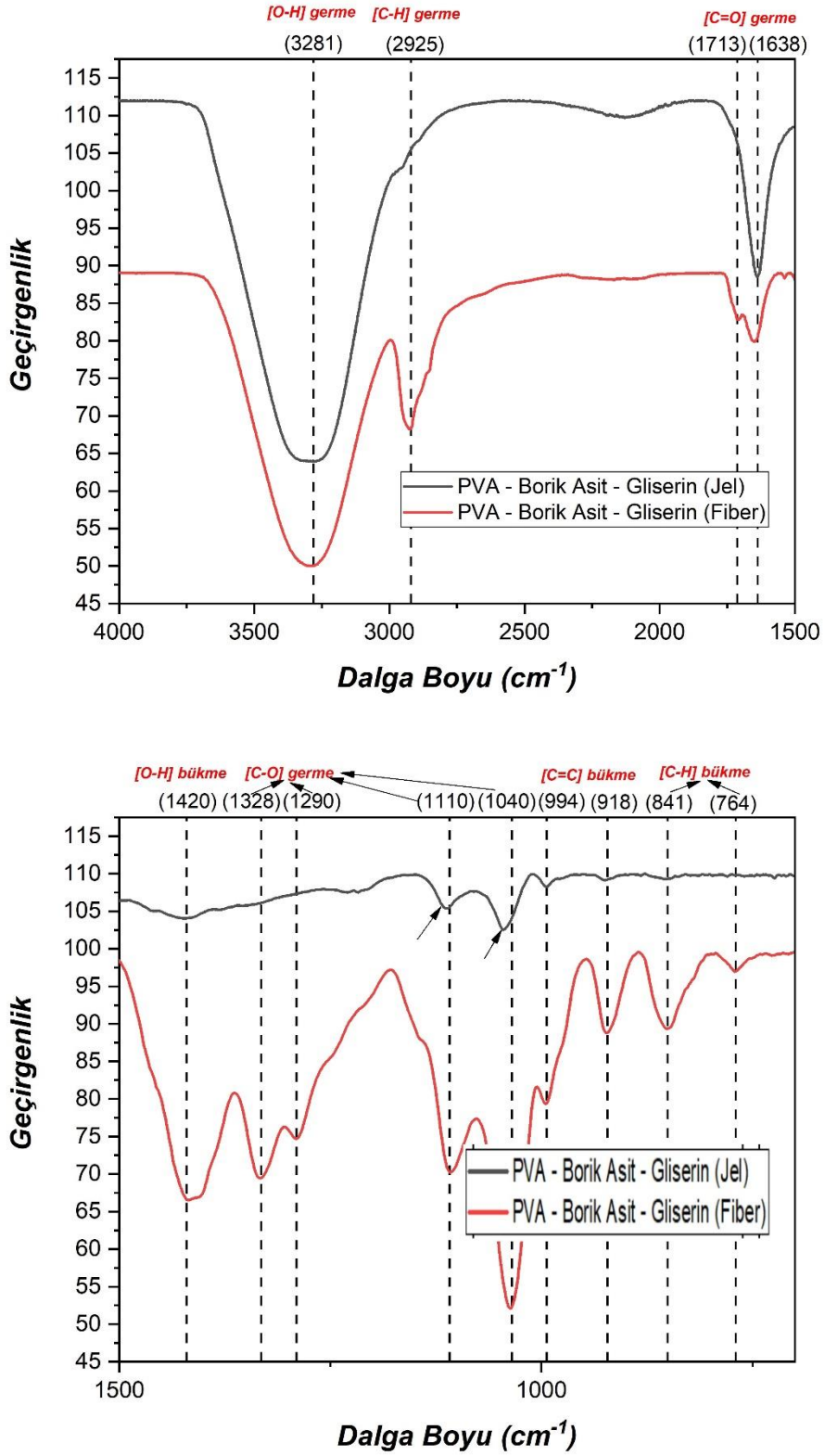


Şekil 3.28 FT-IR verilerinin B-OH bağlarını içeren aralıkta büyütülerek çizilmiş bölümü

Şekil 3.29'te sırasıyla B-O ve B-O-C bağlarına ait piklerin bulunduğu 1400-1000 cm^{-1} aralığının büyütülerek yeniden çizildiği halini göstermektedir. Buna göre solüsyon hazırlandıktan sonra jellerden alınan analizlerde literatürde belirtildiği üzere kompozisyonda bulunan borik asit katkısının kazandırmış olduğu B-OH, B-O ve B-O-C bağlarına ait sinyaller, FT-IR verilerinde mevcuttur. Özellikle B-O-C bağının varlığı borik asidin, polivinil alkol ile esterleşme raksiyonuna girerek polivinil borat (PVB) yapısını oluşturduğunu teyit etmektedir. Gerek Şekil 3.26 gerekse Şekil 3.27'de fiber formundaki numunelerin bağ yapısını veren sinyallerin jel yapıya göre çok daha yüksek şiddetlerde ve belirgin pikler halinde oluşmuştur. Bunun ana sebebinin, elektro eğirme işlemi sırasında sıvı içeriğin aniden buharlaşması ile oluşan katı fiberlerdeki polivinil alkol ve borik asit konsantrasyonlarının yükselmesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.29 Jel formunda bor katkısının solüsyona kazandırmış olduğu B-O ve B-O-C bağlarının yer aldığı aralığının büyütülerek çizilmiş hali

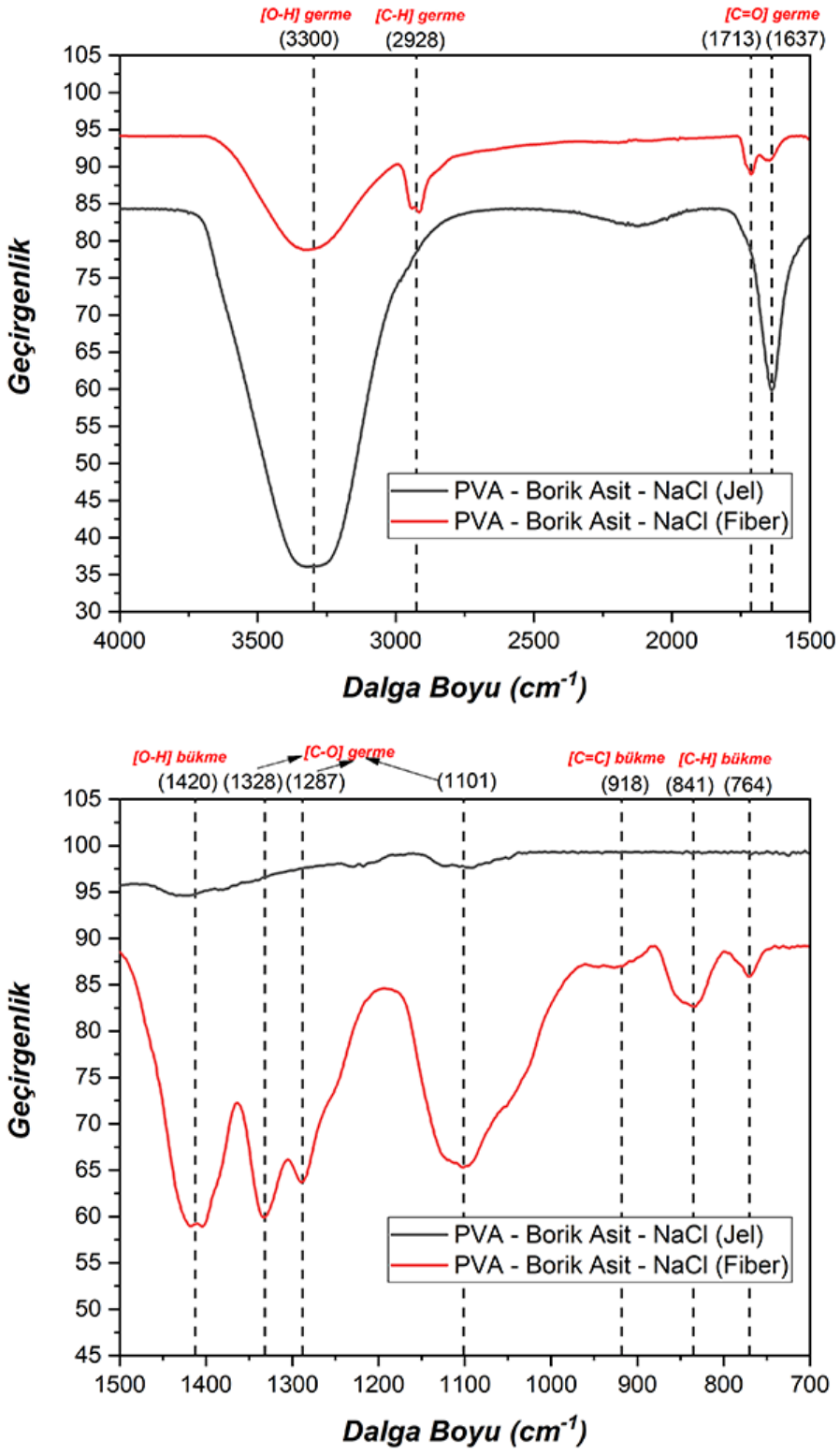


Şekil 3.30 CN1-A kompozisyonunun jel ve fiber formlarının FT-IR analizleri

Şekil 3.30'te Polivinil alkol-borik asit-gliserin kompozisyonuna (CN1-A) ait jel ve fiber numunelerin karşılaştırmalı FT-IR analizleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde jel formunda; 3281 cm^{-1}, 2925 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} gibi karakteristik piklerin varlığı görülmüştür. Bu sinyaller sırasıyla, O-H, C-H ve C=O bağlarının varlığına işaret etmektedir. Sırasıyla tüm bu sinyaller, CN1-A kompozisyonuna ait fiber olarak eğrilmiş numunelerde de gözlenmiştir. Diğer yandan C-H bağlarını işaret eden 2928 cm^{-1}'deki sinyal jel formunda gözlenmemiş olup sadece fiber formunda net olarak ortaya çıkmıştır. Şekil 3.15'te detaylı olarak verildiği üzere gliserin molekülü polivinil borat moleküllerini zarf şeklinde sardığından solüsyonlardan gözlenen tüm bağlara ait piklerini Şiddetlendirmiştir. Gliserinin içeriğinde bulunan sırasıyla O-H, C-H, C-O ve C=C bağlarının varlığı, CN1A kompozisyonunun FT-IR piklerinin CN1 kompozisyonunda gözlenenlerden daha şiddetli olmasına yol açmıştır. Polivinil alkol ve borik asit kompozisyonunda da gözlenen 1420 cm^{-1}, 1328 cm^{-1}, 1290 cm^{-1}, 918 cm^{-1} ve 821 cm^{-1} frekanslarındaki sırasıyla (O-H) bükme, (C-O) germe, (C=C) bükme ve (C-H) bükme sinyalleri yine gliserin katkılı polivinil borat fiber yapısında da görülmektedir.

Şekil 3.31'da polivinil alkol-borik asit-sodyum klorür içeren CN1-B kompozisyonunun FT-IR analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.31 incelendiğinde borik aside ait sinyaller olan 1656 cm^{-1}, 1420-1328 cm^{-1}, 1090 cm^{-1} frekansları sırasıyla B-OH, B-O ve B-O-C bağlarının varlığına işaret etmektedir. Gliserin katkısı 1090 cm^{-1} piki etrafında bulunan (C-O) bağını üç farklı parçaya ayrılmasına yol açmıştır. 1117 cm^{-1}, 1040 cm^{-1} ve 998 cm^{-1} frekanslarında olmak üzere bölünen pikin 1117 cm^{-1}'deki kısmı B-O-C bağını temsil ederken 1040 cm^{-1}'de bulunan en yüksek şiddetli olan pik ise karakteristik polivinil alkol sinyali olan (CO-O-CO) bağını işaret etmektedir. Tüm bu piklerin yanında CN1'de hiç görülmeyen 998 cm^{-1} frekansında (C=C) bağı gliserin katkısı ile ortaya çıkmıştır.

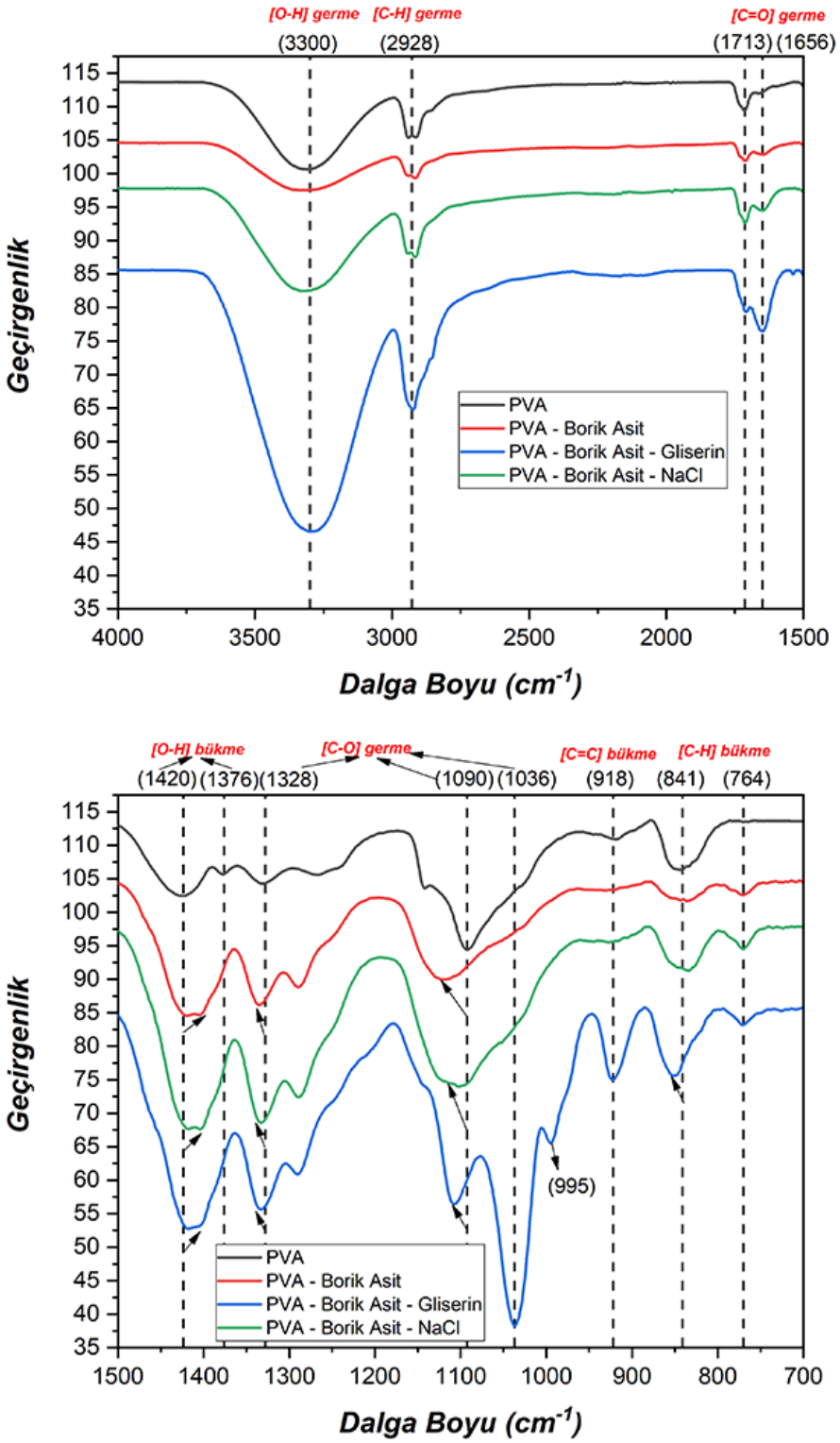
CN1 kompozisyonunda 1656 cm^{-1}'de görülen B-OH bağı piki gliserin katkısı ile 1638 cm^{-1}'e kaymıştır.



Şekil 3.31 Polivinil alkol-borik asit-sodyum klorür (CN1-B) kompozisyonunun jel ve fiber numunelerinin FT-IR analizleri

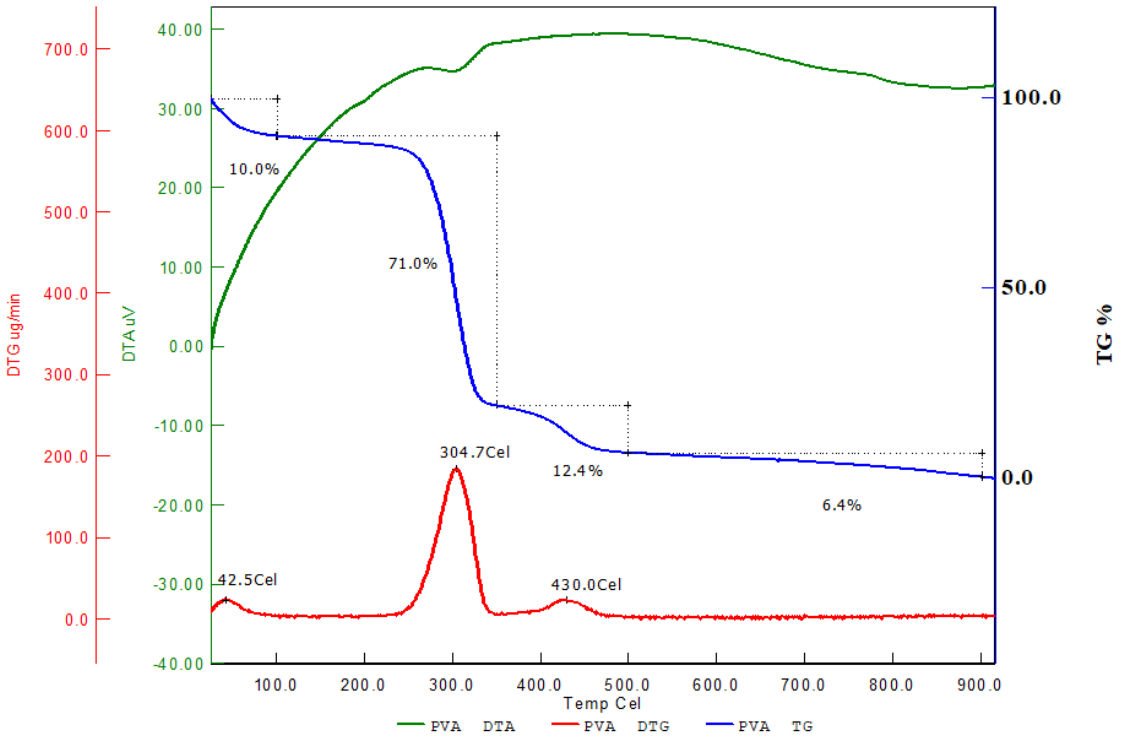
CN1-B'nin FT-IR analiz sonuçlarında sodyum klorür katkısına ilişkin CN1 kodlu ana kompozisyondan farklı bir pik görülmemiştir. Bunun sebebinin, sodyum klorürün polimer zincire reaksiyonla bağlanmamasıdır. NaCl, fiber eğirme işlemi sırasında fiberlerin içinde veya üzerinde katı parçacıklar halinde yerleşmektedir. Solüsyonun iletkenliğini artırmak ve fiber sürekliliğini arttırarak fiber kalitesini yükseltmek için kullanılan sodyum klorür, fiberin moleküler yapısına kimyasal olarak entegre 3321 cm^{-1} (O-H) piki, 2928 cm^{-1} (C-H) piki ve 1713 cm^{-1} (C=O) PVA yapısını destekleyen ve tüm analizlerde ortak olarak ortaya çıkan piklerdir. 1656 cm^{-1} civarı oluşan (B-OH) bağ piki ise sadece PVA analizinde çıkmadığı için borik asit katkısının moleküler düzeyde değişikliğe neden olarak polivinil borat oluşumuna neden olduğu bulunmuştur.

Şekil 3.32'daki PVA grafiği ile diğer CN1 kompozisyon grafikleri kıyaslandığında pik şiddetlerinde ve yerlerinde değişimlerin olduğu aynı zamanda yeni piklerin oluştuğunu işaret etmektedir. Asıl önemli olan 1090 cm^{-1} pikinde gördüğümüz B-O-C bağı bizlere PVBO yapısının oluştuğunu göstermektedir. 1wt% Gliserin katkısı ile Borik Asit/PVA jelinin FT-IR analizinden farklı olarak 3 farklı pik gözlemlenmiştir. 1117 cm^{-1} piki (C-O), 1040 cm^{-1} piki (CO-O-CO) ve 998 cm^{-1} piki (C=C) CN1 kompozisyonundan en az 10 birimlik şiddette farklılık yarattığı görülmüştür. NaCl katkısının solüsyonların bağ yapısında belirgin bir farklılığa yol açmadığı gözlenmiştir. Pik şiddetleri ve yerleri numunenin jel ya da fiber olmasına göre değişirken aynı zamanda farklı katkı maddeleri kullanılması yeni pikler açığa çıkaracağından orijinal piklerin yerlerinin değişmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.32 Saf PVA, CN1, CN1-A, CN1-B kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizleri

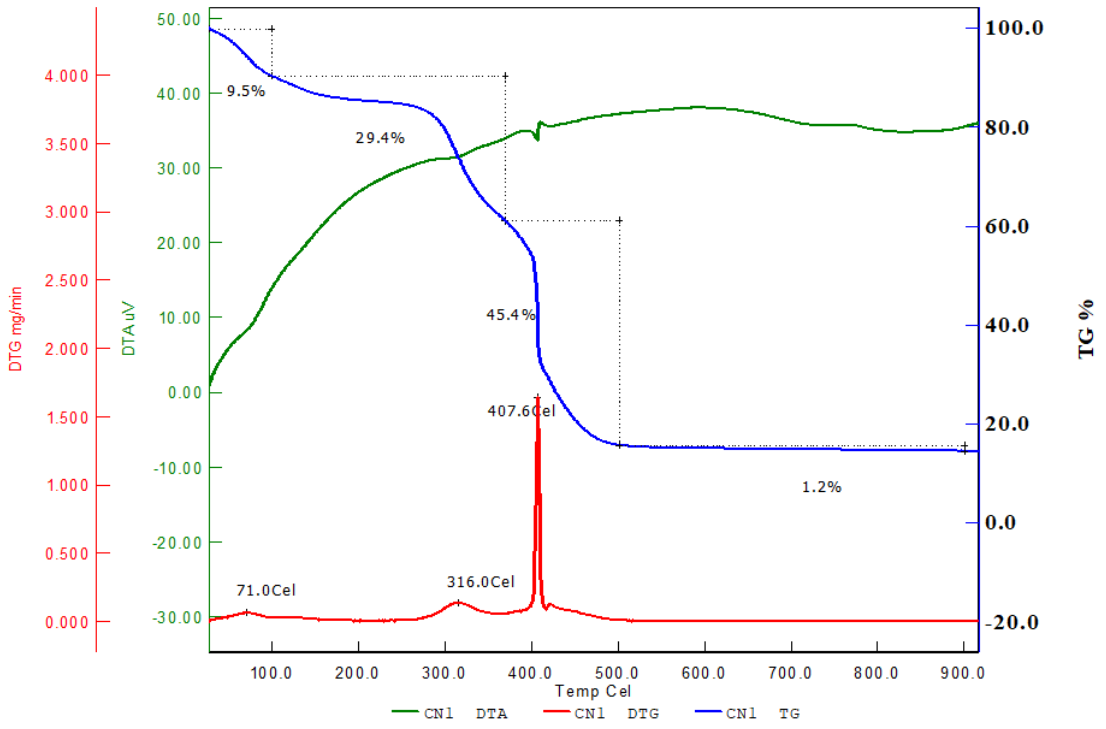
3.3.2 TG / DTA Analizleri;



Şekil 3.33 PVA nanofiberinin TG/DTA analizi

Şekil 3.33' de saf polivinil alkol nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları verilmektedir. Grafikte mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde, PVA nanofiberin 4 basamak halinde ısıl bozunum gösterdiği görülebilir. Bu davranışa literatürde de yaygın olarak rastlanmıştır.[118], [119] İlk kütle kaybı oda sıcaklığı ile 100 ^{o}C arasında olup toplamda başlangıç kütlesinde %10'luk azalma görülmektedir. DTA verisinin çizildiği yeşil eğrinin pozitif yönlü olması, ısı alan (endotermik) bir reaksiyonla karşı karşıya olduğumuzu ifade eder. Bu sebeple meydana gelen düşüşün nedeninin fiber bünyesindeki nem ve çözücülerin buharlaşarak uzaklaşması olarak yorumlanabilir. DTG analizini gösteren kırmızı eğri kuruma olarak adlandırabileceğimiz bu basamakta en hızlı uzaklaşmanın 42,5 ^{0}C'de oluştuğunu ortaya koymaktadır. İkinci bölümde ise %71'lik basamakla en büyük kütle azalması görülmektedir. Polivinil alkolde oluşan bu kütle kaybı, polimerdeki yan dalların bozulması nedeniyle oluşmaktadır. DTG analizinde bozunumun en şiddetli olarak 304.7 ^{0}C'de gerçekleştiğini göstermektedir. Yine DTA verisini gösteren yeşil eğriden görülebildiği gibi eksi yönlü bu pik ısı veren bir reaksiyonun

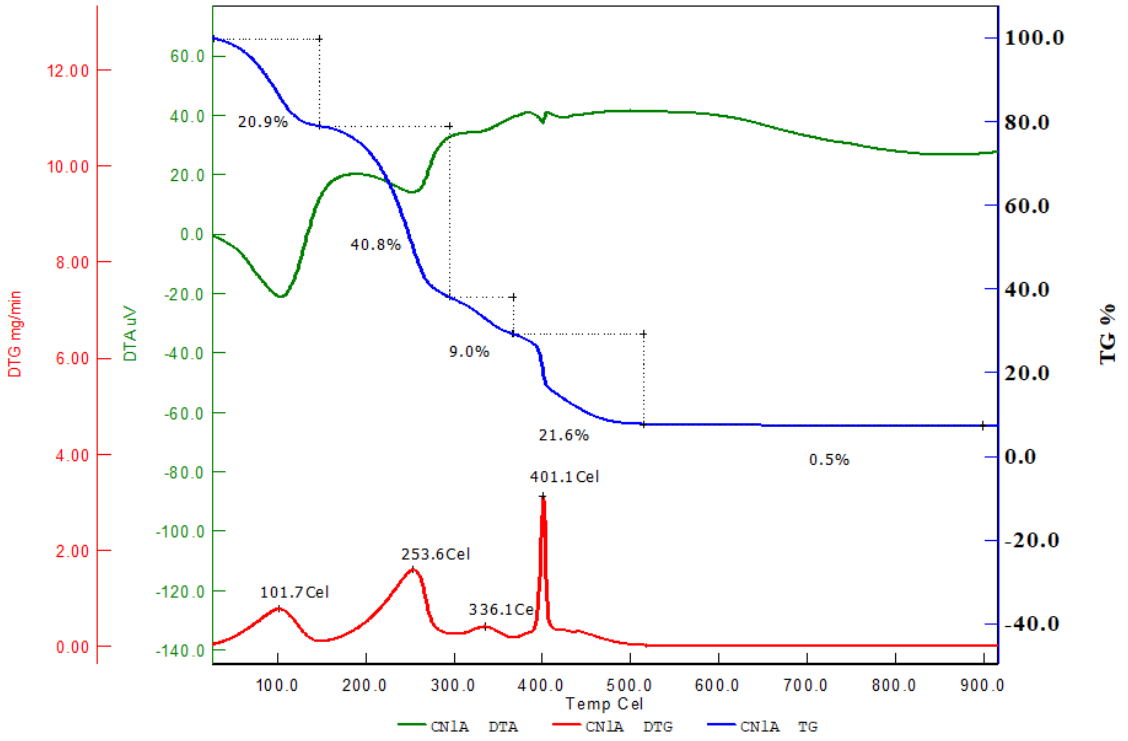
varlığıyla kütle kaybının oluştuğuna işaret etmektedir. Buna göre bu basamakta görülen reaksiyonun polimer malzemenin oksidasyon (yanma) reaksiyonu ile bozunduğu söylenebilir. Ardından üçüncü basamakta kütlede %12,4'lük bir azalma yoğunluklu olarak 430 ^{0}C'de gerçekleşmiştir. Son olarak dördüncü basamakta 450-900 ^{0}C arasında toplamda %6,4'lük ağırlık kaybıyla polivinil alkol yanmıştır.



Şekil 3.34 CN1 kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi

Polivinil alkole ağırlıkça %1,25 borik asit eklenerek oluşturulan CN1 kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen polivinil borat nanofiberlerin ısıl analiz sonuçlarına Şekil 3.34'te yer verilmiştir. Elektro eğirme ile nanofiberlerin üretiminde kullanılan kompozisyonlara temel oluşturan bir kompozisyon olduğu için bu kompozisyonun ısıl analizi önemlidir. CN1 kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde polivinil alkolden üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. Her bir basamakta ısı etkisiyle oluşan kuruma ve oksidasyon gibi reaksiyonlarla oluşan kütle kayıplarında değişiklikler gözlenmiştir. İlk basamakta kütlede %9,5'luk azalma görülmektedir. DTG-DTA analizine göre 71 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve endotermik olan bu kütle kaybının nedeni fiber yapıda bulunan su ve diğer

buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. Saf PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 42,5'ten 71 ^{o}C'ye arttığı görülmüştür. İkinci basamakta %29,4'lük kütle azalması görülmektedir. Gözlenen bozunumun saf PVA yapıda da görülen yan zincirlerin bozulması reaksiyonudur ve endotermik bir reaksiyondur. 316 ^{o}C'de oluşan polimer zincirin yan dallarının bozunumu saf PVA için 304,7 ^{o}C olarak ölçülmüştür. Saf polivinil alkol yapısında bu reaksiyon %70 kayıpla en yüksek kütle kaybını oluştururken, borik asidin varlığı bu basamakta ağırlık kaybını %29,4'e azalmıştır. Bu sonuca bakarak sıcaklıklarda kararlı borik asidin polivinil alkol polimerine yan dal zincirlerinden bağlanarak bozunumu miktarını azalttığı ve bozunum sıcaklığını 11 derece yukarıya yükselttiğini söyleyebiliriz. Bozunumda oluşan bu farklılık polivinil borat molekül yapısının oluştuğuna da işaret etmektedir. Üçüncü basamakta kütlede %45,4'lük en yüksek kütle kaybı 407,6 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. DTA analizinde belirgin bir egzotermik pik olarak beliren bu reaksiyon ana polimer zincirinin oksidasyonu reaksiyonudur. Saf PVA ile karşılaştırıldığında borik asit içeren polivinil borat fiberinin ana polimerin bozunumu daha yüksek sıcaklıklara taşınmıştır. 450- 900 ^{0}C' arasındaki analizde sadece %1,2'lik kütle azalması gözlenmiş olup, polivinil borat nanofiber yapısının %14,5'inin oksidasyona uğramadığı görülmektedir. Kompozisyona sentezleme sırasında %1,25'lik borik asit katkısı yapıldığı göz önüne alınırsa, borik asidin moleküler yapıda polivinil borat yapıya yerleşerek tüm polimer zincirinin ısıl bozununum davranışını iyileştirdiği söylenebilir.

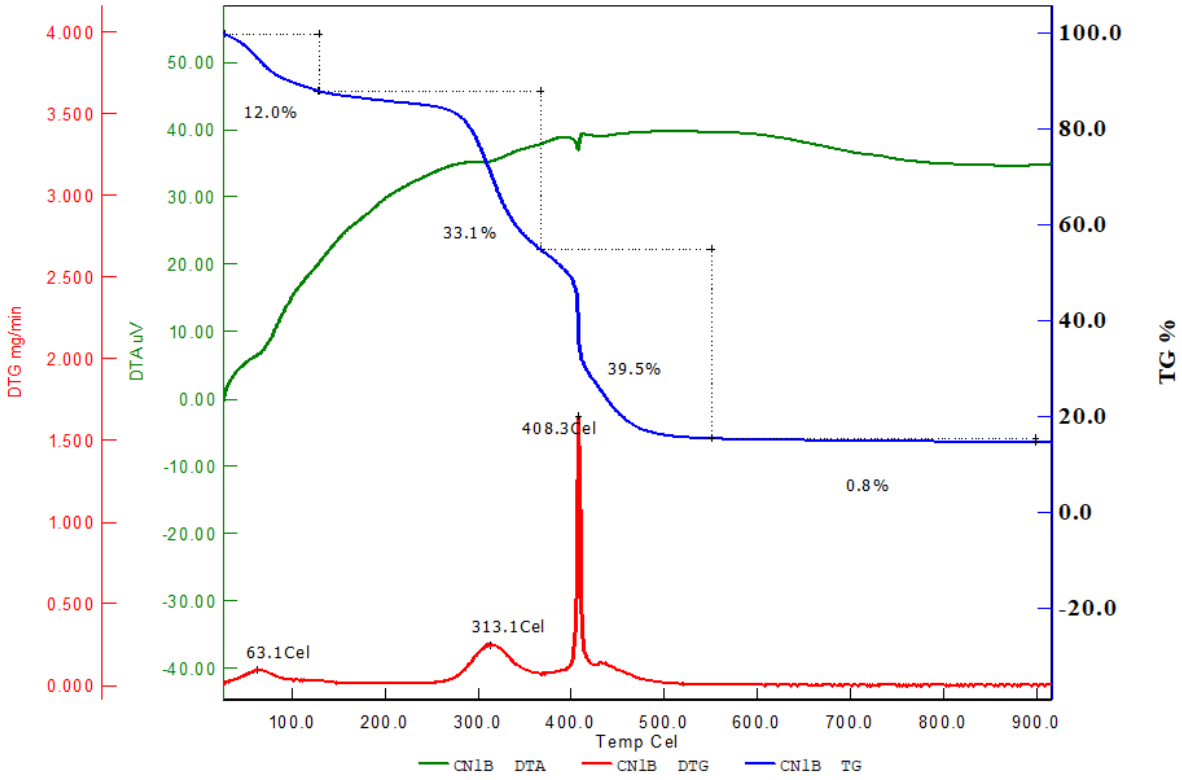


Şekil 3.35 CN1-A kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi

Şekil 3.35'te PVA, borik asit ve gliserin karışımından oluşan CN1-A kodlu kompozisyondan elektro eğirme ile elde edilen polivinil borat nanofiberlerin TG/DTA analizi verilmiştir. Sonuçlar orijinal CN1 kompozisyonu olan polivinil alkol-borik asit kompozisyonuna gliserinin katkısının nanofiberlerin ısıl davranışını tamamen değiştirdiğini göstermektedir. Gliserinin ilavesiyle TG eğrisi büyük bir değişime uğrayarak 5 basamaktan oluşmuştur. Veriler gliserinin polimerik zincire katıldığını ve buna bağlı olarak bozunum davranışının değiştirdiğini göstermiştir. İlk basamakta diğer tüm kompozisyonlarla kıyaslandığında kütlece en büyük değişim, %20,9'luk ağırlık kaybıyla 101,7 ^{o}C'de gerçekleşmiştir. Bu değişim gliserin ilavesi ile fiberlerin neme olan ilgisinin arttığını göstermektedir. DTA analizi sonuçları ilk basamağın ısı alan (egzotermik) bir reaksiyon olduğunu 101,7 ^{0}C'de gözlenen negatif yönlü ve belirgin pik vasıtasıyla göstermektedir. CN1 kompozisyonuna göre kurutma basamağı olarak tanımlayabileceğimiz bu aşamanın gerçekleşme sıcaklığının daha yüksek derecelere itelendiği görülmektedir. İkinci basamakta ise %40,8'le analizdeki en büyük kütle kaybı görülmektedir. 254 ^{o}C'de gerçekleşen bu bozunum ile üçüncü basamakta olan 336 ^{o}C'de görünen %9,0 ağırlık

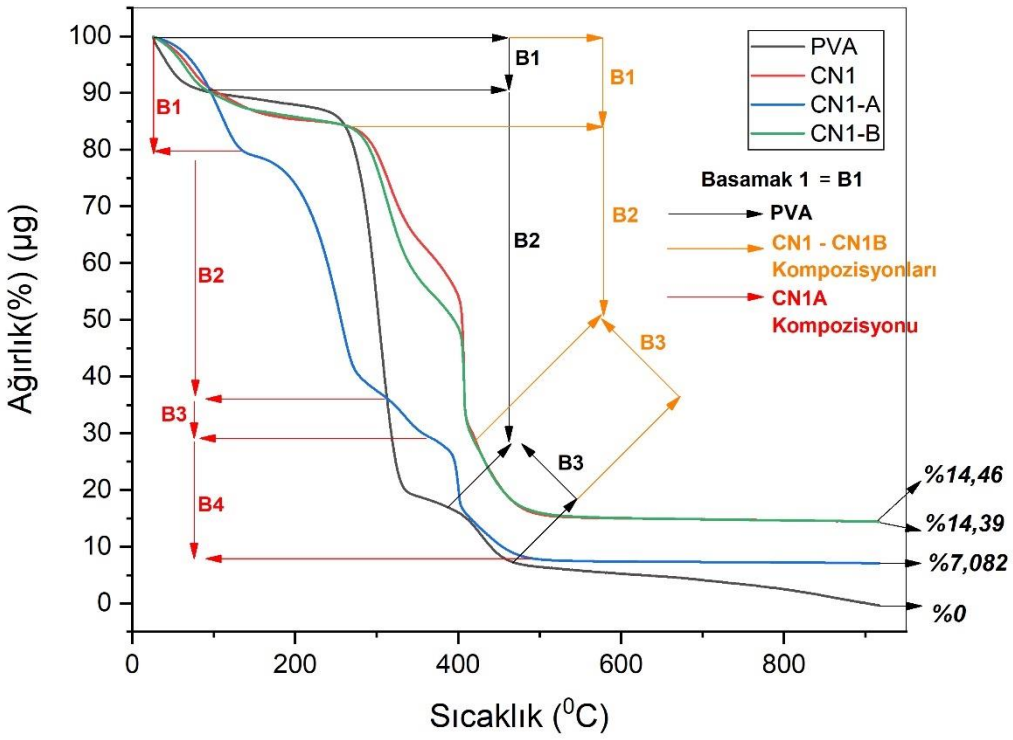
kaybının esterleşme sonucunda oluşan polivinil borat yapısının yan zincirlerin bozulması olduğu söylenebilir. DTA verilerinin çizildiği yeşil eğriden de görülebileceği gibi her iki reaksiyon da negatif yönlü pikler oluşturduğundan egzotermik (ısı veren) reaksiyonlardır ve oksitlenme reaksiyonları olduğu söylenebilir. Dördüncü basamakta yine kütlede %21,6'lık bir azalma ile görülen 401,1 ^{o}C'deki ve egzotermik bozunum polivinil borat yapının ana polimer zincir yapısının bozunumudur. Son olarak beşinci basamakta, 450- 900 ^{0}C sıcaklıkları arasında toplamda %0,5'lık kütle kaybı ile birlikte CN1-A nanofiber numunenin bozunumunun tamamlandığı görülebilir. Isıl bozunum sonrasında %7,2'lik numune arta kalmaktadır. Gliserin içermeye CN1 kompozisyonunun ısıl işlem sonunda bozunmadan kalan %14,5'lik kütlesiyle karşılaştırıldığında, gliserin ilavesinin polivinil borat nanofiber numunenin bozunumunu artırdığını söylemek mümkünüdür.

Sodyum klorür katkılı CN1-B kodlu kompozisyondan elektro eğirme ile elde edilen polivinil borat nanofiberlerin ısıl analizi Şekil 3.36'da sunulmuştur. CN1-B kodlu nanofiberler Şekil 3.36'da mavi eğriyle gösterilen TGA analizi 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. 4 basamakta bozunan sodyum klorür katkılı polivinil alkol ve borik asit kompozisyonun (CN1-B) ısıl davranışının polivinil alkol-borik asit (CN1) kompozisyonu benzer olduğu görülebilir (Şekiller 3.34 ve 3.36). Birinci basamakta 63,1 ^{0}C'de en yüksek oranda gerçekleşen %12'lik kütlesel azalma görülmektedir. Bu azalmanın da CN1 kompozisyonunda olduğu gibi nedeni nem ve benzeri uçucu bileşikleri buharlaşarak uzaklaşmasıdır. İkinci basamakta 313,1^{0}C'de gerçekleşen ve toplamda ağırlıkça %33,1'lik azalmayla yan zincirlerin bozulması görülmektedir. Isıl davranışta gözlenen en yüksek kütle kaybı 408,3 ^{0}C'de görülen kütlede %39,5'lük azalmanın gerçekleştiği bozunum basamağıdır. CN1-B kompozisyonunda orijinal CN1 kompozisyonuyla karşılaştırıldığında 3. Basamakta daha az kütlece azalma meydana gelmiştir. Bu durumun nedeninin nanofiberler üzerinde yerleşen NaCl parçacıkları olduğu söylenebilir.



Şekil 3.36 CN1-B kompozisyonundan üretilen nanofiberin TG/DTA analizi

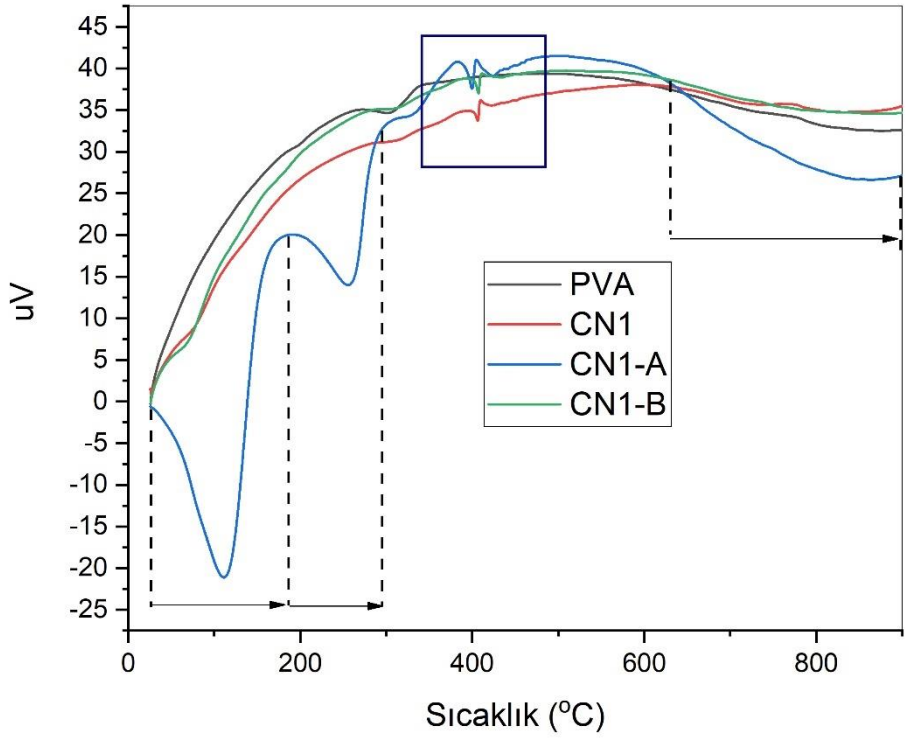
İkinci ve üçüncü bölümler kıyaslandığında CN1 kompozisyonunun aksine 3. bölümdeki kütlece azalma 2. bölümdeki azalmadan daha fazla olmuştur. Bu durumun nedeni ise parçacıkların üzerine tutunan NaCl parçacıklarıdır. Eğer NaCl parçacıkları polimerik zincire Na ve Cl atomları ile katılsaydı 2. Bölümdeki kütle azalması çok daha büyük olacaktı. Son olarak dördüncü bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde %0,8'lik azalma ile tüm CN1-A nanofiber kütlesinin bitmediği ve kütlenin yaklaşık %14,6'lik miktarının arta kaldığı bulundu.



Şekil 3.37 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin TGA analiz karşılaştırması

Şekil 3.37'de PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı TGA analizi sunulmuştur. Genel olarak 4 basamakta gerçekleşen ısıl bozunum davranışlarının gliserinin yapıya eklenmesiyle 5 basamakta gerçekleştiği gösterilmişti. Birinci basamakta, oluşan kütle kayıplarında büyük farklılıkların oluşmadığı ve tüm kompozisyonlar için 100 ^{o}C'nin altında gerçekleşen ve %10-20 arası kütle kayıplarının fiber yüzeyine adsorbe olan su ve benzeri düşük sıcaklıklarda buharlaşan moleküllerin uçurulmasından kaynaklı kurutma basamağı olduğu sonucuna varılmıştır. İkinci basamakta yine 200 ila 300 ^{o}C'ler arasında gözlenen yaklaşık olarak ağırlıkta %75'lere varabilen ağırlık düşüşleri ise polivinil borat yapının yan dal zincirlerinin bozulması olarak yorumlanmıştır. Yapıda borik asit katkısıyla birlikte bozunum basamağının 400 ^{o}C'ye doğru kaydığı söylenebilir. Gliserin katkılı kompozisyon bu davranışın haricinde bir bozunma eğilimi göstererek 300 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda %90'lara varan hızlı bir bozunum sergilemiştir. 450 ila 900 ^{o}C arasında polivinil

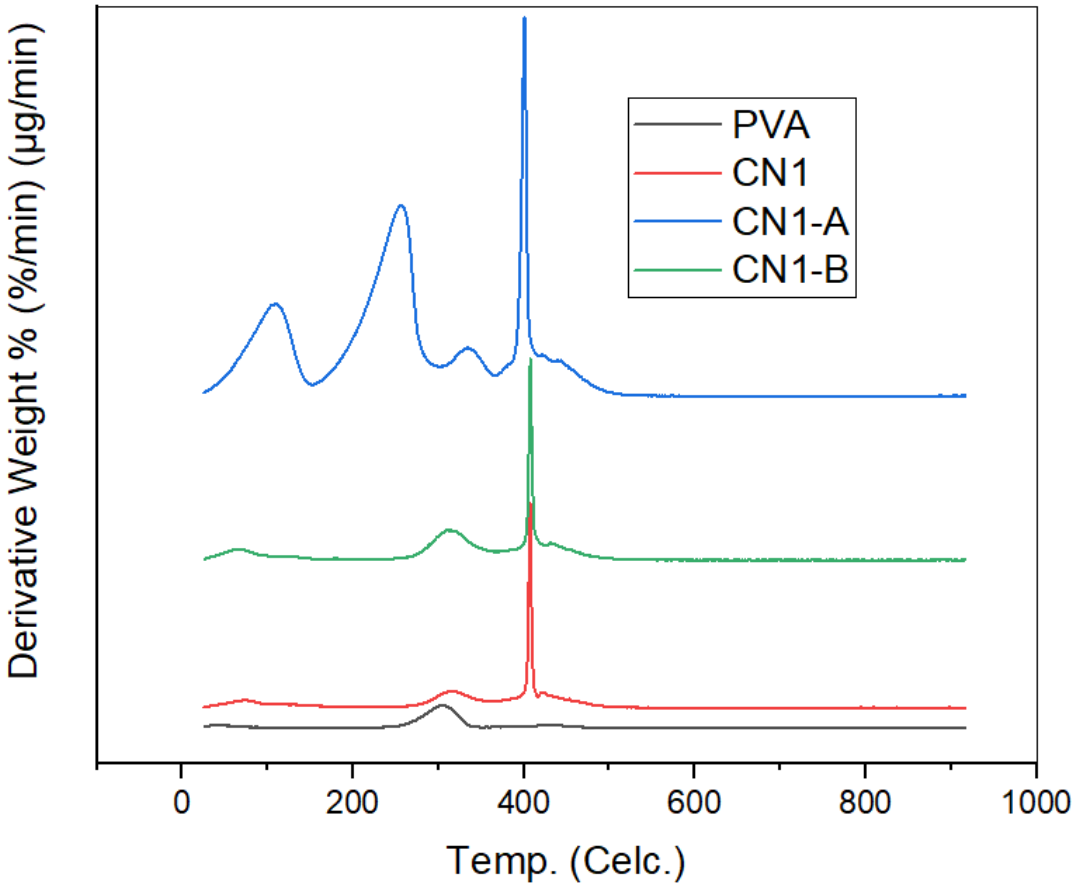
borat ana zincir yapısı bozunuma uğramaktadır. Yapıda esterleşme reaksiyonuna bağlı olarak polivinil alkol ile çapraz bağlanan borik asit varlığı nanofiberlerin ısıl bozunumlarının tamamlanmamasına sebep olur. Özellikle CN1 ve CN1-B kompozisyonunda bozunmadan kalan %14,5'lik kütlenin varlığı çapraz bağlanmalar yardımıyla borik asidin polimerik yapıya entegre edilebildiğini göstermektedir. Oluşan polivinil borat yapı, çapraz bağlardan oluşan kompleks bir yapıdadır ve bozunumu zorlaştırmaktadır. Gliserin ilaveli CN1-A kompozisyonunda da benzer eğilim gözlenmekle birlikte gliserin bozunmayı teşvik ettiğinden arta kalan kütle bu nanofiberler için ağırlıkça %7 değerindedir.



Şekil 3.38 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin DTA analiz karşılaştırması

Şekil 3.38' de ise saf PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTA analizi sunulmuştur. Genel olarak tüm kompozisyonlar 300 ^{0}C'ye kadar kurutma vb gibi ısı gerektiren enzotermik reaksiyonlar ortaya çıkarken, 300 ^{0}C'den sonra ısı veren reaksiyonlarla oksidasyon

benzeri bozunum reaksiyonları görülmektedir. Gliserin katkılı CN1-A kompozisyonunda ise 100 ve 300 ^{0}C'de büyük miktarda ısı ortaya çıkaran reaksiyonlar görülmektedir. Tüm kompozisyonlarda 400 ve 600 ^{o}C'lerde de ısı veren yanma reaksiyonları gözlenebilir.



Şekil 3.39 PVA ve CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberin DTG analiz karşılaştırması

Şekil 3.39' da saf PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTG analizi sunulmuştur. Saf PVA nanofiber en büyük bozunumu 300 ^{o}C'de gösterirken, yapıya borik asit eklenmesiyle oluşan polivinil borat nanofiberler, 300 ve 400 ^{o}C'lerde iki büyük bozunum gerçekleştirirler. Gliserin eklenmiş polivinil borat nanofiberler ise çok daha kompleks bir bozunum davranışı göstererek sırasıyla 100-250-350-400 ve 450 ^{o}C'lerde bozunum pikleri gösterir. Bu duruma neden olan asıl sebep gliserin molekülünün polivinil borat yapıya hem ana zincirlere hem de yan zincirlere esterleşerek dahil

olmasıdır. Gliserin dahil olduğu zincir yapısının yanma eğilimini artırmaktadır. Gliserinin bulunma konumuna göre yanma reaksiyonu daha düşük veya daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelirken basamaklı ısıl bozunum davranışı ortaya çıkar.

3.4 CN2 Kodlu (Dimetil Sülfoksit + PVA + H_3BO_3) kompozisyonun

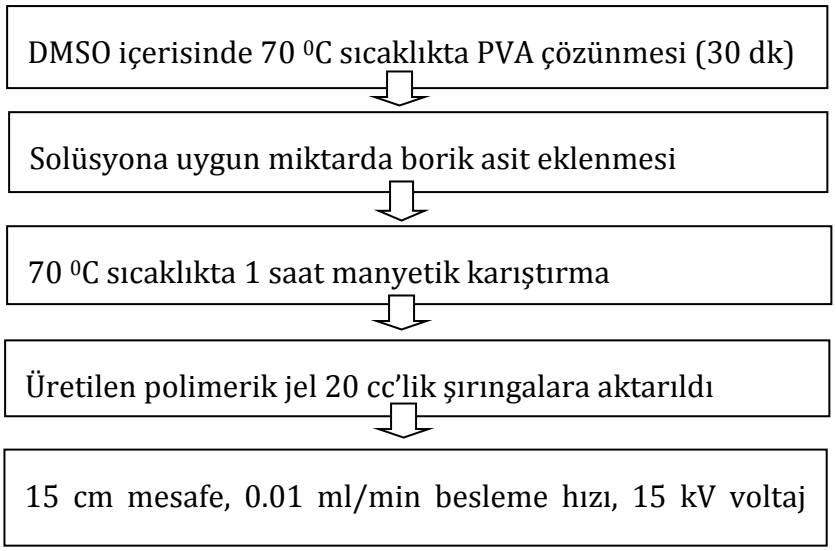
Saf suyun çözücü olarak kullanıldığı CN kompozisyonları kullanılarak elde edilen fiberler ve kimyasal ve ısıl özelliklerine yukarıda detaylı olarak değinilmiştir. Elektro eğirme prosesi kullanılarak daha yüksek kalitede ve daha ince fiberlerin üretimi için bazı ek çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Literatürde dengeli ve ince polivinil borat fiber üretiminde dimetil sülfoksit solüsyon olarak kullanılmıştır [96]. Bu nedenle aşağıda özetlenen bölümde bu amaçlarla saf su yerine dimetil sülfoksitin (DMSO) kullanıldığı çalışmaların sonuçları verilmiştir. Dimetil sülfoksitin (DMSO) çözücü olduğu polivinil alkol ve borik asit kompozisyonları kısaca CN2 olarak kodlanmıştır.

CN2 kompozisyonunda çözücü olarak kullanılan dimetil sülfoksit, saf suya göre polivinil alkol ve borik asidin çözünürlüklerini bir miktar arttırsa bile yapıya katılan sülfür polimerik zincir yapıyı bozmaya başlamaktadır.[96]

Tablo 3.6 CN2 kodlu kompozisyonun gliserin ve NaCl katkılarıyla elektro eğirme parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin değişimi

	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Uygulanan Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)	Yoğunluk(d) (g/ml)	İletkenlik (mS/cm)
CN2	DMSO + PVA + H_3BO_3	PVA=5 H_3BO_3=1.25	18	0,02	1.1554	0.131
CN2-A	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=1.25	18	0,02	0.6039	0.084
CN2-B	DMSO + PVA + H_3BO_3 + NaCl	PVA=5 H_3BO_3=1.25 NaCl=0.5	18	0,02	1.0233	1.86
CN2-C	DMSO + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + NaCl	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=1.25 NaCl=0.5	18	0,02	1.3109	0.573

Genel olarak hazırlanan solüsyonların; viskozite, yoğunluk ve iletkenlik değerleri de gözle görünür oranda düşürmektedir. Buna bağlı olarak CN2 komposizyonlarının elektro eğirme ön denemeleri sonrasında proses çalışma parametreleri; uygulama voltajı 20 kV' den 18kV'ye düşürülerek ve besleme hızı ise 0,02 ml/dk' dan 0,03 ml/dk' ya artırılarak kullanılmıştır.

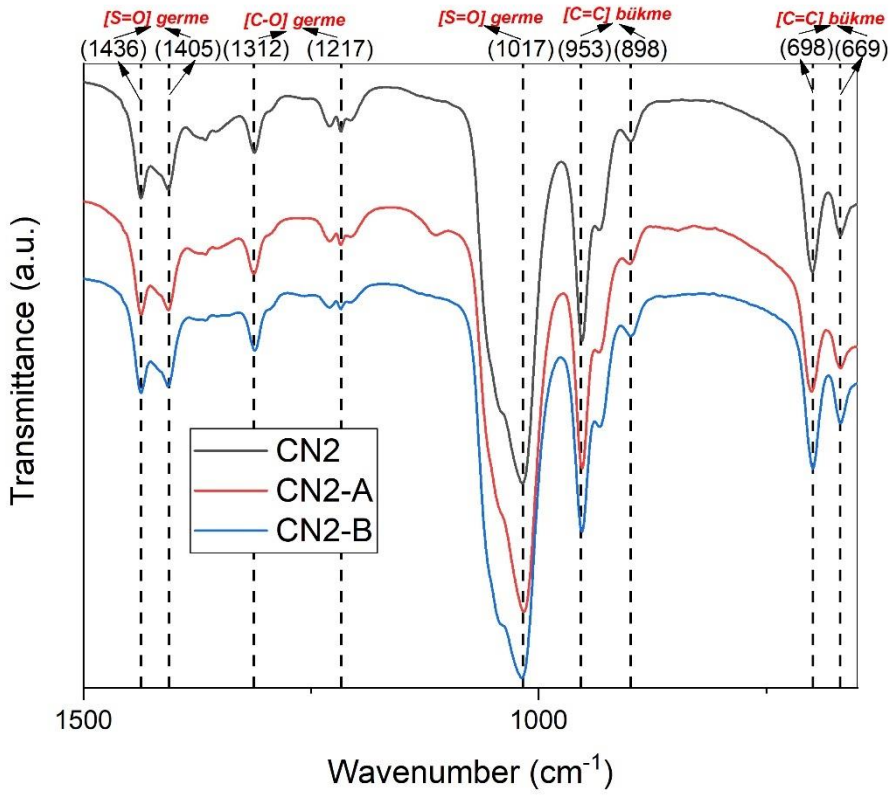


Şekil 3.40 CN2 kodlu (DMSO + PVA + H_3BO_3) kompozisyonun üretim akış şeması

CN2 kompozisyonlarını oluşturulmasında kullanılan proses aşamaları Şekil 3.40'ta şematik olarak verilmiştir. Elektro eğirmede kullanılan solüsyonların oluşturulmasında öncelikle DMSO içerisinde ağırlıkça %5 PVA ve %1 borik asit oranlarında solüsyonun oluşturulması için, 18ml DMSO içerisine başlangıç olarak 1gr PVA eklenerek, 30 dk manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırarak 70 ^{0}C'de çözünme sağlanmıştır. Ardından karışıma ağırlıkça %1 borik asit eklenerek solüsyon içerisinde çözünerek dağıtılmıştır. 70 ^{0}C'de 1 saatlik manyetik karıştırma işlemi sonucu oluşan karışım 20 cc'lik şırıngalara aktarılmıştır.

DMSO + PVA + H_3BO_3 (CN2 – CN2A – CN2B – CN2C) kompozisyonlarının polimerik solüsyonlari, 10 – 20 kV potansiyel voltaj, 0,01 – 0.05 ml/dk besleme hızı ve 15 cm'lik hedef – kaynak arası mesafe temel alınarak elektro eğirme işlemine tabi tutulmasına karşın fiber yapının oluşmadığı gözlenmiştir. Çözücü olarak kullanılan Dimetil sülfoksitin (C_2H_6SO) kullanılması polimer solüsyonundaki karbon miktarının azalarak, kükürt miktarını artmasına sebep olarak polimerizasyonu olumsuz yönde etkilemiştir. Bu sebeple oluşan solüsyonu fiberleşme kabiliyeti çok düşük kalmış ve fiber yapı yerine polimerik solüsyon hedefte bulunan alüminyum folyoya ince film halinde kaplanmıştır. Normal şartlarda elektro eğirme işleminde hedef ile kaynak arasındaki yüksek uygulama voltajı, çözücünün hızla buharlaştırarak ve polimerik solüsyon içerisindeki polimer yükünün birbirini çeken zincir yapıları halinde birleşerek fiber yapısını oluşmasına yol açar. Saf suya alternatif olarak kullanılan DMSO elektro eğirme sırasında tamamen buharlaşmayarak katı polimer

yükünün fiberleşmesini engellemektedir. Aynı zamanda, polimer molekülünde mevcut kükürt iyonlarının varlığı zincir oluşumunun yok edilmesine ve nanofiberlerin dönüşümünün baskılanmasına sebep olur. Hazırlanan CN2 kompozisyonunun yoğunluk, iletkenlik ve viskozite değerleri Tablo 3.5'te detaylı olarak verilmiştir. Buna göre, yoğunluk, viskozite ve iletkenlik değerleri CN1 kompozisyonuna göre ciddi değişimler göstermektedir. CN1 kompozisyonlarının özellikleriyle karşılaştırıldığında CN2 kompozisyonunda yoğunluk 1.0477 g/ml'den 0.6039 g/ml'a düşmektedir. Benzer şekilde DMSO+ polivinil alkol+ borik asit kompozisyonundan oluşan CN2B kompozisyonunun yoğunluğu 1.0233 g/ml olup fiberleşme eğilimi göstermemiştir. Ayrıca DMSO+ polivinil alkol + borik asit + gliserin içeren CN2A solüsyonunun yoğunluğu da 0.6039 g/ml olarak ölçülmüştür. Son olarak DMSO+ polivinil alkol+ borik asit + sodyum klorür ihtiva eden CN2C kompozisyonu için yoğunluk 1.3109 g/ml olarak bulunmuştur. CN kompozisyonlarında yoğunluğun fiberleşme kabiliyetinde etkin olduğu gösterilmiştir. Düşük yoğunluklarda solüsyonun fiberleşmesi meydana gelmemektedir. Solüsyonların iletkenlik değerlerinin analizlerine göre ise CN1 kompozisyonuyla karşılaştırıldığında CN2, CN2A ve CN2B solüsyonlarının iletkenlik değerlerinin sırasıyla, 1.44 mS/cm'den 1.86, 1.44 ve 0.573 mS/cm'a gerilediği görülmüştür. CN2 kompozisyonundaki gözlenen yoğunluk azalma miktarları küçük farklılıklarda meydana gelmesine karşın, iletkenlik değerlerindeki azalmalar onun katları seviyesinde gerçekleşmiştir. Bu sebeple, CN2 kompozisyonlarında fiber oluşumunun gözlenememesi temel olarak çözücünün çok düşük elektrik iletkenliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.41 CN2-CN2A-CN2B kompozisyonunun FT-IR spektrumları

1017 cm^{-1} (S-O) piki ve 957 cm^{-1} (S-S) piki karakteristik olarak tüm kompozisyonlarda bulunmaktadır. Bunun nedeni çözücü olarak kullanılan DMSO'nun yapısında bulunan sülfürden kaynaklanmaktadır. 3341 cm^{-1} (O-H) piki ise şekil 3.41'de bulunan CN1 kompozisyonlarına göre çok düşük şiddette oluşmuştur. Bor ise oksijen ile bağı yaparak (1436 cm^{-1} (B-O)) piki ile yapıya katılmıştır. Şekil 3.38'de gösterilen 1017 cm^{-1} (S-O) piki ve 957 cm^{-1} (S-S) pikleri fiberlerin oluşumundaki en büyük engeller olmuştur. Bu pikler polimerizasyon için en önemli pik olan 3341 cm^{-1} (O-H) pikinin yerini aldıkları için S(Kükürt) katkısı jel yapısında oluşturduğu değişiklik fiber oluşumunu engellemiştir. Fiber yapıların oluşması yerine polimerizasyon olmadan hedefe kütle halinde toplanmasına neden olmuştur. Başka bir deyişle çözücü olarak kullanılan DMSO uygulanan voltajın etkisi ile tamamen çözünmeyerek yapıda kalıntı S(Kükürt) birikmesine neden olduğu bulundu.

4
BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ ELEMENTAL BOR TAKVİYELİ PVA NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

4.1 Elektro Eğirme Yöntemi ile Yüzey Modifikasyonu Uygulanmamış Elemental Bor Partikül Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretimi

Elementel amorf bor birçok araştırmacı tarafından çalışmalarda B_4C üretiminde ve nötron kalkanlama uygulamalarında katkı malzemesi olarak kullanılmıştır [98], [120]. Fakat literatür incelendiğinde elementel borun hiçbir çalışmada elektro eğirme yöntemi ile üretilen fiberlerde katkı malzemesi olarak kullanılmadığı tespit edilmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen çalışmanın amacı elektro eğirme yöntemi ile üretimi kolay olan PVA nanofiberlerin polimerik jellerine 0,1 – 4 ağ. % oranlarında elementel nano bor eklenerek bu jellerden oluşturulan fiberlerin kalitesinde iyileşme ve boyutlarında kontrol sağlamaktır. Farklı oranlarda elementel nano borun (0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5 – 1 – 2 – 3 – 4 ağ. %) 5ağ. % PVA ile saf su içerisinde karıştırılması sonucu elde edilen öncülerden B/PVA fiberlerin oluştuğu ve fiber yapıların elemental nano bor parçacıkları ile dekore edildiği tespit edilmiştir. Elemental nano bor parçacıklarının ağırlıklı olarak fiber kenarlarında ve arasında biriktiği gözlemlenmiştir.

Elementel bor takviyesi viskozite ve yoğunluk gibi solüsyon parametrelerinde artışa neden olurken fiber oluşma ihtimalini saf PVA solüsyonuna göre çok yüksek oranlarda azaltmaktadır. Yüksek viskozite ve yoğunluk solüsyonun akışkanlığını azalttığı için elektro eğirme sırasında dikkat edilecek en önemli husus besleme hızı ve eğirme mesafesinin olabildiğince düşük tutulması gereklidir. İğne ucundan çıkan solüsyon damlasının Taylor konisi oluşturma zorluğu ve yüksek ağırlığa sahip damlanın yer çekimi etkisi ile damlamaya olan meyilli besleme hız ayarını çok önemli konuma taşımaktadır. Elementel borun fiber ile hedefe taşınıp taşınmadığı oluşan fiber tabakanın renginden anlaşılabildiği gözlemlenmiştir. Fiber tabakanın

renginin içeriğindeki bor miktarına göre koyu siyah ve gri renk arası değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.1 Elementel bor katkılı PVA solüsyonların kompozisyon parametreleri

Kod	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)
Bor 0.1	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =0.1	18	0,01
Bor 0.2	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =0.2	18	0,01
Bor 0.3	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =0.3	18	0,01
Bor 0.4	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =0.4	18	0,01
Bor 0.5	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =0.5	18	0,01
Bor 1	Saf Su + PVA + E.Bor	PVA=5 E.Bor =1	18	0,01

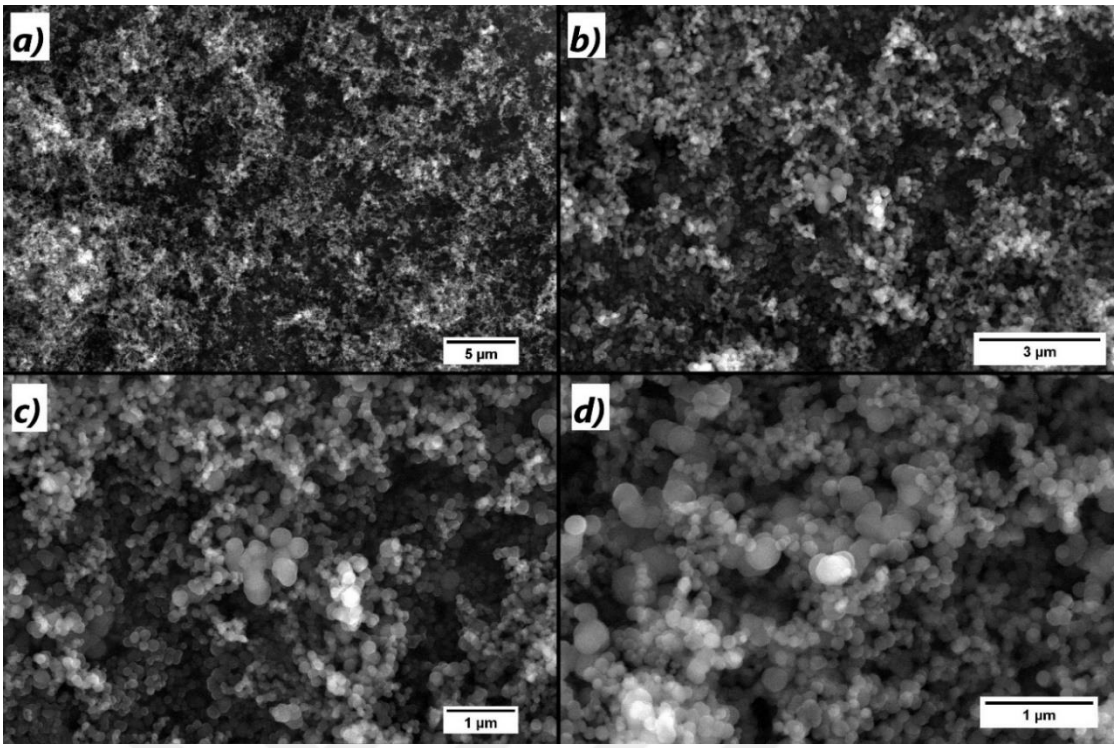
Tablo 4.1'de elementel bor katkısı PVA solüsyonu içinde 0,1 ağ. %'den 1'e kadar değişen miktarlarda kompozisyona katılmış solüsyonların jelleşme sonrası jel formlarının elektro eğirme ile fibere dönüşürken ihtiyaç duyulan elektro eğirme parametreleri verilmiştir. Uygulanan potansiyel voltaj nano bor takviyeli PVA fiber üretimi için 24 – 12 kV değerler arası ön deneyler yapılmıştır. Optimum potansiyel voltaj 18 kV olarak belirlenmiştir. Besleme hızı 0,01 ml/dk olarak ayarlanmıştır. B/PVA olarak isimlendirilmiş bor katkılı PVA nanofiberler numunelerin solüsyonlarında standart olarak ağ. %5 PVA bulunmaktadır. Bor takviye miktarı ağırlıkça % 0,1'den başlanmasının sebebi fiber yapıyı bozmadan PVA fiber üzerine

dekore edilebilecek maksimum nano bor miktarının tayini içindir. Nano bor miktarı ağırlıkça %0,1'den %0,5'e kadar çıkarıldığında fiber yapıda bozulmalar olması ağırlıkça %0,1'den başlamamızın çok doğru olduğunu kanıtlamıştır. Ancak PVA nanofiber solüsyonuna yapılan nano bor miktarının nötron kalkanlama kabiliyetinin geliştirilmesi için arttırılması gerekmektedir. Bu nedenle solüsyon ve elektro eğirme parametreleri değiştirilerek optimum değerler bulunmuştur.

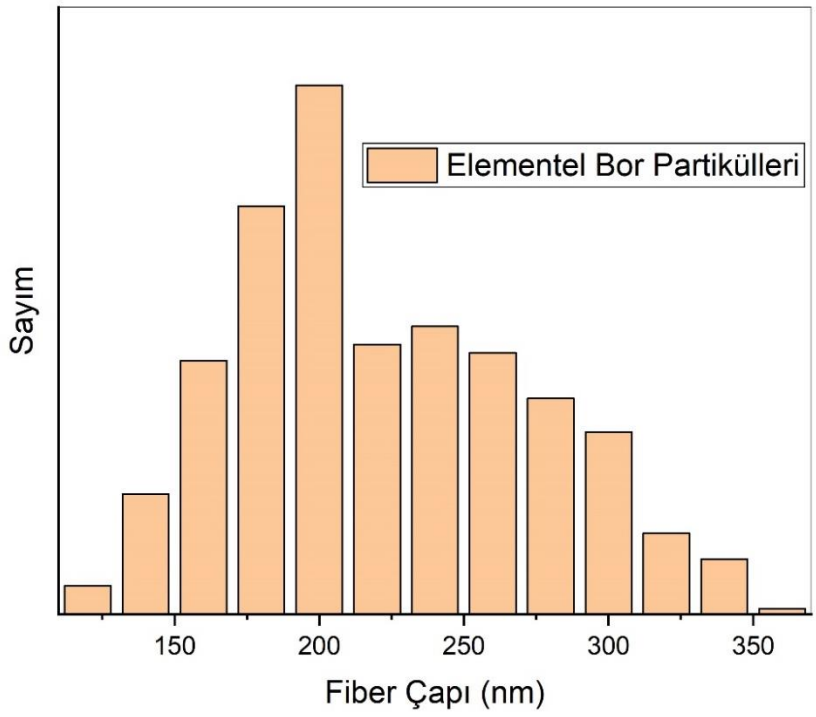
Tablo 4.2 Elementel bor katkılı PVA solüsyonların viskozite ölçümleri

Kod	Viskozite (Poise)
Bor 0.1	2,1625
Bor 0.2	2,1605
Bor 0.3	2,5045
Bor 0.4	2,8105
Bor 0.5	3,4831
Bor 1	3,7465

Saf PVA jelleri ile kıyaslandığında B/PVA jellerinin viskozite değerleri genel olarak parçacık takviyesi ile artış göstermektedir. Yaklaşık 4 poise'a kadar çıkan viskozite değerinin fiber oluşumunu olumsuz etkilemiştir. Fiber oluşumunun azalmasının yanında polimer dolaşıklığı, aglomerasyon ve fiber kalınlaşması gibi elektro eğirme ile üretilen fiber hataları tespit edilmiştir. Düşük viskozitelerde görülen boncuk formasyonları yüksek viskozite nedeniyle minimuma inmiştir. Elementel bor takviyeli PVA fiberlerin optimum viskozite aralığı 1,5 – 2,5 poise arası değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu değerin üstüne çıkılan ağırlıkça % 0,4 – 0,5 – 1 takviye nano bor fiber çalışmalarında hataların çoğalması ve fiber kalitesinin azalması viskozitenin fiber üretiminde önemli olduğunu göstermiştir.

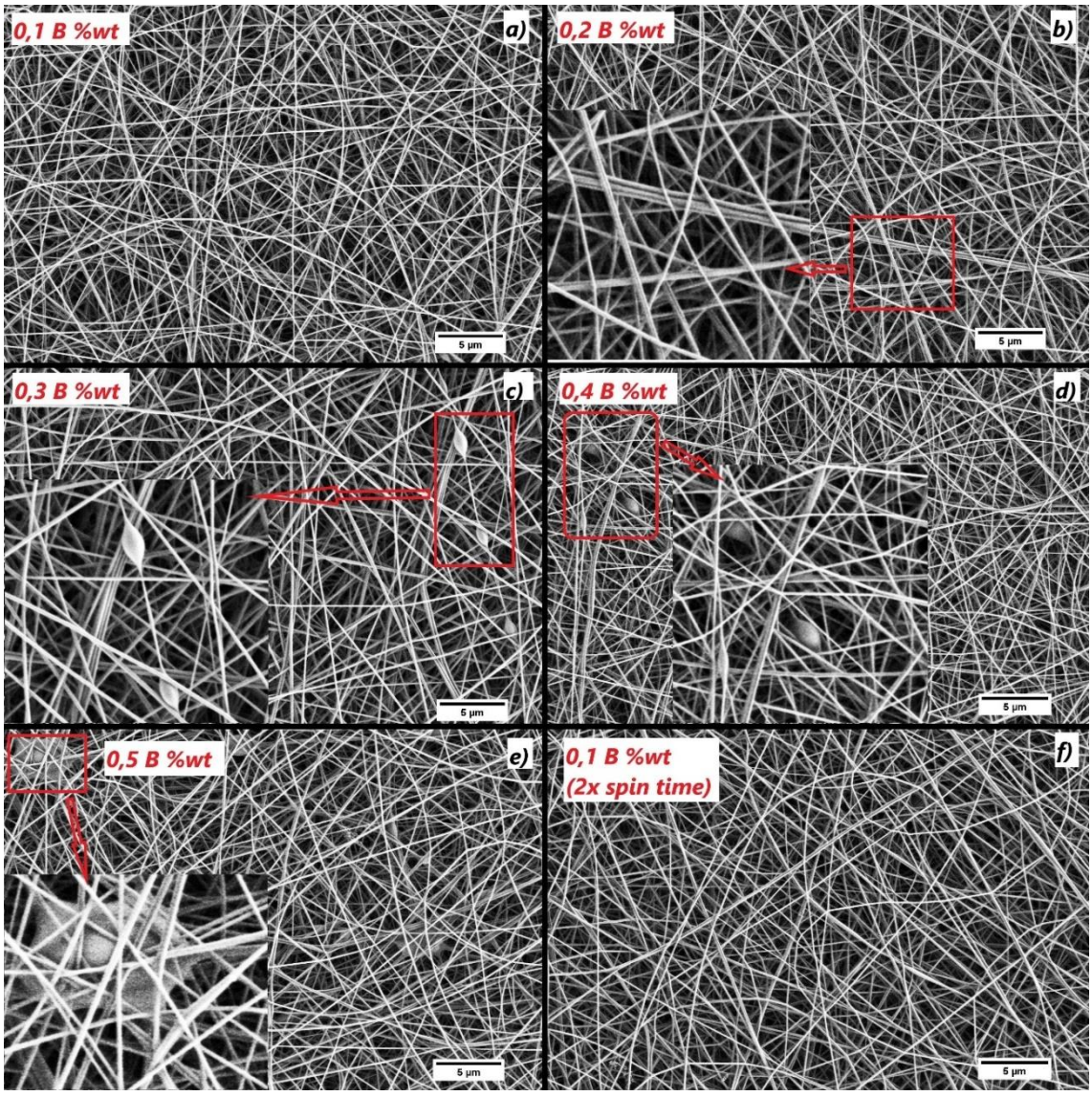


Şekil 4.1 Nano elemental bor parçacıkların SEM görüntüleri



Şekil 4.2 Nano elemental bor mastersizer parçacık boyut analizi

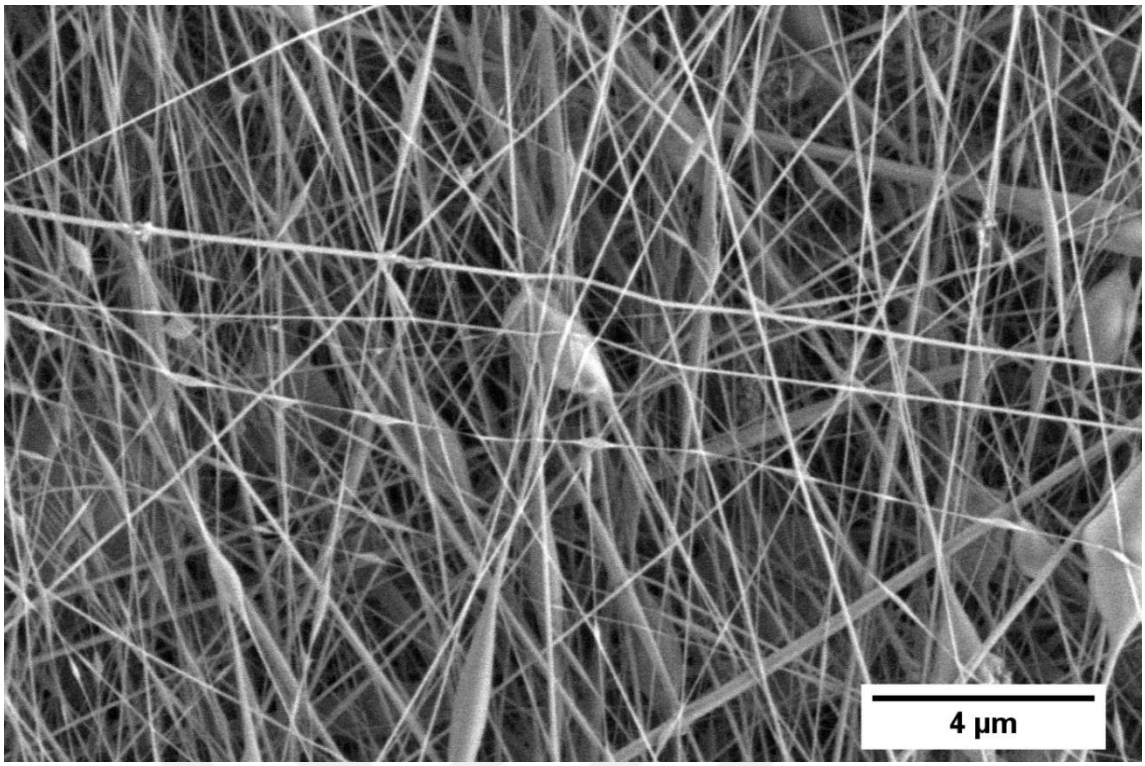
Deneysel çalışmalarda elementel nano bor partikül olarak Pavezyum şirketinden alınan ticari nano bor partikülleri kullanılmıştır. Elementel nano bor partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.1'de sunulmuştur. Parçacık boyutu 0,12 μm ile 0,36 μm arasında değişen partiküller genellikle yuvarlak homojen yapıda olduğu tespit edilmiştir. Partiküllerin 0,24 μm ortalama partikül boyutuna sahip olduğu bulunmuştur. Ek olarak parçacık boyut analizi mastersizer ile ölçülmüştür. Parçacıkların nano boyutta olması PVA nanofiberlerin içerisine girmelerini kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Elementel bor partiküllerin PVA nanofiberlerin içerisine katılması sonucu nötron kalkanlama özelliğinin arttırılacağı öngörülmektedir. Düşük partikül boyutu elektro eğirme sırasında hazırlanan solüsyonun hedefe daha kolay hareketlenmesine neden olmaktadır. Partikül dekore edilmiş fiberlerin üretiminde solüsyon ve elektro eğirme parametrelerinin yansıra partikül boyutu, şekli ve homojen olup olmadıkları da fiber üretiminde önemli rol oynamaktadır. Partikül boyutu düşük olduğu zaman fiberlerin Taylor konisinde oluşan fiberlere katılması kolaylaşmaktadır. Fakat büyük boyutlu partiküller Taylor konisinin bozulmasına ve şırınga ucunda jelin tıkanmasına neden olabilmektedir. Partikül şekli ve homojenliği ise fiber kanalı diye tabir ettiğimiz Taylor konisinden ilk çıkan fiber oluşum kanallarına gelen partiküllerin diziliminin düzenli ve kesintisiz olmasını sağlamaktadır. Aksi durumda fiberde boncuk formasyonu, aglomerasyon ve fiber dolaşıklığı gibi elektro eğirme hataları oluşabilmektedir. Nano borların PVA nanofiberlerin içine katılması için yapılan ilk deneylerde 200 nm altı parçacıkların sadece fiber yapısına katıldığı bulunmuştur. Daha büyük partiküllerin topaklanarak kaynaktan hedefe bir partikül topağı halinde iletildiği ve oluşan nanofiberlerin arasında sıkıştığı anlaşılmıştır. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda bor partiküllerine yüzey modifikasyonu yapılarak partiküllerin topaklanmasının önüne geçilmek istenmiştir. Yüzey modifikasyonu ile fiber yapıya katılan nano bor miktarı arttırılarak nötron kalkanlama kabiliyetinin arttırılması öngörülmüştür. Ancak yüzey modifikasyonu yapılmadan bor partiküllerinin PVA nanofiber içerisindeki davranışının detaylı olarak anlaşılması gerekmektedir.



Şekil 4.3 Bor katkılı PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri (a)0,1%wt – b)0,2%wt – c) 0,3%wt – d)0,4%wt – e)0,5%wt – f)iki kat spin zamanı)

Şekil 4.3'te değişen miktarlarda nano bor içeriğine sahip solüsyondan elektro eğirme yöntemi ile üretilen PVA fiberlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Elektro eğirme işlemi sırasında Taylor konisinde oluşturulan yetersiz yüzey gerilimi nedeniyle 15kV kritik değerin altındaki denemelerde yoğun boncuk oluşumu yaşanmıştır. PVA ve su karışımında PVA konsantrasyonu 5ağ. % olarak alınırken bor katkısı 0,1 ve 0,5ağ.% arası değişmektedir. Şekil 4.3 (a)'da görüldüğü gibi, Fiber oluşumu için katkı maddesi olarak kullanılan minimum bor takviye miktarı olan nano bor ilavesinin ağırlıkça %0,1'i için yüksek kaliteli fiber oluşumu gözlemlenmektedir. Üretilen fiberler pürüzsüz yüzeylere sahiptir, fiber çapı tüm

uzunlukları boyunca eşittir ve lifler arasında çok az aglomerasyon (polimerik dolaşıklık) gözlenmiştir. En önemlisi, fiber oluşum etkinliğinin çok yüksek olduğunu ve dahil edilen nano bor parçacıklarının jel yapısına başarılı bir şekilde entegre edildiğini gösteren dokunmamış fiber mat boyunca boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Benzer yüksek kaliteli lif oluşumu, Şekil 4.3 (b)'de gösterildiği gibi, bor konsantrasyonu ağırlıkça yüzde 0,2'ye yükseltildiğinde de gözlenmiştir. Şekil 4.3 (b)'de kırmızı çerçeve ile vurgulanmış bölgenin yüksek büyütmeli SEM görüntüsünde, bu numunedeki lifler arasında polimerik dolaşıklık olduğunu gösteren daha yakın bir aralıkta birbirine yapışan fiberler görülmektedir. Tam tersine, Şekil 4.3 (c) ve (d)' de görüldüğü gibi bor konsantrasyonu ağırlıkça 0,3 ve 0,4ağ. %' e yükseltildiğinde lifler üzerinde boncuk oluşumu meydana gelmiştir. Boncuk oluşumu düşük viskozite değerlerinde ve topaklanmış partiküllerin fiber akışına engel olduğu jellerde görülmektedir. Boncuk oluşumu, polimerik jel öncüsü içinde elementel borun aglomere olması nedeni ile gerçekleşmiş olabilir. Artan bor içeriği ile nano boyutlu bor parçacıklarının sol bileşimi içinde homojen olarak dağılması, nano boyutlu parçacık etkileşimi ve aglomerasyon nedeniyle zordur. Solüsyondaki nano bor parçacıklarının kümelenmesi sonucunda, elektro eğirme işlemi sırasında akışın kesintiye uğradığı, bu nedenle de fiber yapılar üzerinde boncuk oluşumu meydana geldiği düşünülmektedir. Başlangıç kompozisyonundaki artan nanoparçacık içeriği ile boncukların boyutu ve sayısının artma eğiliminde olması bu yaklaşımı desteklemektedir. Şekil 4.3 (e)'de 0,5 ağ. % takviye yapılan PVA nanofiberlerin nano bor artışı ile hata miktarı artmıştır. Nano bor takviyesi ile oluşan fiber dolaşıklığı ve boncuk oluşumu gibi iki farklı hataların birleşerek polimer aglomerasyonuna neden olduğu kırmızı çerçeve ile gösterilmiştir. Nano bor takviye miktarı arttıkça fiber hatalarının da çoğalacağı bu değişimlerle kanıtlanmıştır. Şekil 4.3 (f)'de ise 0,1 ağ. % nano bor takviyesine sahip fiberlerin elektro eğirme süreleri arttırılarak iki katına çıkarılmıştır. Eğirme süresini arttırmak kalın fiber mat oluşumu ve gözeneklerin azalması gibi değişimlere neden olmuştur.



Şekil 4.4 1wt% bor katkılı PVA nanofiberlerin SEM görüntüsü

Şekil 4.3'te 0,1 ile 0,5ağ. % arasında PVA nanofibere nano bor takviyesi yapılırken daha yüksek bor takviyesinin fiber morfolojisi üzerine etkilerinin araştırılması için 1ağ. % nano bor takviyeli PVA solüsyonları hazırlanarak elektro eğirme ile nanofiber elde edilmiştir. Şekil 4.4'te 1 ağ. % elementel bor takviye edilmiş nanokompozit fiberlerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Ağırlıkça yüzde 1'den daha düşük bor oranına sahip numunelerde katkı partikülü miktarı düşük olduğu için fiber morfolojisi üzerinde büyük değişimler meydana gelmediği tespit edilmişti (Şekil 4.3). 1ağ.t% nano bor takviyeli kompozisyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde boyutları 2µm'den daha büyük boncuk şeklinde yapıların meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca daha önce 0,5ağ. % nano bor takviyeli jelden üretilen nanofiberlerde görülen geniş fakat sınırlı bölgelere yayılmış topaklanmaların tüm fiber yapıyı sardığı tespit edilmiştir. Yüksek oranda partikül miktarı katkısı topaklanma ve tomurcuklanma gibi hataların yanı sıra fiberlerin şişmesi ve yüksek kalınlıkta fiber elde edilmesine yol açmıştır. Nötron kalkanlama çalışmalarımız için bor katkısının daha fazla arttırılması gerekirken bir yandan da fiber yapı tamamen bozulmaya başlamıştır. Başlangıç kompozisyonuna ağırlıkça

yüzde 1'den daha yüksek (2 – 3 – 4ağ. %) elementel bor eklenmesi sonucu fiber oluşumunun gerçekleşmediği ve 4 poise üzeri viskoziteler nedeniyle fiber oluşum mekanizması bozulmuştur. Hem daha fazla bor parçacığının yapıya katılması için hem de fiber yapının bozulmaması için etanol, bütanol ve izopropil alkol kullanılarak solüsyona H+ iyonu verilmesi ile Bor parçacıkları pozitif yükleyerek bu zorluklar aşılabileceği öngörülmüş ve bu kapsamda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.2 Yüzey Modifikasyonu ile Elemental Borun PVA Nanofiberlerin Yüzeyine Tutunmasının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

4.2.1 Elemental Bor Parçacıkların Yüzeylerinin Pozitif Yüklenmesi;

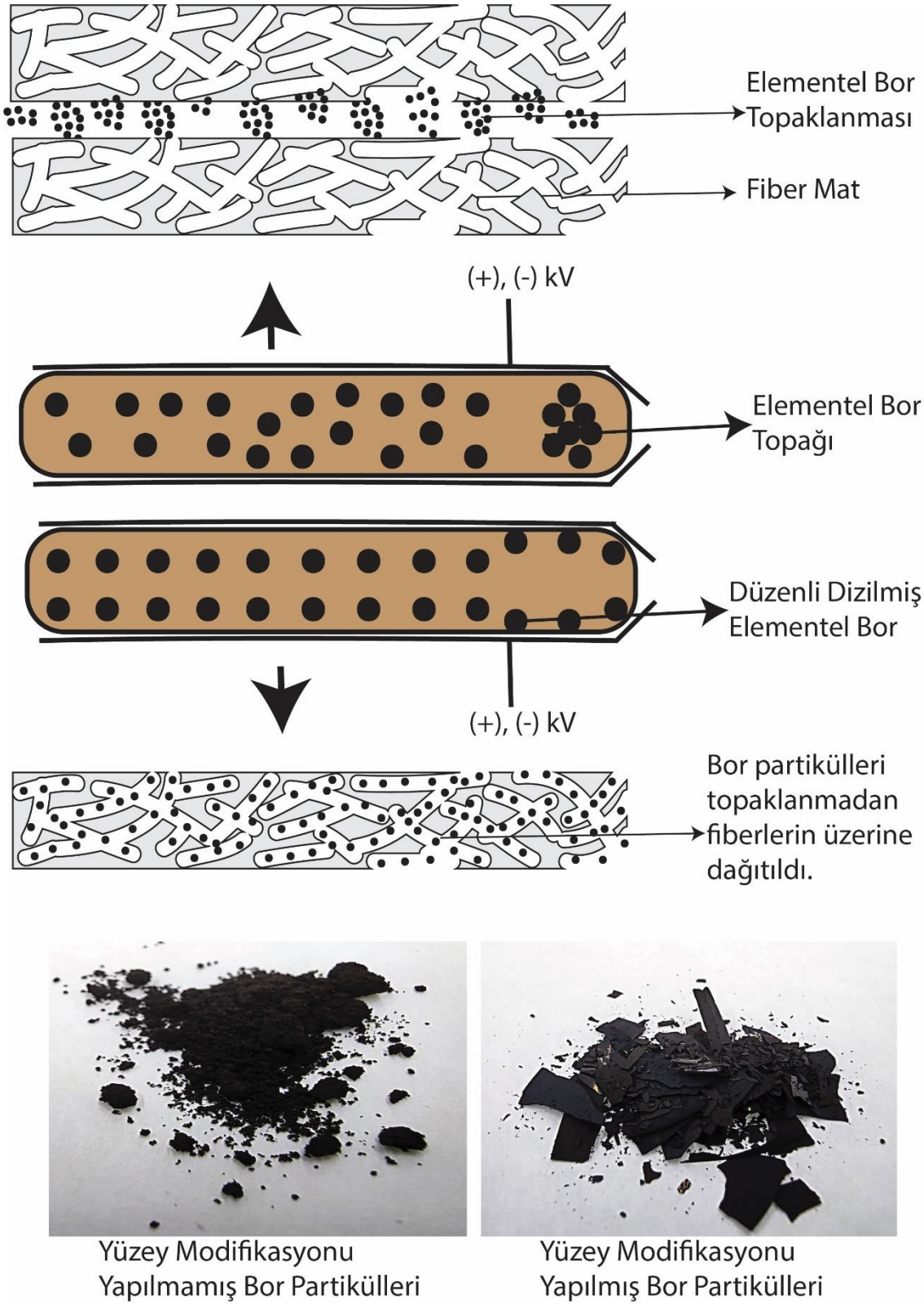
Nötron kalkanlama çalışmalarında daha yüksek kalkanlama değerlerine ulaşmak için PVA nanofiberlere takviye miktarlarının 1 ağ. % nano bor eklenmesinden 3 -4 ağ. % nano bor takviye değerlerine çıkarılması gerekmektedir. Bu nedenle nano bor takviyeli PVA solüsyonuna nano borlar eklenmeden yüzey modifikasyonu için alkol solüsyonlarına katılmıştır. Alkollerin ortalama pH değerleri yedi civarında nötrdür ve güçsüz asit olarak kabul edilebilirler. Alkoller karbon atomuna OH- grubu bağlanması ile elde edilmektedir. Alkollerin kapalı molekül formüllerini göz önünde bulundurduğumuzda görürüz ki hepsinde OH grubu bağlıdır. Bu noktada bir kavram karmaşası olduğu görülmektedir. OH- grubu bağlı güçsüz asitler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Yani OH- grubu bağlı olması o malzemeyi bazik yapmaz. Eğer -OH grubu bir bileşikte varsa bazik olarak tabir ediyorduk fakat alkollerde bu durum biraz farklıdır. Alkoller zayıf asitler olarak bilinirler ve su gibi iyonlaşabilirler ama suda iyonlaşmazlar. Çünkü alkoller eğer iyonlaşırsa OH^- iyonu yerine H^+ iyonunu verir bu nedenle asidik karakterlidir. Fakat bu asidik özellik çok zayıFT-IR hatta nötr bile sayılabilirler. Ama yine de bütün alkoller aynı değildir.[105]

Tablo 4.3 Yüzey modifikasyonunda kullanılan alkollerin özellikleri

Alkol Türü	**Etanol**	**Bütanol**	**İsopropil Alkol**
Formülü	C_2H_5OH	C_4H_9OH	C_3H_7OH
Kaynama Noktası (^{0}C)	78,23	117,7	82,6
Yoğunluk(g/cm^3)	0,78945	0,81	0,786
Viskozite (m.Pa.s or cP)	1,074	2,573	1,96

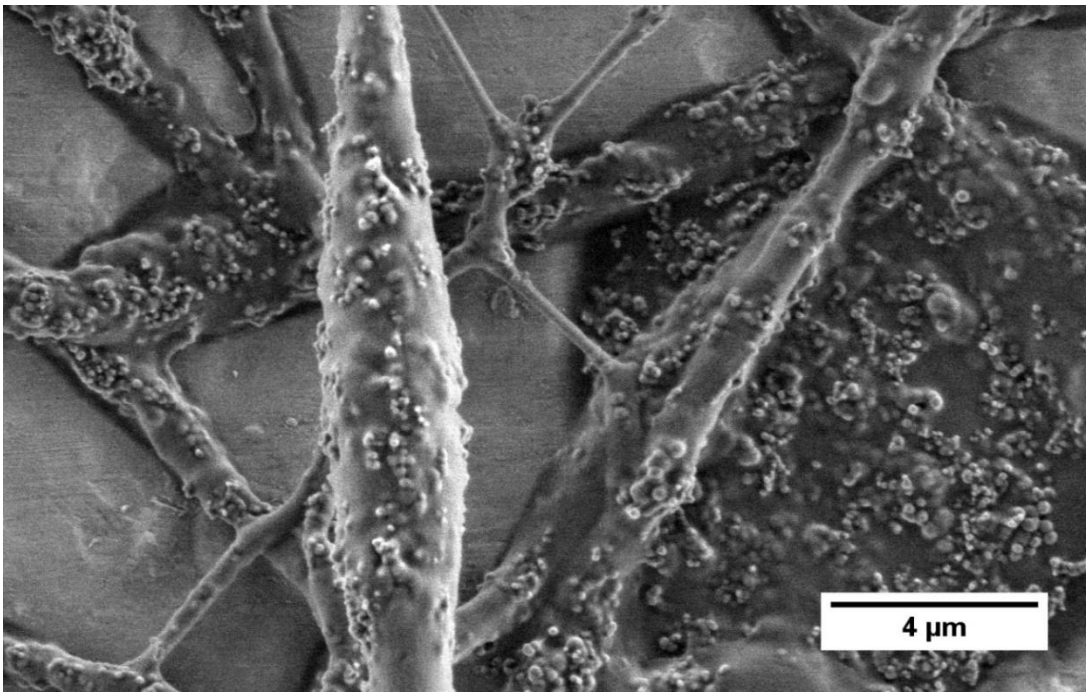
Yüzey modifikasyonunda kullanılan alkoller kaynama noktası, yoğunluk ve viskozite gibi üç önemli parametreleri Tablo 4.3'te verilen alkoller değerlendirilerek fiber oluşumu üzerinde katkıları ve dezavantajları yorumlanmıştır. Kaynama noktası üzerinden bir değerlendirme yapıldığında elektro eğirme için en düşük kaynama noktasına sahip olan alkol uçuculuğu ve kalıntı olarak fiberde kalmayacak olması nedeniyle en doğru seçenek olacaktır. Yoğunluk ve viskozite olarak değerlendirildiğinde ise nano bor takviyesi ile PVA jellerinin viskoziteleri 4 poise üzerine çıktığı için düşük viskozite ve yoğunluktaki alkoller ideal fiber üretimini sağlayacaktır. Tüm değerlendirmeler etanolün yüzey modifikasyonu için en doğru tercih olduğunu gösterse bile seçilen tüm alkoller ile ön deneyler gerçekleştirilerek morfoloji değişimi ve nano borun fiber yapıya katılımı incelenmiştir.

Şekil 4.5'te nano borun yüzey modifikasyonu ve nano borların fiber yapıda dağılımın değişimi gösterilmiştir. Yüzey modifikasyonu yapılmamış elementel bor partiküllerinin topaklanarak fiberlerin arasında kaldığını ve tekil olarak fiberlerin içine veya üzerine toplanmadığını analizlerimizde görülmüştür. Yüzey modifikasyonu ile parçacıkların amorf dağınık toz görüntüsünden düzenli dizilmiş plakalara dönüştükleri görülmektedir. Fotoğraflarda görülen toz yapısındaki bu değişim alkollerin H+ iyonu ile yüklenerek birbirlerine belirli mesafelerde sıralı durmaları ile mümkün olmuştur.



Şekil 4.5 Nano borun yüzey modifikasyonu ile fiber yapıya katılımının değişimi

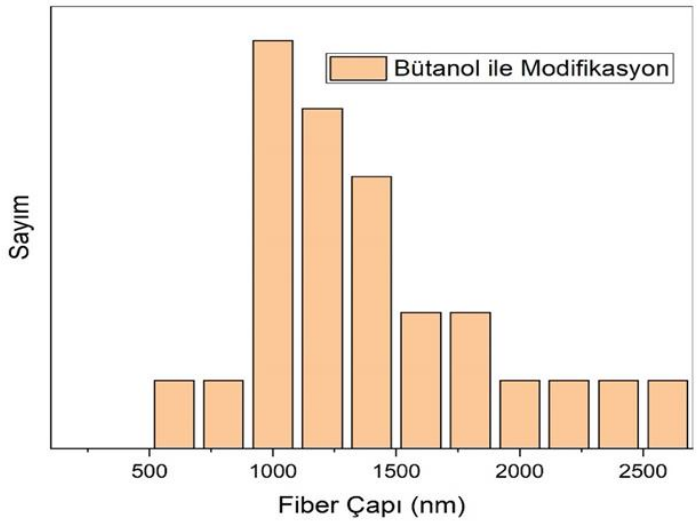
Yüzey modifikasyonu öncesi elementel bor partiküller jel yapıya düzensiz ve gelişigüzel dağılmışlardır. Elektro eğirme sırasında uygulanan voltaj ile dağınık duran partiküller belirli kümeler oluşturarak homojen dağılımlı nano bor partiküller yerine homojen dağılımlı nano bor partikül birikintileri oluşmuştur. Bu partikül topaklanmaları nedeniyle ortalama partikül boyutları 1mikro metre üzerine çıktığı için nano borlar fiber içinde veya üzerinde değil fiber matların aralarında yer almışlardır. Parçacıkların jelleşme öncesi alkolle yıkanması ve alkolün solüsyona katılması ile hem parçacıklar yüklü şekilde düzenli bir dizilim oluştururken hem de alkol katkısı ile çözücü takviyesi yapılarak fiberlerin viskozitesi düşürülerek fiberlenme kabiliyetleri arttırılmıştır.



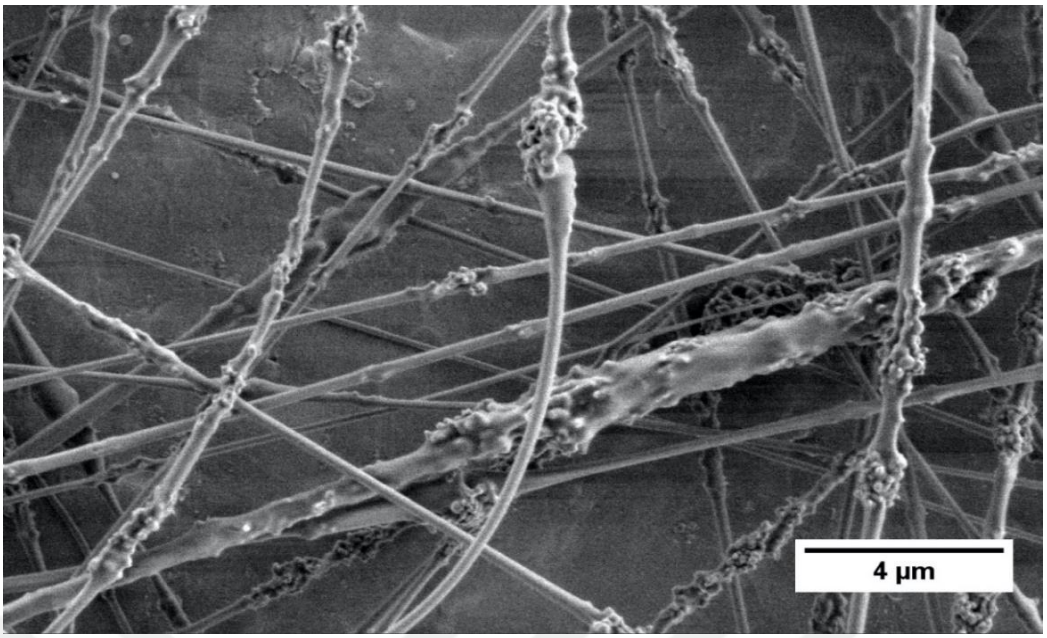
Şekil 4.6 Çözücü alkol olarak bütanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.6'da bütanol ile yapılan çalışmalarda beklendiği gibi 1ağ. % oranında eklenen pozitif yüklü nano bor partiküller fiber matların arasında yer alacaklarına Şekil 4.5'te gösterildiği gibi fiber yapıların içerisine ve üzerine tutundukları gözlemlenmiştir. Fakat bütanol 'ün yüksek kaynama noktası fiber oluşumu sırasında bütanol 'ün hepsinin buharlaşmayarak hedefte nano bor takviyeli PVA jellerin toplanmasına neden olmuştur. Bütanol 'ün yüksek viskozitesi nedeniyle oluşan fiberlerin kalınlaştığı tespit edilmiştir. B/PVA kompozisyonlarında bütanol

kullanılmasının olumsuz etkilerinin yanı sıra Şekil 4.3' te gösterilen yüzey modifikasyonu olmayan nano borların fiber üzerinde yapıya katılmazken bütanol ile yüzey modifikasyonu sonucunda nano borların tüm fiber yüzeyini sardığı görülmüştür. Bu oluşuma bütanol etkisi ile elementel nano bor partiküllerinin yüzeyinin pozitif yüklenmesinin sebep olduğu düşünülmektedir. Bazı bölgelerde ise fiber oluşmadığı ve sadece PVA-Bor solüsyonunun yüksek iletkenlik nedeniyle direk olarak hedefe iletilmesi sonucu kaplama oluştuğu tespit edilmiştir. Bazı çalışmalar için dezavantaj görülen bu tüm fiber yüzeyinin takviye malzemesi ile kaplanması başka çalışmalar için istenen bir durum olabilir. Bu duruma ek olarak partiküller fiber oluşturmanın yansıra Al folyo üzerinde PVA solüsyonu içine dağılmış bor partikülleri olarak yüzeyde toplanmıştır. Fiber çapının bu denli yüksek olması ve fiberlerin azınlıkta kalması nedeniyle daha iyi bir fiber partikül ilişkisi için diğer alkoller denenmiştir. Bütanol ile yüzey modifikasyonunda ortalama fiber çapı yaklaşık 1000nm'ye yükselmiştir. Tespit edilen en kalın fiberlerin yaklaşık 3000nm çapa sahip olduğu bulunmuştur. (Şekil 4.7)

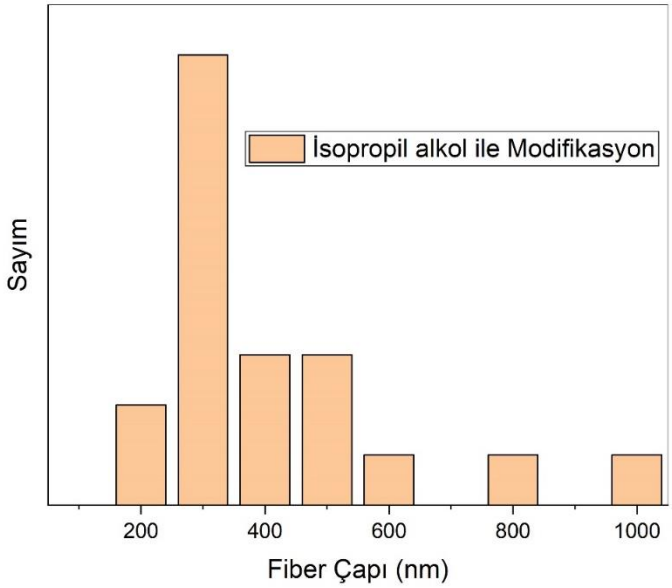


Şekil 4.7 Çözücü alkol olarak bütanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi

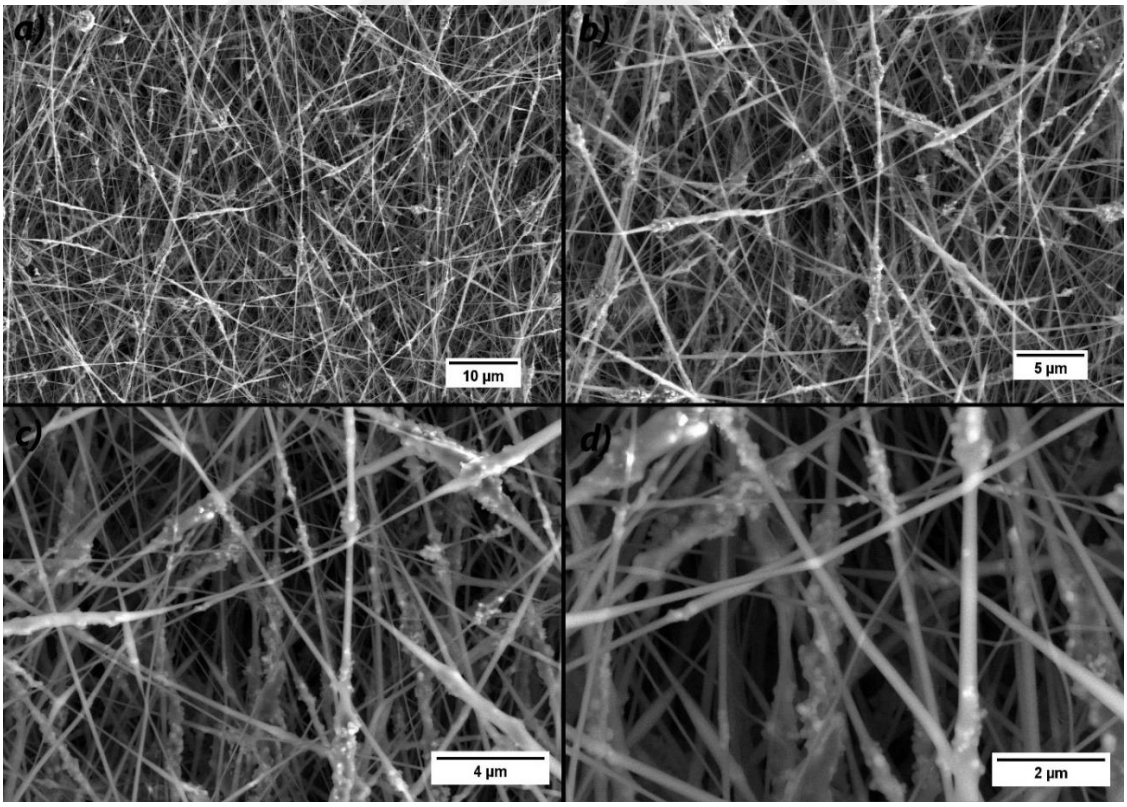


Şekil 4.8 Çözücü alkol olarak İsopropil alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Tablo 4.3'te izopropil alkolün bütanole göre kaynama noktasının 117,6 ^{0}C'den 82,6 ^{0}C'ye ve viskozitesi 2,573'ten 1,96 poise değerine düştüğü gösterilmiştir. Kaynama noktasının düşmesi Al folyo üzerinde toplanan jel kalıntı miktarını ve fiberlerin üzerindeki nano bor katkılı PVA jellerin azaldığı Şekil 4.8'de verilmiştir. Kaynama noktasının 30 ^{0}C'ye yakın azalması fiber morfolojisindeki kalıntı miktarını azaltmış ve fiberlerin üzerindeki nano borların belirli bölgelerde topaklanmasının önüne geçmiştir. Bütanol yerine kullanılan izopropil alkolün viskozite değerlerinin ise Tablo 4.2 'de verilen nano bor takviyeli PVA jellerinin viskozite değerlerinin de altına düşmesi ile de fiber miktarının arttığı ve fiber kalınlığının azaldığı görülmektedir. Yüzey modifikasyonu için izopropil alkol kullanılması ile ortalama fiber çapının bütanol 'e göre 1000 nm'den 350 nm'ye düşerken en kalın fiber boyutu 3000 nm'den 1000 nm'ye kadar azaldığı Şekil 4.9 şekilde fiber boyut analizi ile verilmiştir. İzopropil alkol kullanımı bütanol kullanımına göre önemli gelişmeler sağlasa bile hala belirli bölgelerde 1000nm'yi kalınlıkta fiberler ve fibere dönüşmeden hedefte toplanan nano bor takviyeli PVA jelleri görülmüştür. Optimum fiber morfolojisi eldesi için kaynama noktasının ve viskozitenin düşmesi gerekmektedir. Bu nedenle son olarak etanol ile yüzey modifikasyonu çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 4.9 Çözücü alkol olarak isopropil alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi



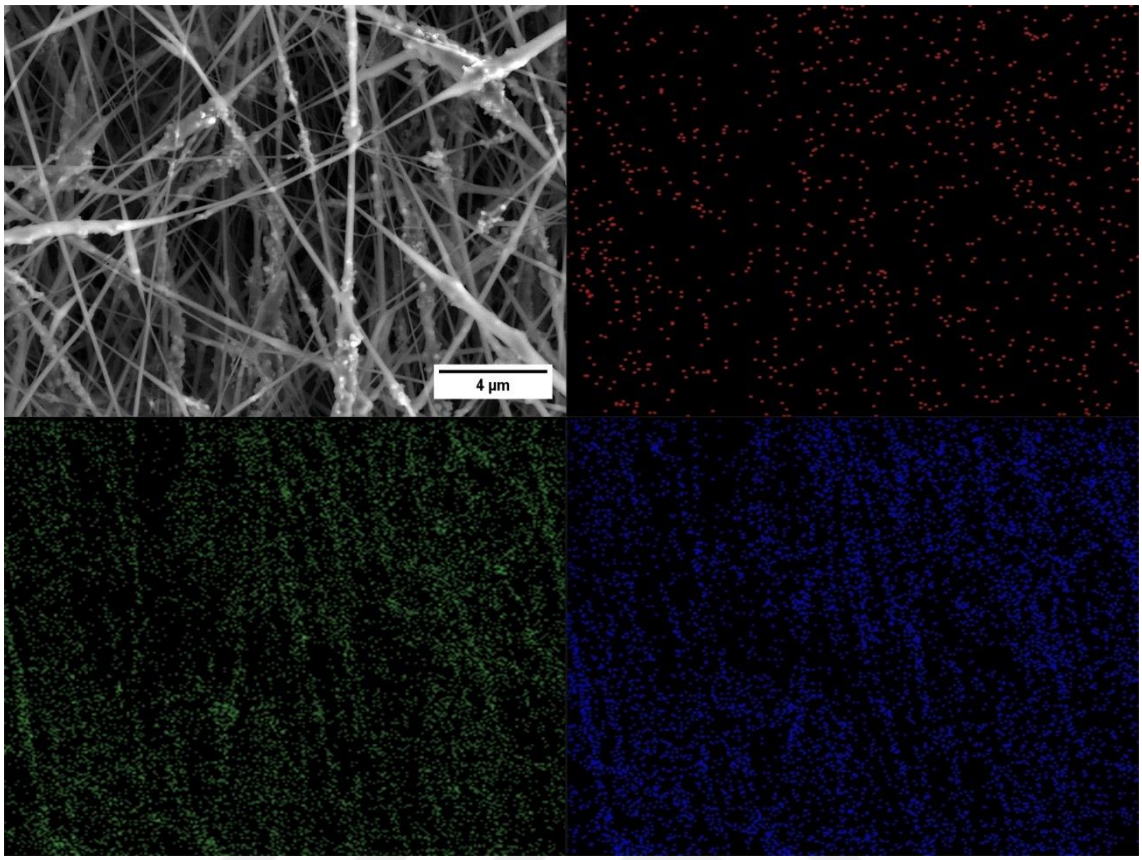
Şekil 4.10 Çözücü alkol olarak etanol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.10'da pozitif yüklenme için denenen bir diğer alkol olan etanol kullanılarak üretilmiş numunelerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde etanol 'ün muadillerine göre daha düşük yoğunluk, kaynama noktası ve viskozite değerleri nedeniyle 200nm ortalama boyuta sahip fiberler ve bu fiberlerin üzerinde yüksek oranda birikmiş nano bor partiküllerinin oluşmasına neden olduğu görülmektedir. Tüm çözücü özelliklerinin fiber yapı üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında her biri için ayrı bir mekanizma işlediği anlaşılmıştır.

Seçilen alkoller arasında 78,23 ^{0}C ile en düşük kaynama noktasına sahip etanol elektro eğirme sırasında uygulanan voltaj etkisi ile nano bor takviyeli PVA jellerin tüm çözücülerini buharlaştırdığı için bütanol ve izopropil alkolde görülen hedefte jel birikmesi görülmemiştir. Saf PVA solüsyonlarında çözücü olarak kullanılan saf sudan etanolün daha düşük kaynama noktasına sahip olması Şekil 4.3'te verilen modifikasyon olmadan PVA solüsyonuna katılan nano bor ile üretilen fiberlerde görülen polimer dolaşıklığı ve boncuk formasyonu oluşumu gibi fiber hatalarının giderilmesini sağlamıştır.

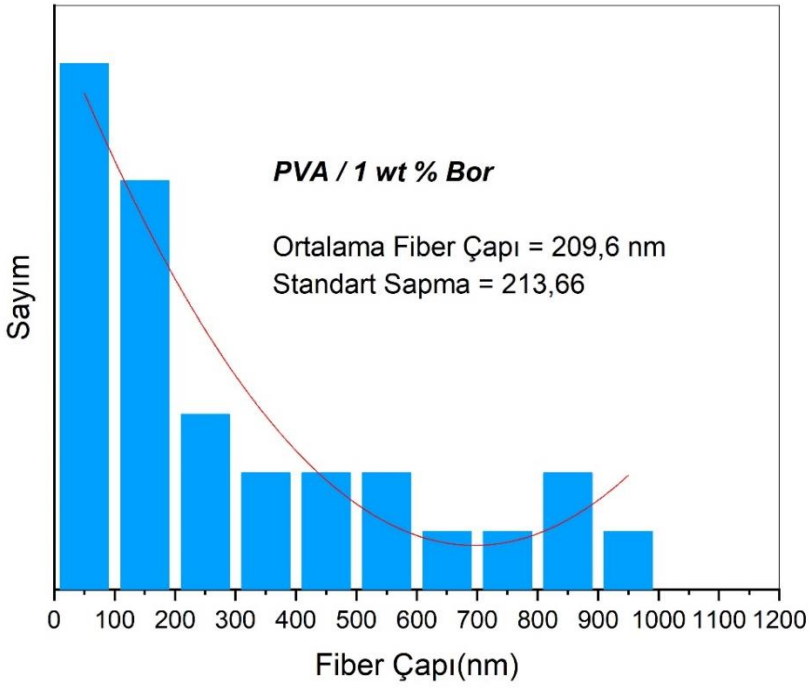
Tablo 4.3'te verilen etanol viskozite değerinin 1,074 poise olması ve Tablo 4.2'deki nano bor katkılı PVA jellerin viskozite değerlerinin ise 2,5 poise üzerinde olması etanol kullanımı ile toplam solüsyonun son viskozitesinin Tablo 4.5'te verildiği gibi 2 poise değerinin de altına düşmesine neden olmuştur. Viskozite değerinin nano bor takviyeli PVA nanofiber üretimi için optimum aralığa inmesi ile fiber kalitesinin Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de görülmektedir.

Etanolün modifikasyon için solüsyona katılması ile bütanol ve izopropil alkolde görülmeyen optimum fiberler üretilmiştir. Şekil 4.10(d) incelendiğinde fiberlerin 30000X büyütmede alınan SEM görüntüsü nano bor partiküllerin fiber üzerinde kaplama şeklinde toplandığı görülmüştür.



Şekil 4.11 Etanol kullanılan solüsyonden üretilen fiberlerin SEM ve EDX haritalama görüntüleri (b)Bor içerik, c)karbon içerik, d)oksijen içerik)

Bor parçacıklarının varlığı SEM görüntülerinden açıkça anlaşılsa bile yapılan EDX analizinde bor, karbon ve oksijen oranları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. EDX analizi incelendiğinde bor parçacıklarının homojen şekilde yapıya dağıldığı ve neredeyse tüm fiberlere tutunduğu görülmektedir. Ayrıca karbon ve oksijen oranlarının fazlalığı polimerik zincir yapısının düzgün bir şekilde oluştuğunun en büyük kanıtıdır. Homojen bor dağılımı hem fiber mekanik özelliklerini arttırabileceği gibi aynı zamanda tez çalışmasında uygulama olarak tasarlanan nötron kalkanlama aşamalarında büyük bir artış sağlayacağı öngörülmektedir.



Şekil 4.12 Çözücü alkol olarak etanol alkol kullanılan solüsyon ile üretilen fiberlerin boyut analizi

Bütanol, izopropil alkol ve etanol ile yapılan nano bor partiküllerin yüzey modifikasyonu sonucu fiber üzerinde biriken nano bor miktarının arttırılması çalışmalarında düşük fiber boyutları nedeniyle etanol ile hazırlanan solüsyon seçilmiştir. Fiber boyutları 50 nm'den 1000 nm'ye kadar değişirken ortalama fiber çapı 209,6nm olarak Şekil 4.12 verilmiştir. Fiber kalınlıklarının 50-1000 nm aralığında değişmesinin nedeni etanol ile pozitif yüklenen nano bor partiküllerin fiber üzerinde kaplama gibi davranmasından kaynaklanmıştır. Üzerinde hiçbir birikme olmayan PVA nanofiberler 50 nm kalınlığa kadar düşerken nano borların yüksek oranda biriktiği fiberlerin ise 1000nm kalınlığa kadar çıkmaktadır.

Tablo 4.4 Yüzey modifikasyonu yapılmış nano bor takviyeli PVA solüsyonlarının solüsyon ve elektro eğirme parametreleri

Kod	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)	Yoğunluk (d)g/ml
Bor 0.1	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=0.1	15	0,02	1,02
Bor 0.2	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=0.2	15	0,02	0,994
Bor 0.3	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=0.3	15	0,02	1,01
Bor 0.4	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=0.4	15	0,02	1,07
Bor 0.5	Saf Su + Etanol + PVA +E. Bor	PVA=5 Bor=0.5	15	0,02	1,16
Bor 1	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=1	15	0,02	1.021

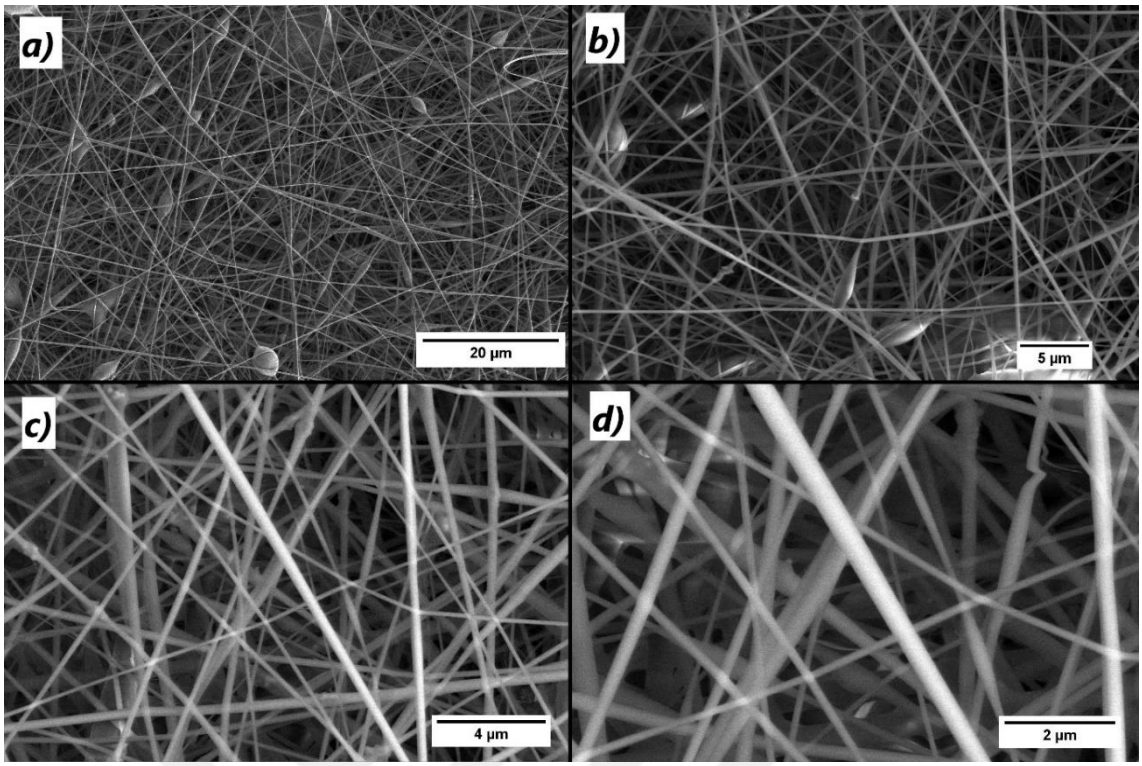
Etanol ile pozitif yüklenmiş nano bor partiküllerin PVA solüsyonlarında kullanılması ile solüsyon ve elektro eğirme parametrelerindeki değişimler Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Tablo 4.1'de modifikasyon çalışması yapılmadan PVA solüsyonuna eklenen nano bor partikülleri ile üretilen jellerin ve fiberlerin solüsyon ve elektro eğirme parametreleri verilmiştir. Tablo 4.1 ile Tablo 4.4 karşılaştırıldığında uygulanan potansiyel voltajın 18 kV değerinden 15 kV 'ye düşerken besleme hızı ise iki katına çıkarak 0,02 ml/dk olmuştur. Jel yoğunlukları da etanol katkısı ile azalmıştır. Etanol katkısı ile solüsyonun akışkanlığı da artarken nano borun PVA solüsyonu içindeki dağılımı ve homojen karışım oranı yükselmiştir.

Tablo 4.5 Yüzey modifikasyonu yapılmış nano bor takviyeli PVA solüsyonlarının viskoziteleri

Kod	Viskozite (Poise)
Bor 0.1	1,7981
Bor 0.2	1,8309
Bor 0.3	1,9007
Bor 0.4	1,9932
Bor 0.5	2,0368
Bor 1	2,1656

Etanol ile yüklenmemiş bor partiküllerin kullanıldığı nano bor takviyeli solüsyonlarda viskozite değerleri 4 poise'a kadar çıkarken etanol ile yüklenmiş bor partiküllerinin kullanıldığı nano bor takviyeli PVA solüsyonları sadece 2 poise'ın çok az üstünde değere kadar çıkabilmiştir. Nano borlar PVA nanofiberler üzerinde birikirken optimum viskozite değerleri nedeniyle boncuk formasyonu ve polimer dolaşıklığı gibi fiber oluşum hataları oluşmamıştır. Viskozite değerlerinde görülen düşüklük 2ağ. % bor takviyeli PVA fiberlerin oluşmasına olanak sağlamıştır. Her ne kadar fiberler istenildiği gibi olmasa bile 4ağ. % bor partiküllü PVA solüsyonu kadar bir fiber tabakadan söz etmek mümkündür. 0,1ağ. %'den başlayarak 1ağ. %'ye kadar viskozite değerleri 1,7981'den 2.1656 poise değerine kadar çıkmıştır. Ağırlıkça %4 nano bor takviyeli PVA nanofiberlerde viskozite değeri 2.5 poise olsa bile fiber yapı bor partiküllerinin kendi aralarında ağsı bir partikül yapısı oluşturdukları için bozulmuştur.

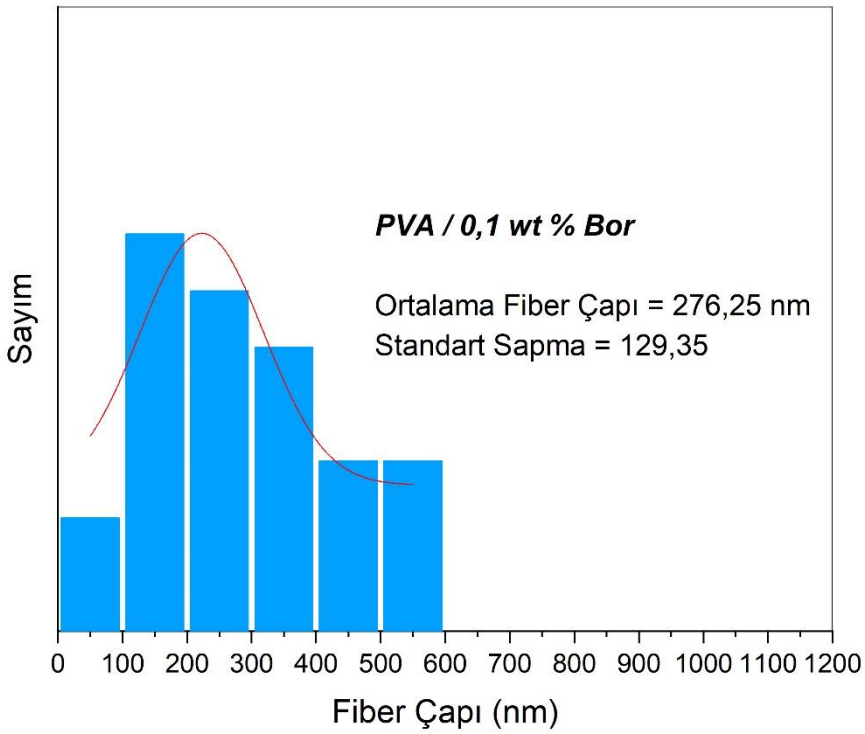
Bor takviyeli PVA fiberlerin elektro eğirme üretimi için CN kompozisyonlarına kıyasla daha düşük değer olan 15 kV potansiyel voltaj kullanılmıştır. Besleme hızında büyük değişimler yaşanmazken hedef kaynak arası mesafe 20 cm olarak ayarlanmıştır. Bor takviyeli fiberlerin en önemli farklılaştırıcı özelliği fiberlerin borun rengini alarak siyaha dönüştüğü gözlemlenmiştir



Şekil 4.13 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

Parçacıkların pozitif yüklenme işleminde en uygun çözücünün etanol olduğu bulunduktan sonra daha önce 0,1-0,5ağ. % PVA solüsyonuna nano bor takviye oranlarında yapılan deneyler tekrarlanmıştır. İlk olarak Şekil 4.13 'de gösterilen 0,1ağ. % nano bor takviyesi ile PVA nanofiberler oluşturulmuştur. Muadili olan yüklenmemiş bor parçacıkları ile üretilen fiberlere göre fiberler üzerinde az da olsa parçacıklar görülebilmektedir. Ayrıca büyük boncuk formasyonları (bor parçacıklarının fiber içinde sıkışarak fiberin belli bir bölgesinde şişkinlik yapması) fiber yapının birçok noktasında görülmektedir. Fiber morfolojisinde bölgesel olarak gözlemlenen şekil bozukluklarının elementel bor partiküllerin fiber yapıya daha çok katılması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Etanol kullanılmayan orijinal fiberlerde 0,1ağ. % bor katkısı fiber çap dağılımı dar ve şekil bozukluklarının minimum gözlemlendiği, tüm numuneler arasında en iyi fiber oluşumu elde edilen kompozisyondur. Fakat parçacıkların pozitif yüklenmesi ve fiber etrafında toplanması için eklenen ethanol, başlangıç solüsyonunun viskozitesini düşürmesi nedeniyle fiber yapıda boncuk yapı oluşumuna sebep olmuştur. Solüsyon iletkenliği yüksek olsa bile boncuk yapıların oluşumu engellenememiştir. Bu nedenle nano bor

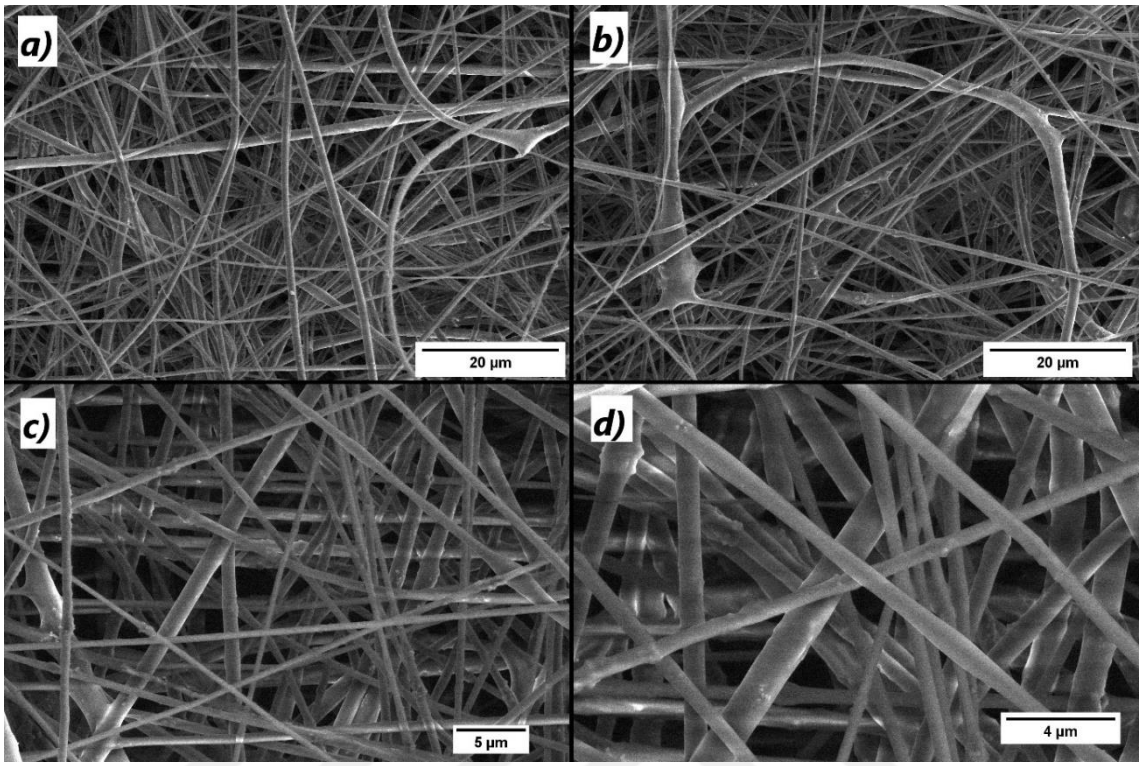
partikül takviyesi 0,1'den 0,5'e doğru arttıkça viskozite değeri artacağından dolayı boncuk formasyonları da kaybolmuştur.



Şekil 4.14 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri

En düşük bor katkısı olan 0,1ağ. % B/PVA fiberlerin boyutları 50 – 500nm arasında değişiklik göstermektedir. (Şekil 4.14) Ortalama fiber çapı 276,25nm iken standart sapması 129,35 olarak bulunmuştur. Fiber çapının PVA fiberlere göre artış göstermesi yüzeye tutunmaya başlayan bor partikülleri ile fiber içine girerek fiber çapı artışına sebep olan bor partikülleri nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yüklenmemiş bor partikülleri ile üretilen fiber çapları yüzeyde ve fiber içinde yeteri kadar bor partikülleri toplanmadığı için yüklenmiş bor partikülleri ile üretilen fiberlere göre daha azdır. Elde edilen bulgular fiber yapıya dahil edilen elementel nano bor artışı ile birlikte mikron altı ortalama çap değerine sahip fiberlerin üretiminin güçleştiğini göstermektedir. Bunun temel nedeninin hem fiber ağ

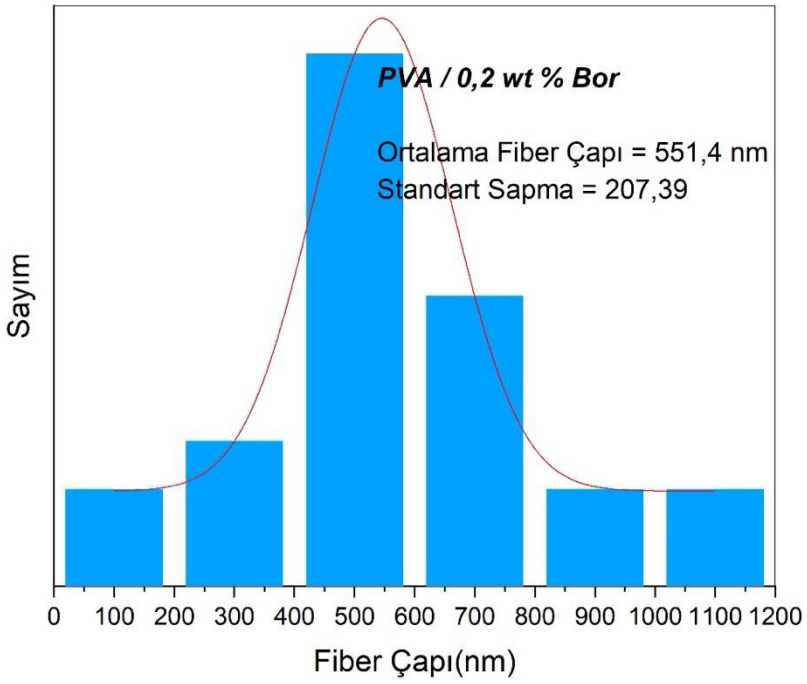
yapısına dahil olan hem de fiber yüzeyinde biriken elementel nano bor partiküllerinin fiber kalınlaşmasına sebep olmasıdır.



Şekil 4.15 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.15'te 0,2ağ. % nano bor partikül takviyeli PVA nanofiberlerin morfolojik yapısı SEM görüntüleri ile sunulmuştur. 0,1ağ. % nano bor takviyesinden 0,2ağ. % nano bor takviyesine geçildiğinde oluşan fiberlerde gözlemlenen en dikkat çekici değişiklik, fiberler kalınlığında meydana gelen artıştır. Fiber kalınlığı ortalamasının 200 nm civarından 550 nm'ye çıkmasının iki temel sebebi vardır. İlk olarak fiber üzerine biriken partiküller ağırlıkça 0,2 nano bor takviye değerinde 2 poise viskozite değerinde fiber dışında kaplama şeklinde değil tamamen fiber içinde yerleşmiştir. İkinci olarak ise fiberlerin 2 ms/cm 'lik düşük iletkenlik etkisi ile fiber kalınlığının artmasıdır.

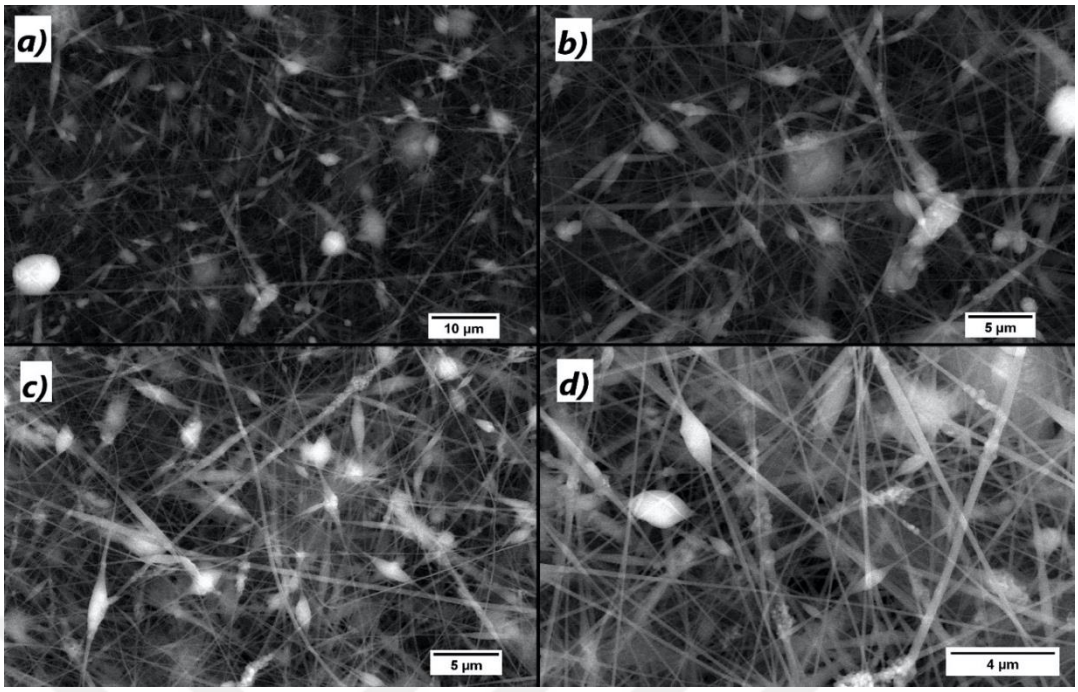
Image J ile yapılan ölçümlerde 0,1ağ. % Bor katkılı PVA fiberlerin kalınlıkları 50-200 nm arasında değişirken 0,2ağ. % Bor katkılı PVA nanofiberlerin kalınlıkları 200-1000 nm arası değiştiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri

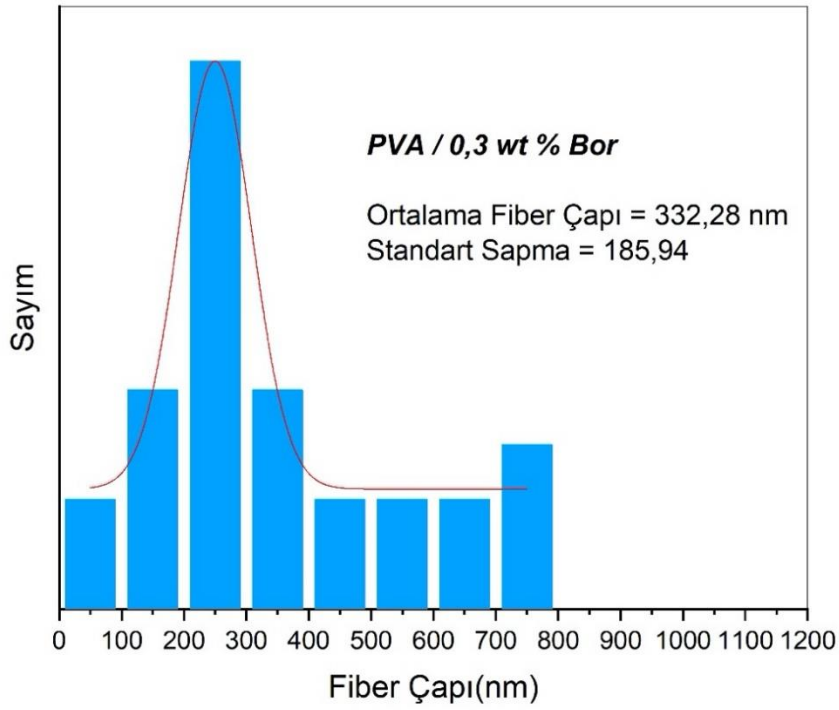
Bor katkısının artması az miktarda viskozite artışına neden olduğunu bölüm 3.1'de sunulmuştu. Viskozite artışı az bile olsa boncuk yapılar tamamen yok olmuştur. Fakat iletkenliğin aynı derece artmaması yüzey geriliminden kaynaklı Taylor konisinin oluşumunu etkileyerek daha geç oluşmasına bu da fiberlerin incelmek için gerekli süreye sahip olamamasına neden olmaktadır. Bükülme kararsızlığı olarak bilinen fiberlerin incelmesini uzamasını sağlayan mekanizma 0,2 ağ. % bor katkılı PVA nanofiberlerde yeterince zaman uygulanamadığı için fiberlerin 0,1 ağ. % bor katkılı PVA nanofiberlere göre daha kalın olmasını sağlamıştır.

Fiberlerin nano partiküllerle dekorasyonunda partiküllerin fiberin içinde ya da etrafında bulunmasının kontrol edilmesi iki farklı faktöre bağlıdır. İlk faktör solüsyon parametreleridir. Belirli viskozite ve iletkenlik değerlerinde partiküller fiber etrafında toplanmak yerine fiber içinde bulunmuştur. İkinci faktör ise partiküle solüsyona katılmadan uygulanan yüzey modifikasyonudur. Yüzey modifikasyonu ile partikülün fiber içindeki yeri ayarlanabilmiştir.



Şekil 4.17 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

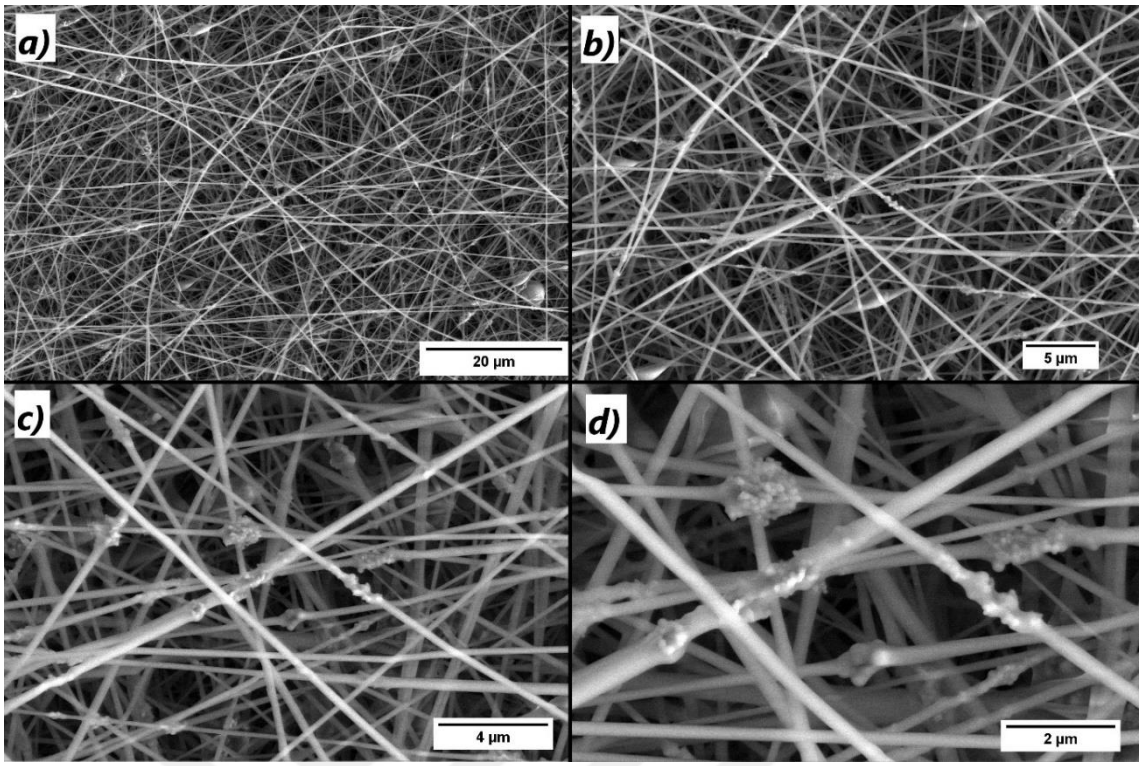
Şekil 4.17 incelendiğinde 0,3ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri verilmiştir. 0,2 B/PVA kompozisyonundan farklı olarak nanofiberlerin kalınlıkları artmak yerine 0,1 B/PVA benzeri şekilde boyutlarını koruduğu fakat parçacıkların belirli bölgelerde fiber içinde toplanarak kalınlıkları 2 µm'yi bulan boncuk formasyon oluşumlarının arttığı bulundu. Yüksek büyütmelerde alınan SEM görüntüleri incelendiğinde ise bor partiküllerinin fiber üzerinde toplandığı mikron boyutlarında parçacık topaklanmaları oluştuğu görüldü. 0,3 B/PVA elementel borların ilk defa net olarak fiber ile etkileşiminin açıkça görülmeye başladığı kompozisyon olmuştur. 0,2 B/PVA kompozisyonunda belirli eşik viskozite ve iletkenlik değerlerinde bor partikülleri fiber üzerinde değil fiber içinde toplanarak fiberlerin kalınlaşmasına neden olmuştur. Kompozisyon içindeki nano bor oranı ağırlıkça %0,1 oranında arttırıldığında ise fiberlerin boncuk formasyona sahip olması ideal fiber formasyonu için yeterli viskozite değerine ulaşılamadığını görülmüştür. 0,3 B/PVA kompozisyonunda bazı bölgelerin düzenli fiber yapılara ve nano bor birikmelerine sahip olduğu görülmüştür. Bu değişim fiber yapının nano bor artışı ile iyileştiğini kanıtlamıştır.



Şekil 4.18 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri

0,2 B/PVA kompozisyonundan üretilen fiberlerin sıra dışı fiber morfolojisi ardından ağırlıkça %0,1 nano bor partikül daha eklendiğinde yeniden belirli bölgelerde boncuk oluşumu görülmüştür. Boncuk oluşumlarının fiber boyutları üzerine etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir. 0,3 B/PVA geçiş kompozisyonu olduğu için bazı bölgelerinde üzeri nano bor partikülleri ile kaplı fiberler oluşurken bazı bölgelerinde boncuk formasyonlarının yoğunlaştığı görülmüştür.

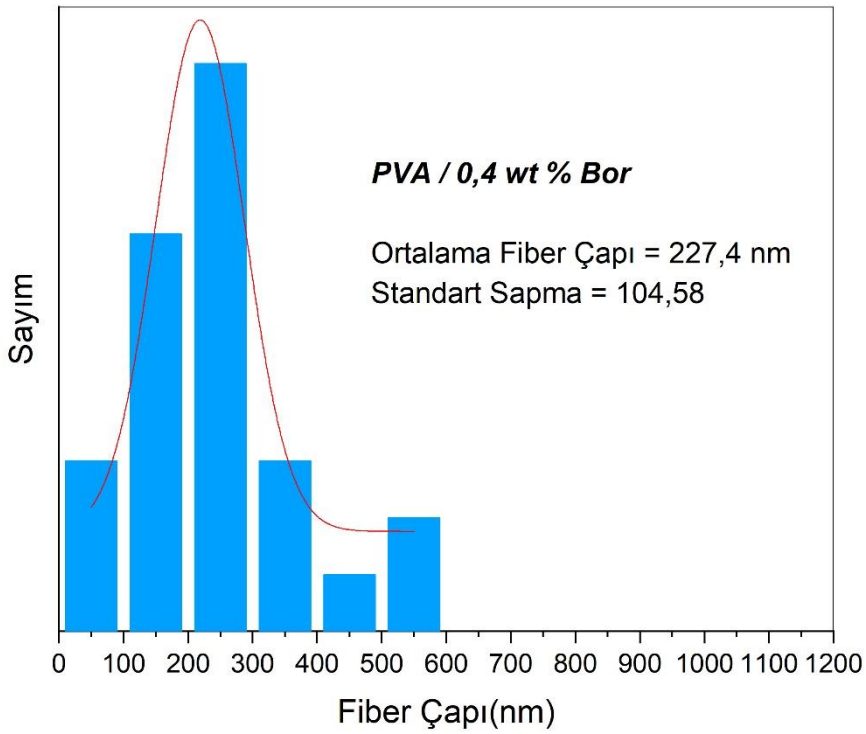
0,3ağ. % nano bor partikül takviyeli PVA nanofiberlerin ortalama fiber çapı 332,28 nm olarak ölçülmüştür. Boncuk formasyonu ve nano bor kaplı fiberlerin aynı anda görülmesi standart sapma değerinin 185,94 olarak ölçülmesine neden olmuştur. Ortalama fiber çapının normal koşullarda 250 nm civarı olması gerekirken 2 mikro metreyi bulan boncuk formasyonları nedeniyle ortalama fiber boyutlarında artış görülmüştür.



Şekil 4.19 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

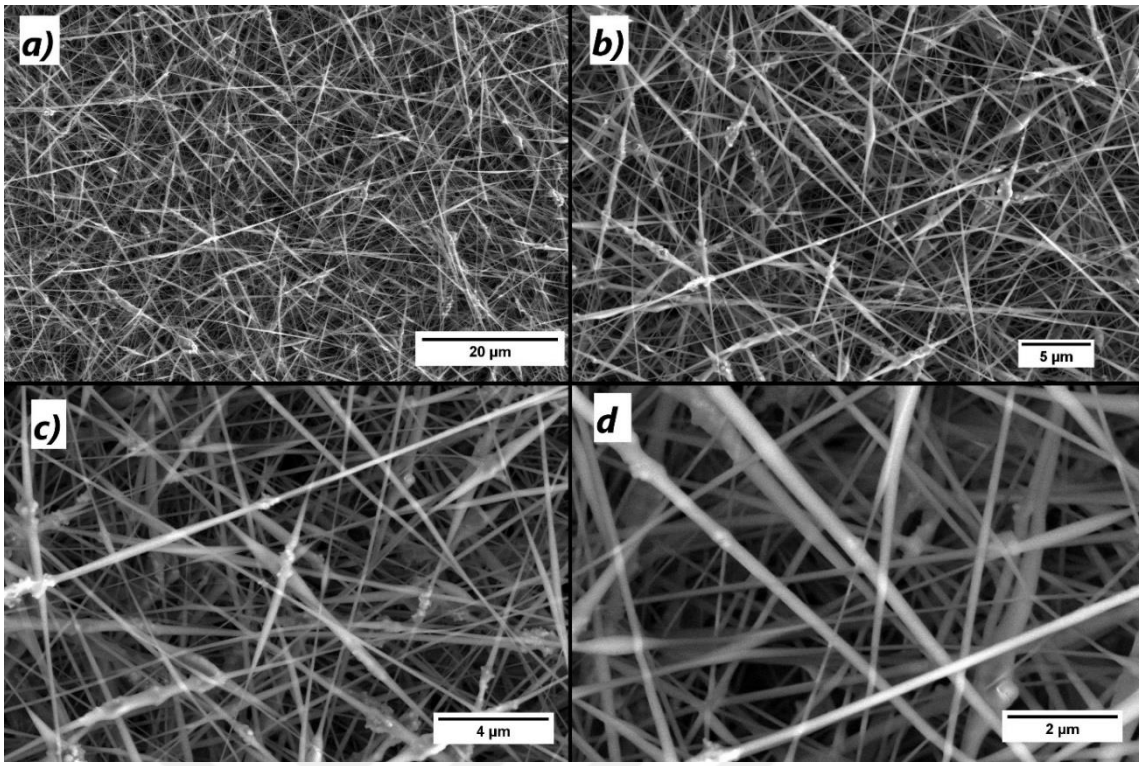
PVA nanofiberlere yapılan nano bor takviyesi ağırlıkça %0,1 arttırılarak 0,4ağ.% nano bor takviyeli PVA nanofiberler elde edildiğinde morfolojik yapıdaki değişimler Şekil 4.19'da verilmiştir. 0,1-0,2-0,3 B/PVA kompozisyonlarından elde edilen fiberlerde fiber kalınlık artışı, nano bor partiküllerinin aglomere olması ve boncuk formasyonu gibi elektro eğirme proseslerinde görülen fiber yapı hataları gözlemlenmiştir. 0,4 B/PVA kompozisyonundan elde edilen nanofiberlerde ise tüm fiber hattı boyunca yer yer bor parçacıklarının topaklanma veya boncuk formasyonu oluşturmadan fiber yüzeyine tutunduğu görülmektedir. PVA nanofiberler üzerine birikmiş nano bor partiküllerinin görülmesi 0,4 B/PVA nanofiberlerinin yüzey modifikasyonu ile pozitif yüklenme çalışmalarında ilk başarılı örneklerin üretildiği söylenebilir. 0,4ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberler ile hedeflenen fiberler morfolojisine yaklaşıldığı ve geliştirilmeye açık olduğu görülmüştür. Nano bor partiküllerinin kaplama gibi fiber yüzeyinde ve kompozit gibi fiber içinde konumlandığı, hatta fiber yapı da köprü gibi davrandığı görülmektedir. Fiberlerin polimer dolaşıklığından kurtulduğu fiber kalitesinin ve kalınlığının geliştiği ve daha ince fiberlerin elde edilmeye başlandığı görülmektedir.

Bazı bölümlerde bor partiküllerinin topaklandığı ve fiberin tamamen kaplandığı polimer-seramik karışımı bir yapı oluşmuştur.



Şekil 4.20 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri

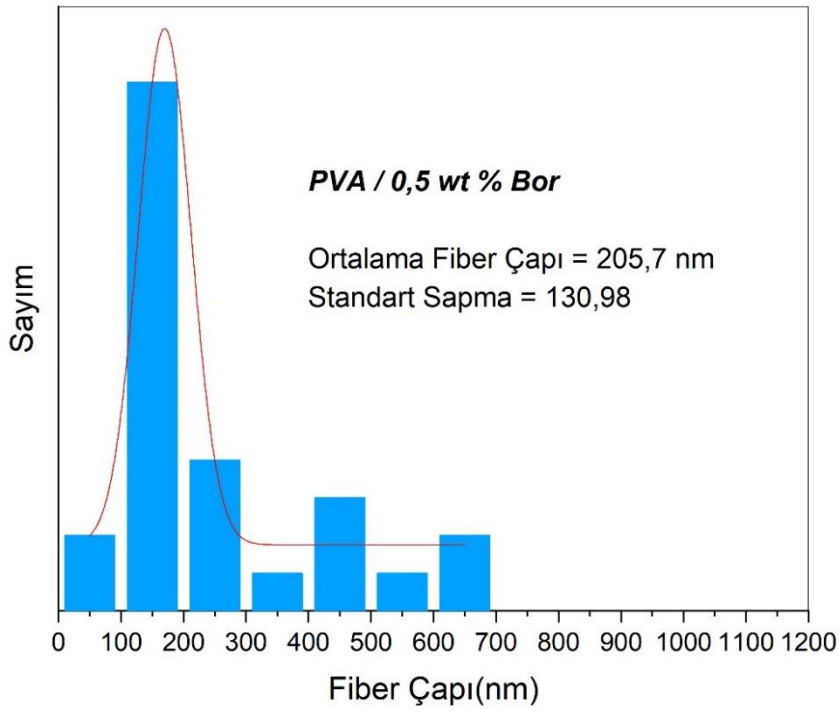
Elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin fiber kalitesinin iyileştirilmesinde 0,1ağ. % 'den başlayarak arttırılan bor takviyesi miktarında 0,4ağ. % bir eşik değeri olarak görülmektedir. Çünkü bu değerden sonra fiber kalınlığı azalmış ve fiber üzerinde toplanması gereken bor miktarı ideal miktarına yaklaşmıştır. Bu nedenle 0,4 B/PVA kompozisyonundan üretilen fiberler öncekilere göre daha iyi bir fiber kalitesinde oluşmuştur. Ağırlıkça %0,4 nano bor takviye yapılan PVA nanofiberlerin çapları 50nm'den 600nm'ye kadar değişmektedir. Ortalama fiber çapı 227,4nm'ye kadar azalırken standart sapma 104,58 olarak hesaplanmıştır. Standart sapmanın bu derece azalması artık fiber yapılarının ve morfolojilerinin kaplı olanlar dışında benzerlik göstermeye başladığının kanıtıdır.



Şekil 4.21 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,5 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

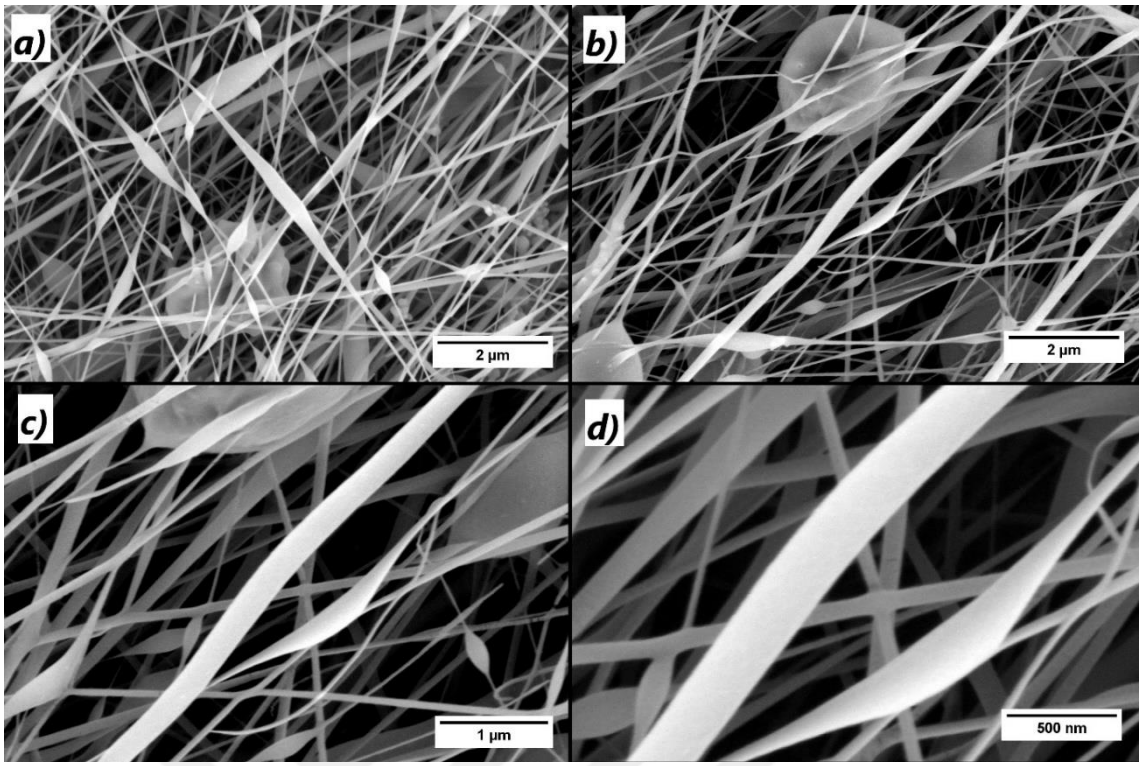
Yüzey modifikasyonu yapılmadan PVA solüsyonuna katılan nano borlardan üretilen fiberler ile yüzey modifikasyon yapılmış nano borların ağırlıkça %0,5 takviye yapıldığı PVA fiberler karşılaştırıldığında elementel nano borların topaklanmadığı fiber üzerinde ve içinde polimer nano kompozit gibi davrandığı Şekil 4.21'deki SEM görüntülerinde verilmiştir. Etanol ile yüzey modifikasyonu yapılmayan nano bor partikülleri 0,5ağ, % oranında solüsyonda kullanıldığında fiberlerde görülen polimer dolaşıklığı ve boncuk formasyonları Etanol etkisi ile pozitif yüklenmiş nano bor parçacıklarının kullanıldığı 0,5 B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberler de bu fiber hatalarının tamamen yok olduğu ve bor parçacıklarının PVA nanofiber üzerinde homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Standart PVA nanofiber yapısının değiştiği hatta bazı noktalarda çok daha ince fiberler oluştuğu, bununla birlikte homojen dağılan nano bor partiküllerinin nötron kalkanlama konusunda büyük artış sağlayacağı düşünülmektedir. Yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde ise fiber üzerinde nokta şeklinde olan bor partiküllerinin toplanmasının arttığı ve fiber yapıyı bozmadığı anlaşılmaktadır. Daha düşük bor

katkılı B/PVA fiberlere göre daha fazla bor partikülü biriktiği ve fiber içi kusurların azaldığı bulunmuştur.



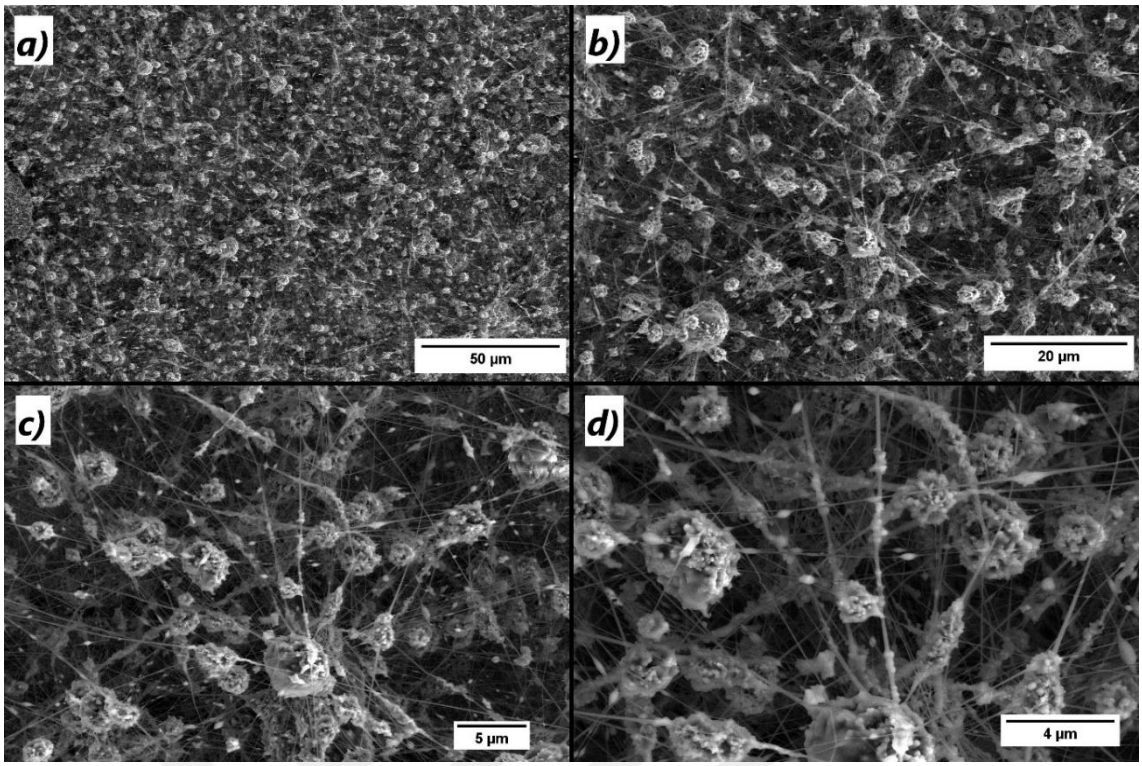
Şekil 4.22 Yüzey modifikasyonu yapılmış 0,5 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin boyut analizleri

Image J ile yapılan ağırlıkça % 0,5 nano bor içeren PVA nanofiberlerin ölçüm sonuçları ile oluşturulan Şekil 4.22'deki grafik incelendiğinde ortalama yarı çapı 205,7nm, standart sapması ise 130,98 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ile bor katkısı arttıkça standart sapma ve ortalama fiber çapının azaldığı görülmektedir. Fiber çapı düşmesi ve standart sapmanın azalması fiber kalitesindeki artışa ve fiber morfolojisindeki benzerliğe kanıt olmaktadır. Fiber çapı 50nm'den başlayarak 700nm'ye kadar çıkmaktadır. Genel olarak fiberler 100nm civarı oluşurken 400 – 700nm arası olanlar ise fiber üzeri nano bor partikülleri ile kaplı olanlar olarak değerlendirilmektedir. Bor katkı değeri 0,5 – 1ağ. % arası olan PVA nanofiberler ideal fiber morfolojisi ve yapısına ulaştığı ancak bu aralık dışında kalan kompozisyonlar ile üretilen fiberlerde kıyasla daha yüksek oranda üretim hatası meydana geldiği tespit edilmiştir



Şekil 4.23 Yüzey modifikasyonu yapılmış 1 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin HR-SEM görüntüleri

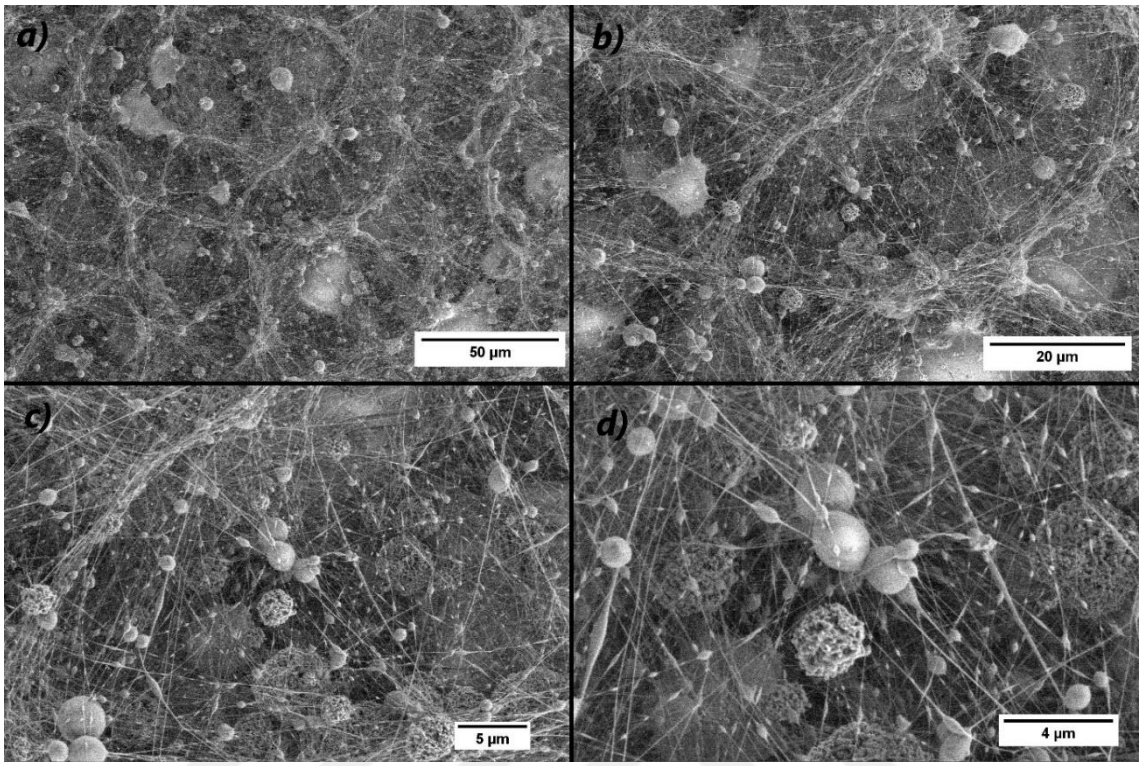
Çalışma kapsamında üretilen fiberlerin elektro eğirme sırasında bükülme karasızlığı ile gerilme kuvvetlerine maruz kalarak inceldiğini bilinmektedir.[50] Nanofiberlerin ne kadar inceldiğini anlamak amacıyla nanofiberler altın kaplama yapılarak 160.000 X'i bulan büyütmelerde tek bir fibere ait görüntüler elde edilmiştir. Tek bir fiber incelendiğinde ise fiber yapının gözenekli olmadığı ancak altın kaplama yapıldığı için bu gözeneklerin kapanabileceği de göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca bor parçacıkların nasıl fiber aralarına sıkıştığı, fiber içine hapsolduğu ve boncuk yapının nasıl oluştuğu çok yakından incelenme imkânı vermiştir. (Şekil 4.23) Bazı fiber kalınlıklarının 30 nm altına kadar düştüğü ve fiber yüzeyinin pürüzsüz ve düzenli olduğu görülmektedir. Oluşan boncuk formasyonları yüksek büyütmelerde incelendiğinde yüzeylerinin pürüzsüz değil girintili çıkıntılı olması fiber içine sıkışan fiber teorisini doğrular niteliktedir.



Şekil 4.24 Yüzey modifikasyonu yapılmış 2 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

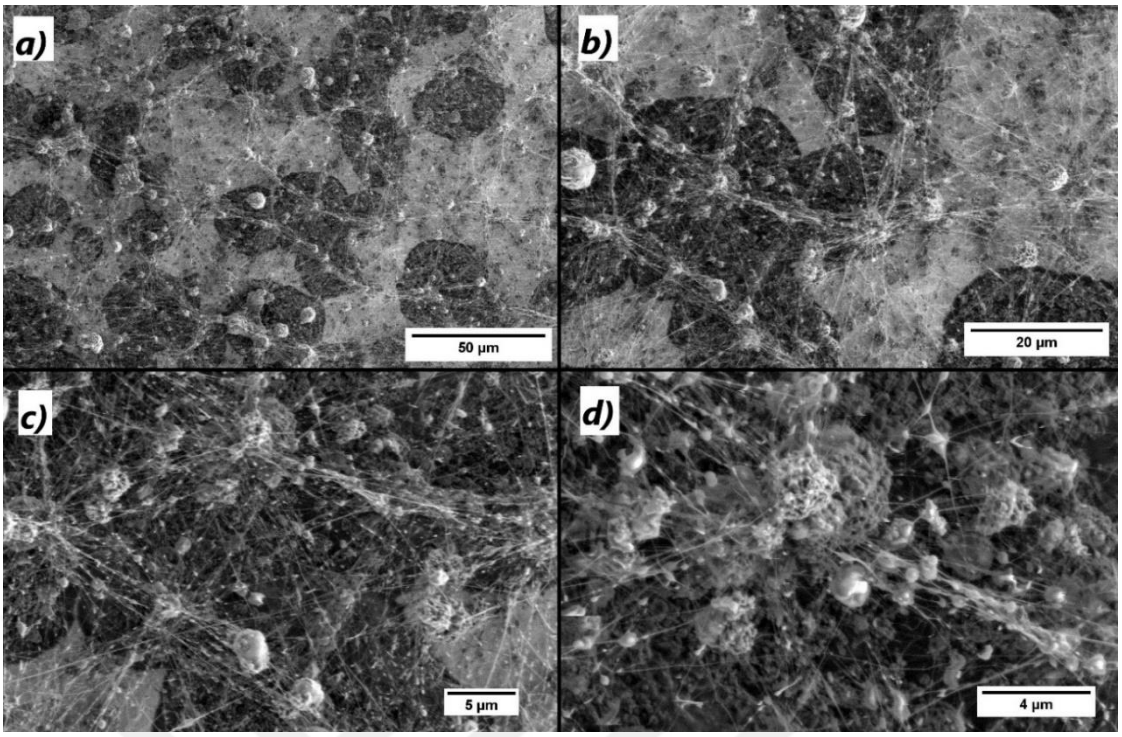
Tez çalışması kapsamında PVA nanofiberlerin mümkün olan en yüksek oranda elementel nano bor partikülü ile katkılandırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda farklı oranlarda elementel nano bor içeriğinin fiber boyutlarına ve morfolojisine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar belirli bir bor katkı değerlerinden sonra elektro eğirme için gerekli olan solüsyon parametrelerinin bozulmaya başladığını göstermiştir. Ağırlıkça 1ağ. % elementel bor parçacık katkılı kompozisyon ile optimum elementel nano bor takviyeli nanofiberler yapısı elde edilebilmiştir. Elementel bor parçacıklarının miktarı 2ağ. % olarak arttırıldığında elde edilen PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri Şekil 4.24'te gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde bor parçacıklarının boyutları nerdeyse 5 µm'yi bulan topaklanmalar oluşturduğu görülmüştür. Fazla bor parçacıkları pozitif yüklenme nedeniyle birbirilerine yapışarak fiber yapıyı bozmaya başladığı anlaşılmıştır. 1ağ. % bor katkılı PVA fiberlerde görülen fiber üzerini nano bor kaplama sistemi aynı şekilde 2ağ.% katkılı fiberlerde de görülürken büyük elementel bor topaklanmaları ve fiber yapıdaki bozulmalar bor parçacık artışının fiber oluşumunu olumsuz etkilediği

tespit edilmiştir. Yüklenmiş bor partikülleri bozulan fiber yapısı ile birlikte belirli bölgelerde bor partikül topaklanmasına neden olmuştur.



Şekil 4.25 Yüzey modifikasyonu yapılmış 3 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

Ağırlıkça 2ağ. % bor katkılı PVA nanofiberlerde görülen mikron boyuttaki büyük nano bor partikül topaklanmaları, fiber kalitesinde ve yapısında bor partikül oranın artışının olumsuz etkilediği Şekil 4.25'te görülmüştür. Bor takviye oranının 3ağ. %' e çıkarılması sonucu ise bor partiküllerinin oluşturduğu bor topaklanmalarının daha büyük olmaya başladığı, fiber içinde sıkışan bor parçacıklarının ise mikron boyutta boncuk formasyonları oluşturduğu ve bunlara ek olarak fiberlerin ve nano bor partiküllerinin birleşerek ince ve geniş tabakalar olarak yapıda bulunduğu görülmüştür. Fiber yapının büyük oranda kaybolduğu ve daha önce kaplama benzeri gözenekliliği düşük yapılar oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Başlangıç kompozisyonuna yüksek oranda elementel nano bor katılması PVA solüsyonunun fiberlenebilirliğini neredeyse yok etmiştir. Bor partikülleri bazı bölgelerde koza yapısı gibi toplanması polimer ve seramik yapının ayrı hareket etmeye başladığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.26 Yüzey modifikasyonu yapılmış 4 ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerin SEM görüntüleri

Son olarak nano bor partiküllerinin solüsyon içerisindeki ağırlıkça oranları arttırılarak 4ağ. %'e kadar çıkarılmıştır. Yapılan ağırlıkça %4 oranında elementel nano bor içeren numunelerin Şekil 4.26'daki SEM görüntüleri incelendiğinde ise 2 ve 3ağ. % bor katkı oranlarında görülen bor parçacık topaklanmaları ve mikron boyuttaki boncuk formasyonlarının yok olmaya başladığı fakat fiber yapının bozularak yerini 3ağ.% bor katkılı PVA nanofiberler de görülen bor parçacıklarının PVA nanofiberlerin birleşmesi ile oluşan ince kaplama tabakasının tüm yapıyı sardığı görülmektedir. Fiber yapının bozulması nedeniyle elementel nano borun solüsyon içerisindeki ağırlıkça oranın 5ağ. %'e arttırılması sonucu fiber yapının hiç oluşmadığı da notlara yansımıştır. Fiber yapı bozulsa bile bor partikülleri kendi morfolojik şekilleri gibi yuvarlak topaklanmalar bor kaplama mekanizmaları için kullanılabilir. Bu tip oluşumlar çok küçük bölgelerde çok fazla bor partikülü biriktirme imkânı verir.

4.2.2 Elementel Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerine Borik Asit ve Gliserin Katkısının Etkisi;

Borik asit katkılı PVA nanofiberlerde gliserin katkısı fiber yapısında ve morfolojisinde iyileştirmeler sağladığı için 1ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberlerde de aynı iyileştirmeleri yapabileceği düşüncesiyle öncü solüsyona katkı malzemesi olarak katılmıştır. Gliserinin yansıra nötron kalkanlama kabiliyetinin geliştirilmesi için yapıda bor atom miktarını arttıracak şekilde solüsyona elementel nano bor takviyesi yanında borik asit katkısı da yapılmıştır.

Tablo 4.6 1wt% Bor takviyeli PVA nanofiberlere Gliserin ve NaCl katkısı ile oluşan kompozisyon içerikleri

Kod	Kompozisyon
Bor 1	Saf Su + PVA + Elementel Bor
Bor 1.1	Saf Su + PVA + Elementel Bor + H_3BO_3
Bor 2	Saf Su + PVA + Elementel Bor + Gliserin
Bor 2.1	Saf Su + PVA + Elementel Bor + H_3BO_3 + Gliserin

Ağırlıkça %1 nano bor katkılı PVA solüsyonlarına Bor 1 kısaltması yapılmıştır. Borik asit ve elementel nano borun aynı PVA solüsyonunda kullanıldığı kompozisyonlara ise Bor 1.1 kısaltması verilmiştir. Gliserin katkılı olan nano bor takviyeli PVA solüsyon kompozisyonlarına Bor 2, Gliserin ve borik asidin elementel bor takviyeli PVA solüsyonlarına katkılandırıldığı kompozisyonlara ise Bor 2.1 kısaltması verilmiştir. (Tablo 4.6) PVA solüsyonuna sadece elementel nano bor takviyesi yapılarak nanofiber üretmek bile zor bir çalışma iken solüsyona ekstra olarak gliserin ve borik asit katkılandırmak fiber üretimi tamamen zora sokmaktadır.

Tablo 4.7 1ağ.% nano bor takviyeli PVA solüsyonlarıne gliserin ve NaCl katkısı ile değişen viskozite değerleri

Kod	Viskozite (Poise)
Bor 1	2,1656
Bor 1.1	2,8421
Bor 2	2,2744
Bor 2.1	2,5995

Yüzey modifikasyonu yapılmış ağırlıkça %1 elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonunun viskozite değerinin 2,1656 poise olduğu ve elektro eğirme ile fiber üretimi için ideal viskozite aralığının 2,5 -2 poise olduğu bilinmektedir. Gliserin ve borik asit katkısı ile elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarının viskozite değerlerinin ise nasıl değiştiği Tablo 4.7 ile verilmiştir. Borik asit katkısı Bölüm 3'te anlatılan CN kompozisyonlarında olduğu gibi PVA solüsyonuna katıldığında solüsyon viskozitesini yükseltmektedir. Bu nedenle elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarına borik asit eklendiğinde viskozite yükselmesi görülmüştür. Borik asit katkısında olduğu gibi gliserin katkısı da viskozite artışına neden olsa bile borik asit kadar yüksek bir artışa sebep olmamıştır. Ayrı ayrı düşünüldüğünde gliserin ve borik asit katkısı viskozite artışına neden olurken aynı anda elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarında kullanıldığında borik asit katkılı nano bor takviyeli PVA solüsyonundan küçük, gliserin katkılı nano bor takviyeli PVA solüsyonundan büyük bir viskozite tespit edilmiştir. İlk bakışta iki katkı malzemesinin de viskozite artışı yaptığı için birbirlerinin etkisini kuvvetlendirerek daha yüksek bir viskozite oluşacağı düşünülse bile viskozite değerleri azalmıştır. Bu farklılaşmanın en önemli sebebi gliserinin borik asit çözücüsü olarak kullanılma kabiliyetinden kaynaklamaktadır. Gliserin eklenen borik asidin bir miktarını saf suda çözünmeden çözerek viskozite değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

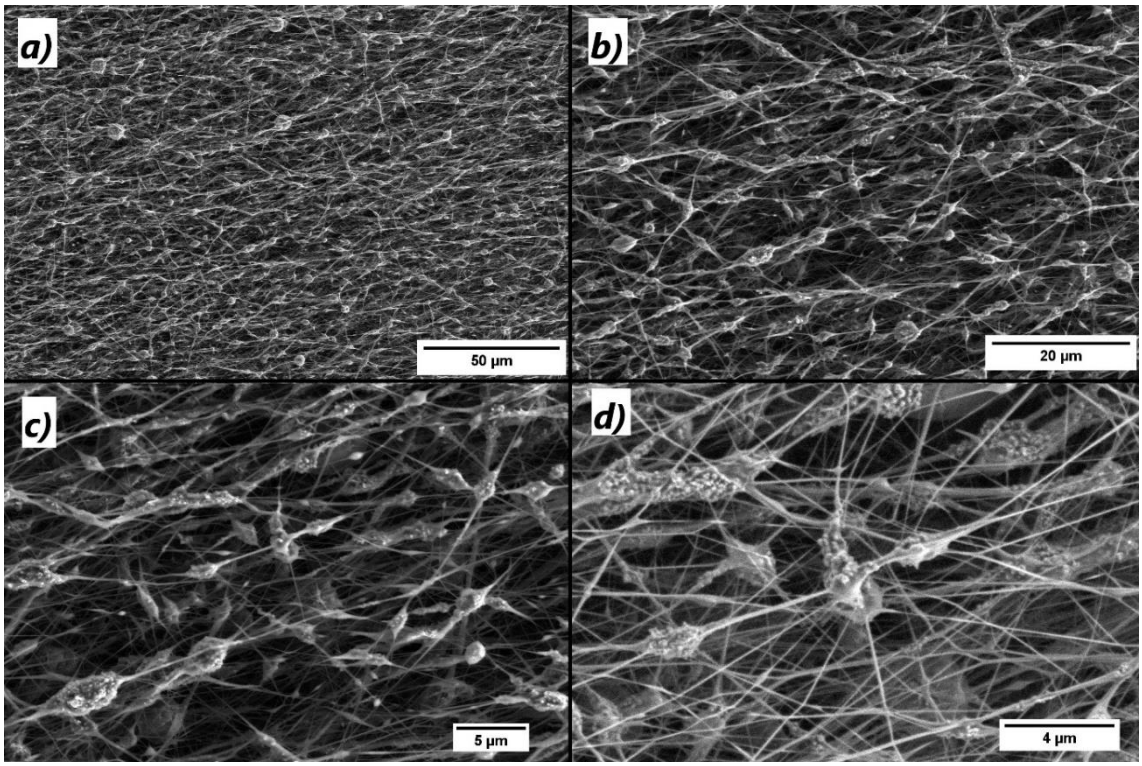
Tablo 4.8 1ağ.% nano bor takviyeli PVA solüsyonlarına gliserin ve NaCl katkısı ile değişen solüsyon ve elektro eğirme parametreleri

Kod	Kompozisyon	%Ağırlıkça kompozisyon (ağ.%)	Potansiyel Voltaj (kV)	Besleme hızı (ml/dk)	Yoğunluk (d)g/ml
Bor 1	Saf Su + Etanol + PVA + E. Bor	PVA=5 Bor=1	15	0,02	1.021
Bor 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + E. Bor	PVA=5 H_3BO_3=1 Bor=1	15	0,02	0.982
Bor 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + E. Bor	PVA=5 Gliserin=1.25 Bor=1	15	0,02	1.035
Bor 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + E. Bor	PVA=5 H_3BO_3=1 Gliserin=1.25 Bor=1	15	0,02	0.986

Elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme üretimi sırasında kullanılan elektro eğirme parametreleri gliserin ve borik asit katkılı olanlarda da sadece katkı malzemelerinin morfoloji üzerine etkisini anlamak için birebir aynı olarak kullanılmıştır. Gliserin ve borik asit katkısı ile elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarının solüsyon parametrelerinin nasıl değiştiği Tablo 4.8'de verilmiştir. Borik asit katkısı ağırlıkça %1 yapılırken gliserin katkısı ise ağırlıkça %1,25 olarak elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarına katılmıştır. Elektro eğirme sırasında gliserin ve borik asit katkısız B/PVA solüsyonlarında olduğu gibi uygulanan potansiyel voltaj 15kV seçilirken, besleme hızı 0,02 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Hedef ve kaynak arası mesafe 20 cm alınmıştır. Tüm gliserin ve katkı deneyleri optimum elementel nano bor takviye değeri olan ağırlıkça %1 oranında yapılmıştır.

4.2.3 Gliserin Katkısının Elementel Nano Bor Takviyeli PVA Nanofiberine Etkisi;

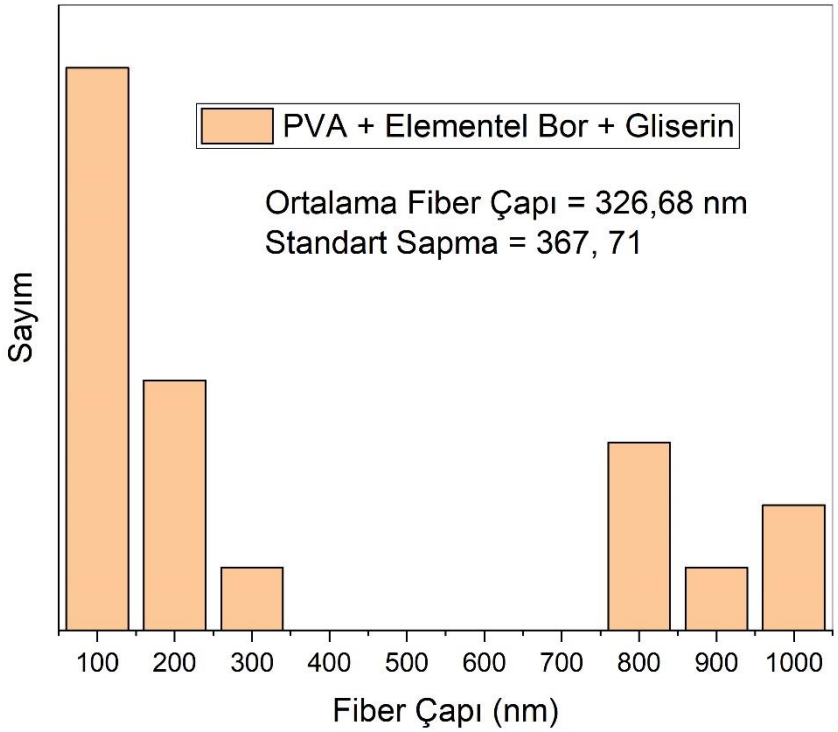
Borik asit ve PVA karışımı olan CN1 kompozisyonlarında fiber kalitesini ve yoğunluğunu arttırmak için gliserin katkısı denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle elementel bor katkılı PVA nanofiberler için de aynı iyileştirmenin olup olmayacağını anlamak için gliserin katkısı elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonları içine eklenmiştir. Ağırlıkça 1ağ. % nano bor takviyeli PVA solüsyonu içerisine nano bor takviyesi yapılmadan PVA çözündükten sonra 1,25ağ. % oranında gliserin katkısı yapılmıştır. Ardından nano bor takviyesi yapılarak Bor 2 kompozisyonu elektro eğirme için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.27 Bor 2 kodlu kompozisyonun (Gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri

Gliserin katkısı solüsyonun yoğunluk ve viskozitesini arttırırken iletkenliği düşürmüştür. Özelliklerin bu şekilde değişimi iki farklı çıktıyı ortaya çıkarmıştır. İlk olarak fiber kalınlığı artarken fiber yapının homojenliğinde bozulmalar görülmüştür. Boncuk formasyonu, fiber ve bor parçacıklarının aglomerasyonu gibi olumsuz etkiler oluştuğu Şekil 4.27'de görülmüştür. İkinci olarak ise fiberlerin

üzerinde biriken bor parçacıklarının oranının artması nanokompozit fiberlerin fonksiyonel özelliklerini geliştirecek yönde olumlu etki yaptığı söylenebilir.

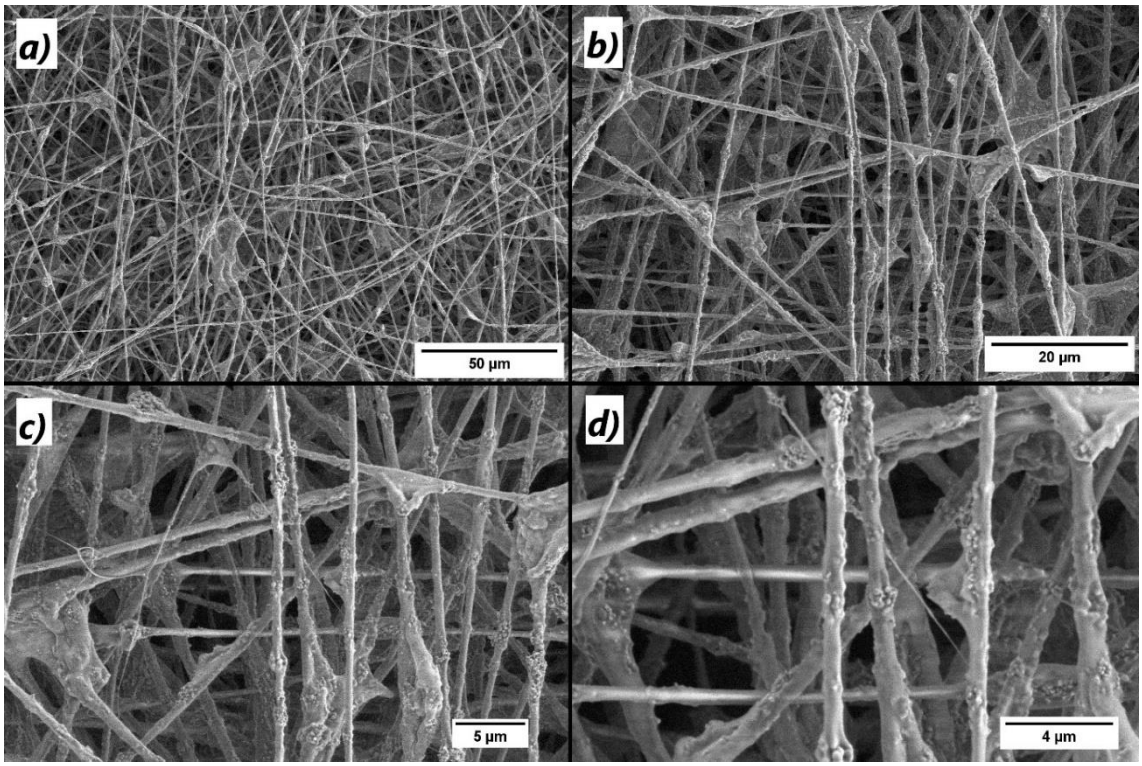


Şekil 4.28 Bor 2 kodlu kompozisyonun (gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin image J ile boyut analizi

Elementel nano bor takviyeli PVA solüsyonlarına gliserin katkısı yapıldığında fiberler düzenli ve uzun morfolojilerde oluşmak yerine fiber morfolojisinde bozulmalar oluşmuştur. Bu olumsuz durum fiber çap analizinde çok net olarak ortaya çıkmaktadır. Ağ. %5 PVA, ağ. %1 elementel nano bor partikülleri ve ağ. %1,25 gliserin katkısı ile saf su kullanılarak hazırlanan elektro eğirme işlemi ile üretilen fiberlerin boyut analizi Şekil 4.28' de verilmiştir. Bor 2 kodlu kompozisyondan elde edilen fiberlerin ortalama fiber çapı 326,68nm iken standart sapması 367,71 olarak hesaplanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde iki farklı fiber türü olduğu görülmektedir. (Şekil 4.28) Bir kısım fiber ince ve düzenli fiberlerden oluşurken diğer bir kısım ise yüksek kalınlığa sahip bor partiküllü fiberler olmuştur.

4.2.4 Borik Asit Katkısının Elementel Nano Bor Takviyeli PVA Nanofiberine Etkisi;

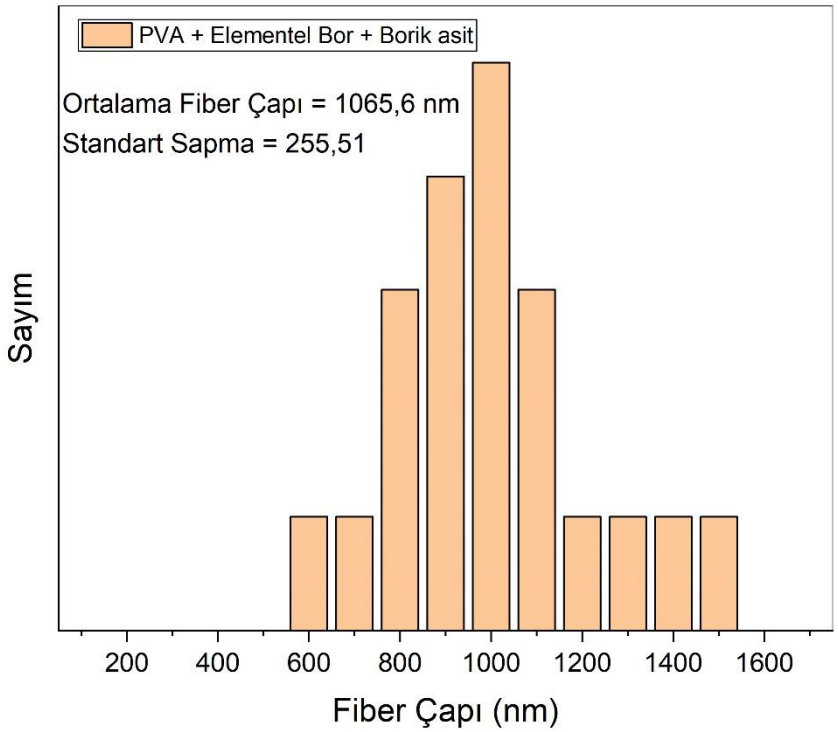
Tez çalışması kapsamında geliştirilmesi planlanan nanokompozit fiberlerin yüksek nötron kalkanlama kabiliyetine sahip olabilmesi için fiber morfolojisini bozmayacak en yüksek oranda nano bor ilavesi amaçlanmıştır. Bu bakış açısından yola çıkılarak 1ağ. % elementel bor katkılı PVA nanofiber solüsyonuna, bor katkısı yapılmadan önce borik asit ilavesi sağlanmıştır. Bölüm 3'te borik asit ilavesinin viskozite artışının olumsuz etkileri daha önce tartışılmıştır. Borik asit ve elementel nano borun beraber solüsyonda kullanılması fiber üretiminin mümkün olması için optimum borik asit katkı değerinin ağırlıkça %1 olması gerektiği bulunmuştur.



Şekil 4.29 Bor1.1 kodlu kompozisyonun (Borik asit katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri

Borik asit ilavesi ile nano bor takviyeli PVA nanofiberler de fiber kalınlıklarında dikkate değer bir artış meydana gelmiştir. Bu durumun oluşmasının en önemli nedeni borik asidin PVA ile moleküler düzeyde karışarak PVB fiberlerini oluşturması ve bor parçacıklarının bu fiberler üzerinde toplanmaya başlamasıdır (Şekil 4.29). Bölüm 3'te yapılan borik asit ve PVA karışımından farklı olarak

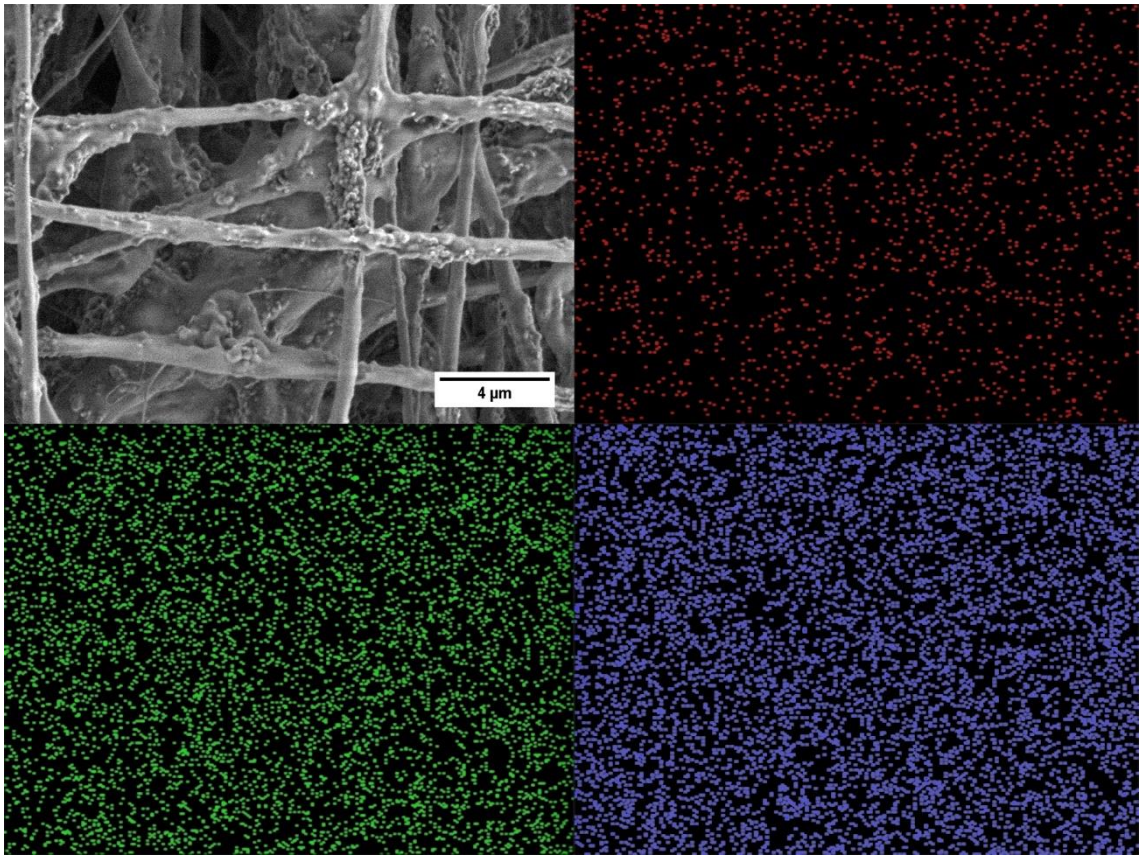
elementel nano bor ilavesi kalın fiberler üzerinde bor parçacıklarının toplanması ile sonuçlanmıştır. Borik asit ilavesi solüsyonun uçuculuğunu azalttığı için bazı bölgelerde fiber oluşmak yerine solüsyon direk olarak hedefe ulaşmıştır. Yüksek voltaj etkisi ile bor oksit camsı faza geçerek bazı bölgelerde fiber yüzeyleri camsı faz ile kaplanmıştır. Bu durum fiber kalınlıklarının beklenenden çok daha yüksek olmasına sebep olmuştur. Ancak nano bor takviyeli PVB nanofiber kompozitlerin üretilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.30 Bor 1.1 kodlu kompozisyonun (Gliserin katkılı B/PVA) fiberlerinin image J ile boyut analizi

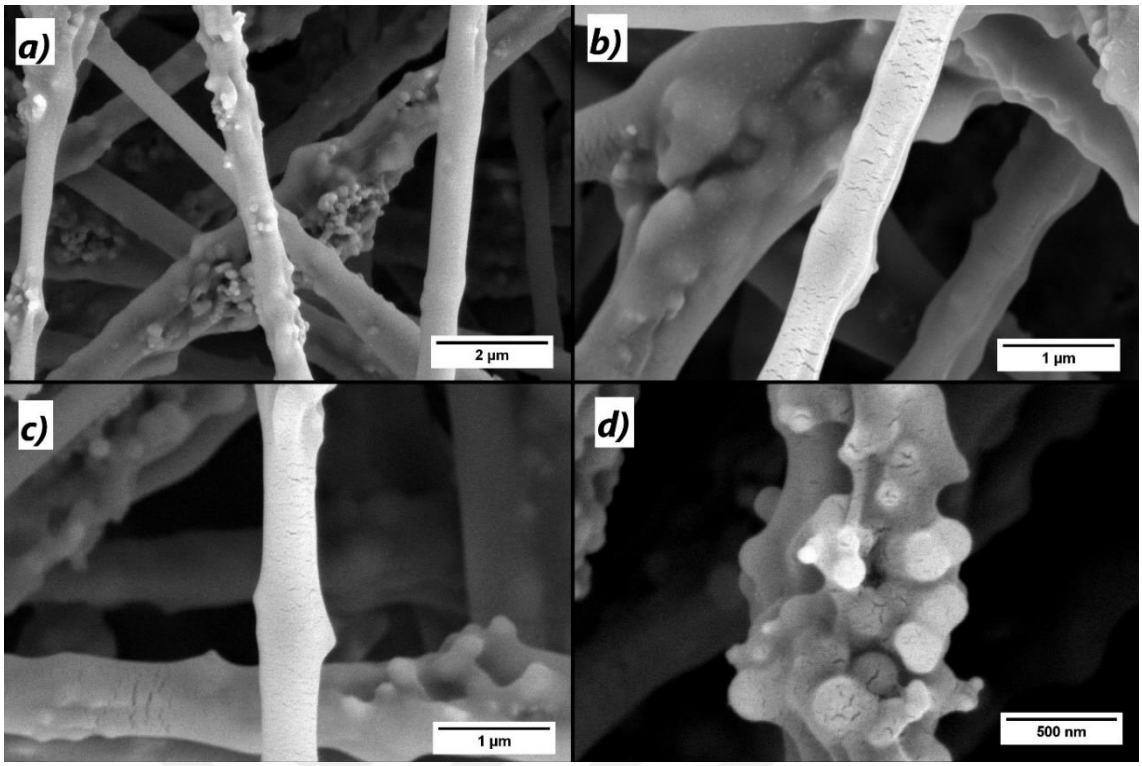
Bor takviyeli PVA nanofiberlere borik asit katkısı eklendiğinde fiber kalınlığında artış meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra fiberler yapışık morfolojilerde ve farklı kalınlıklarda oluşmuştur. Bu olumsuz durum fiber çap analizinde çok net olarak ortaya çıkmaktadır. 5ağ. % PVA, 1ağ. % elementel nano bor partikül takviyesi ve 1ağ. % borik asit katkısı ile saf su kullanılarak hazırlanan jelin elektro eğirme işlemi ile üretilen fiberlerin boyut analizi Şekil 4.30' da verilmiştir. Bor 1.1 kodlu

kompozisyondan elde edilen fiberlerin ortalama fiber çapı 1065,6nm iken standart sapması 255,51 olarak hesaplanmıştır. Yüksek fiber çapı yanında düşük standart sapma değeri olması fiber morfolojisinin benzer olduğu ortaya koymaktadır.



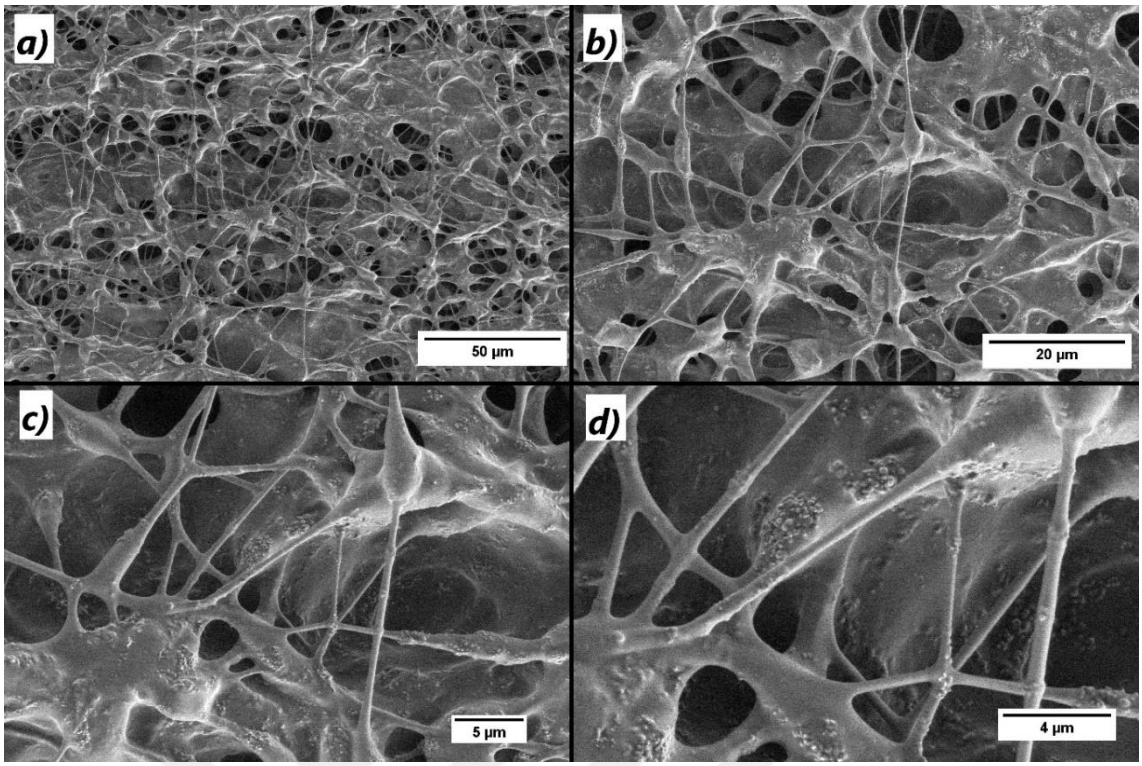
Şekil 4.31 Bor1.1 kodlu kompozisyonun (Borik asit katkılı B/PVA) EDX haritalama verileri

Borik asit katkısı fiber oluşumunu olumsuz etkileyerek fiberlerin kalınlaşmasına ve bazı bölgelerde fiber oluşmasına engel olup solüsyonun hedefe direk kaplama şeklinde birikmesine sebep olmuştur. Fakat tüm bu olumsuzlukların yansıra direk hedefe giden solüsyon sayesinde yapıdaki nano bor miktarının artışı dikkate değerdir. Bu nedenle Bor 1.1 kompozisyonu için EDX analizi yapılmıştır. Yapılan analizde fiber yapı içindeki bor, karbon ve oksijen dağılımı EDX haritalama tekniği ile Şekil 4.31'de gösterilmiştir. SEM EDX Haritalama görüntüleri incelendiğinde borun yapıya homojen dağıldığı ayrıca fiber oluşmayan direk solüsyonun hedefe gittiği bölümlerde yoğunlaştığı görülmektedir. Buna ek olarak karbon ve oksijenin yoğun ve homojen dağılımı fiber yapının koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32 Bor 1.1 kompozisyonunundan üretilen fiberlerin HR-SEM görüntüleri

Bor 1 ve Bor 1.1 kompozisyonlarındaki fiber yapı farklılıklarını daha net inceleyebilmek için bor 1.1 kompozisyonundan üretilen Borik asit katkılı ve elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberler altın kaplama yapılarak 160.000X büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Görüntülerde fiber üzerinde biriken bor parçacıkları çok net olarak görülmektedir. Bor parçacıklarının fiber üzerinde homojen dağılmadığı bazı bölgeler de topaklar oluşturarak biriktiği ve fibere tutunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca fiber yapısı incelendiğinde bölgesel çatlakların olması basit molekül zincir yapısına sahip PVA nanofiberlerin yerini karmaşık molekül zincirli PVB nanofiberlere bıraktığının kanıtıdır. Borik asit nedeniyle fiberlerin kesiştiği noktalarda birleşmeler ve topaklanmaların arttığı da gözlemlenmiştir. HR-SEM kullanılarak alınan görüntülerde yüksek büyütmelerde fiberin hem içinde hem de üzerinde Bor 1 kompozisyonundan üretilen fiberlerden daha bor biriktiği Şekil 4.31'de EDX analizinde de olduğu gibi Şekil 4.32 (d) görüntülerinden de anlaşılmıştır. Fiberlerin kalınlaşması ile gözeneklerin azalması ve içerikteki bor miktarının artması nötron kalkanlama çalışmalarına artı etki yapacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.33 Bor2.1 kodlu kompozisyonun (Gliserin + Borik asit katkılı B/PVA) fiberlerinin SEM görüntüleri

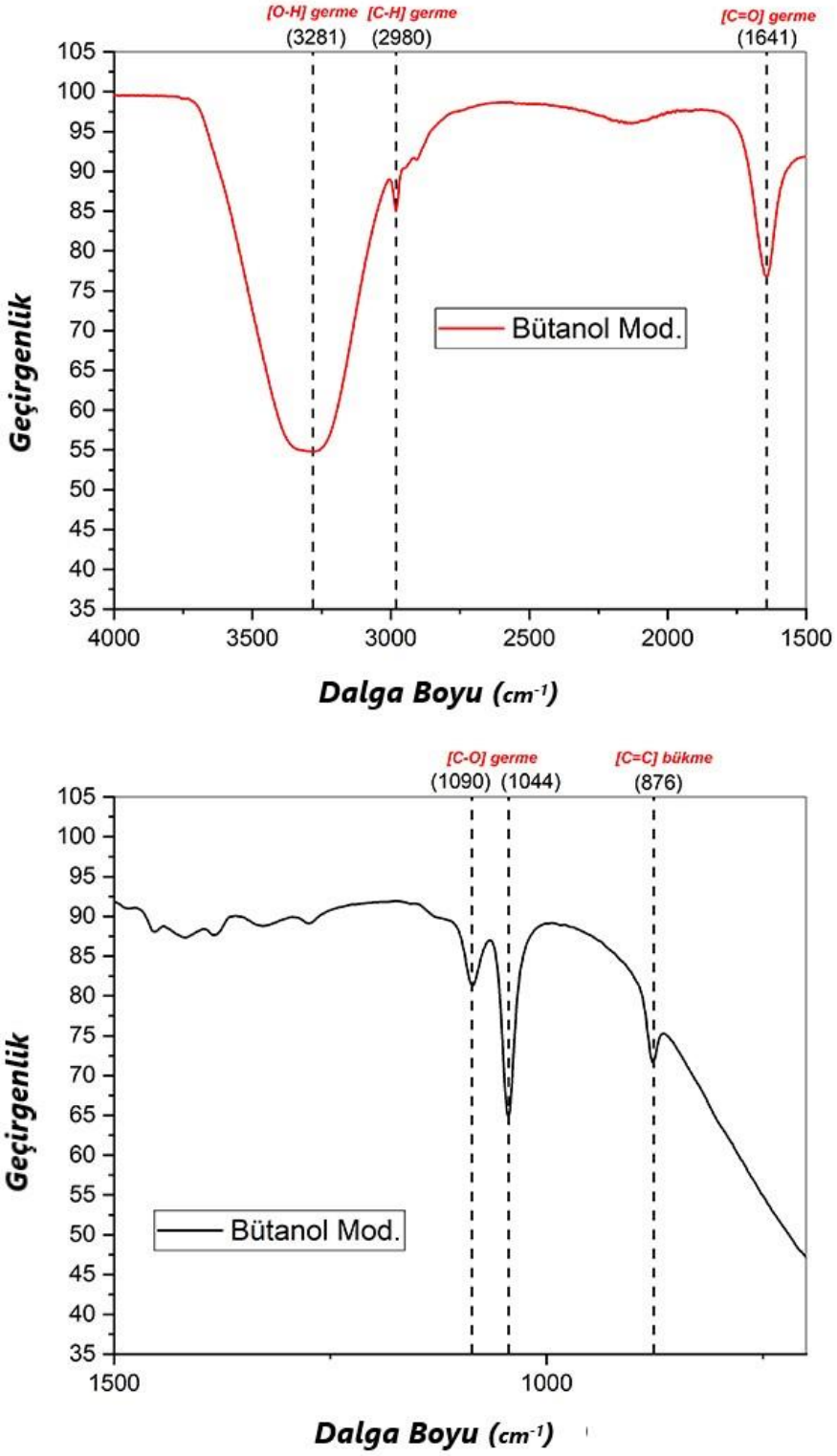
Gliserin katkısı ile borik asit katkısının ayrı ayrı nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin morfolojisi üzerine etkileri Şekil 4.33'te incelenmiştir. Bunun yanı sıra her iki katkı maddesinin beraber kullanılmasının fiber oluşumu ve morfolojisi üzerine etkilerinin incelenmesi için hem gliserin hem de borik asit içerikli Bor 2.1 kompozisyonu ile de numuneler üretilmiştir. Borik asit katkısı ile fiber yapının bozulduğu fiber yerine solüsyonun potansiyel voltaj etkisi ile hedefe direk ulaştığını Bölüm 3'te CN kompozisyonlarından üretilen fiberlerde görülmüştür. Bu duruma ek olarak gliserin katkısının fiber oluşumunu engellediği, fiberler yerine Al folyo üzerinde borik asit, gliserin, elementel Bor ve PVA karışımından oluşan solüsyondan üretilen ince bir jel kaplama elde edildiği tespit edilmiştir. Fiber yapı bozulduğu için fiber mat üretimi mümkün olmasa bile gözeneklerin kapanması nedeniyle kalkanlama çalışmalarında olumlu etkiler görmek kaçınılmazdır.

4.3 Elektro eğirme ile üretilen elemental nano bor takviyeli nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmaları;

B/PVA kompozisyonlarının FT-IR analizleri elementel bor takviyesi PVA polimer nanofiberini nasıl etkilediği ve zincir yapısında değişikliğe sebep olup olmadığı üzerine incelenmiştir. FT-IR analizi ile jelin hangi bağlara sahip olduğu, PVA ana zincirini temsil eden karakteristik bağların görülüp görülmediği ve elementel bor takviyesinin yeni bağ oluşumlarına yol açtığı açıkça anlaşılmaktadır. Elementel bor takviyesi yapıda değişikliğe sebep olmasının yanında yeni çekirdeklenme ve bağlara yol açtığı görülmüştür.

4.3.1 FT-IR Analizleri;

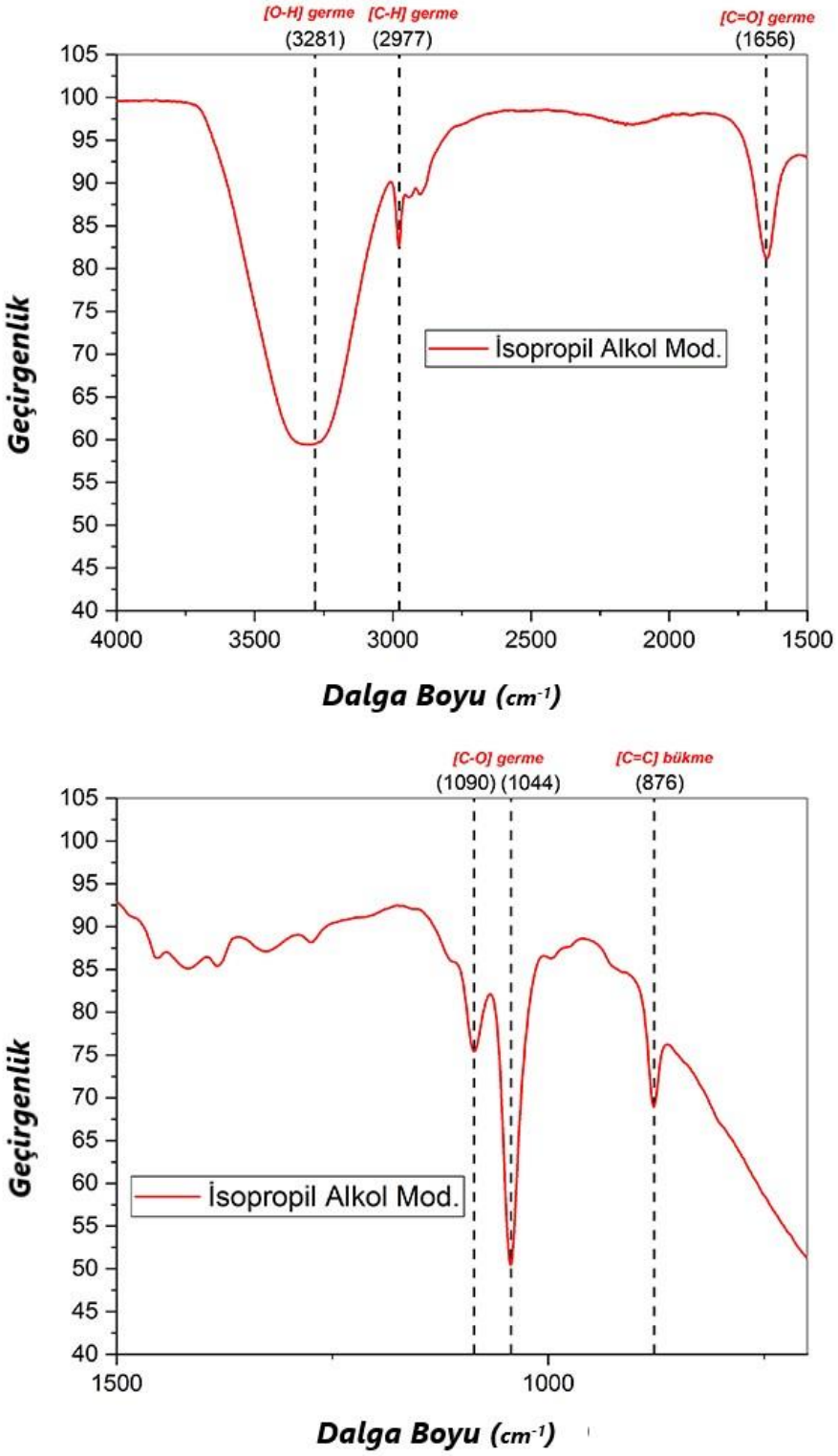
Saf su içerisinde PVA solüsyonuna elementel bor takviyesi sonucu sol jel reaksiyonu ile üretilen jellerde meydana gelen kimyasal bağlanma FT-IR analizi ile incelenmiştir. B/PVA kompozisyonlarının analiz grafikleri incelendiğinde literatürde yer alan sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Bütün B/PVA kompozisyonlarından 5ml ayrılarak analiz yaptırılmıştır. Elementel Bor ve PVA içeriklerinden oluşan kompozisyonlar saf PVA ve saf elementel bor FT-IR verileri ile karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda saf suda çözünen PVA ardından elementel bor takviyesi ile oluşan solüsyonların elektro eğirme için kullanılan jel formuna dönüştüğünde hangi bağlara sahip olduğu anlaşılmıştır. PVA ana zincirini temsil eden O-H, C-H ve C-O bağları tüm analizlerde ortak olarak görülmesinin yanında elementel borun bağ yapılarında ne gibi değişikliklere sebep olduğu bulunmuştur. Elementel bor takviyesi olan tüm kompozisyonlarda B-O, B-OH ve B-O-C gibi bağların görülmeye başladığı ve PVA polimerik zincir yapısındaki değişimin kanıtı olarak görülmektedir.



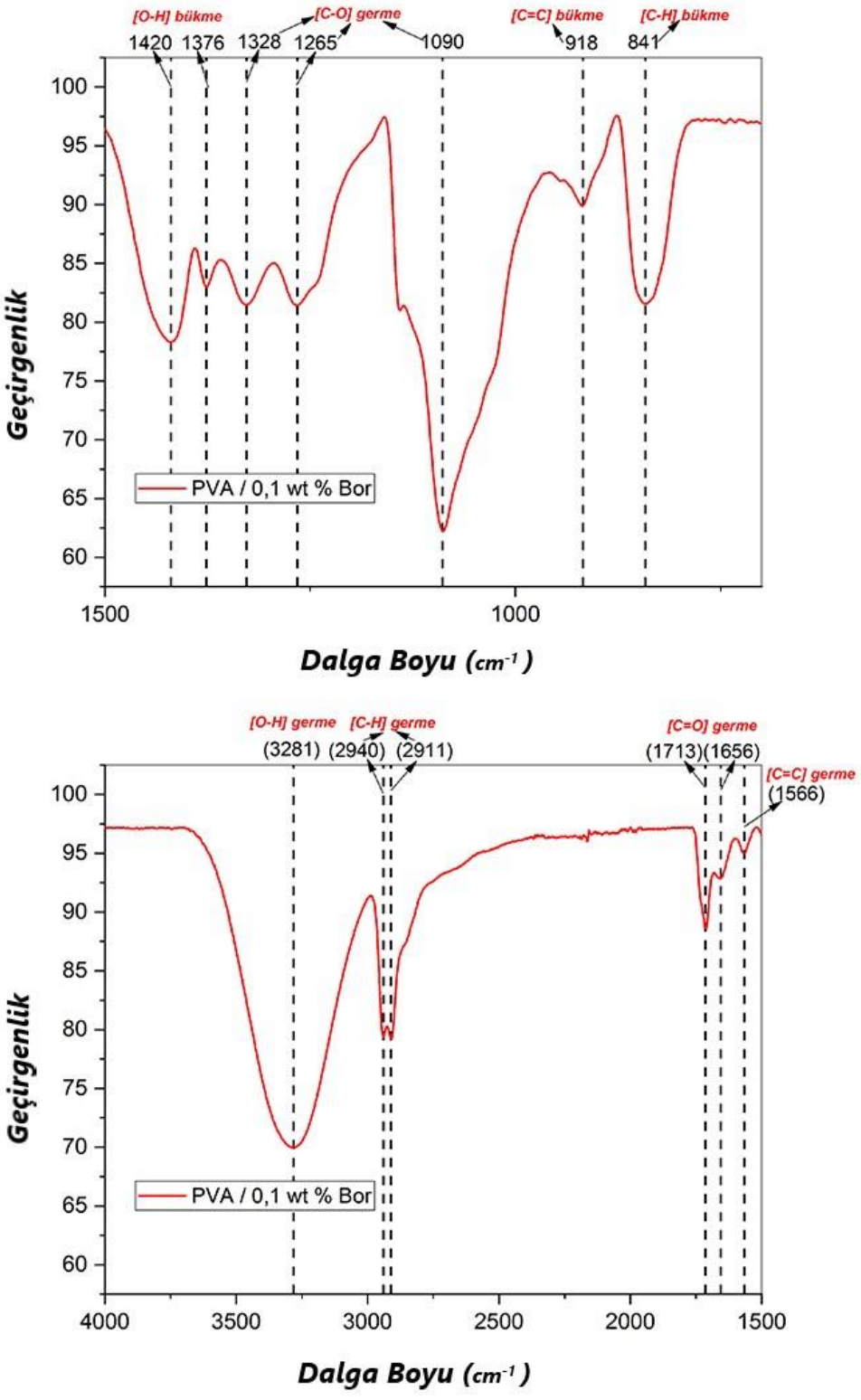
Şekil 4.34 Elemental borun bütanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Bor katkılı PVA nanofiberin üzerinde pozitif yüklenerek bor parçacıkların tutunma yüzdesini arttırmak için yapılan çalışmalarının ilk kullanılan alkolü olan bütanol solüsyonları FT-IR analizi incelendiğinde 3281 cm^{-1}, 2980 cm^{-1} 1641 cm^{-1} ve 1044 cm^{-1} gibi karakteristik PVA piklerinin yüksek şiddetlerde nanofiberlerde de görüldü. Fakat PVA'ya ek olarak 1090 cm^{-1} B-O-C bağı yapan pik ise bor katkısını göstermektedir. 876 cm^{-1}, gibi karbon-karbon bağlarını temsil eden piklerin şiddetlerinin arttığı bulundu. Bütanol 'ün yapıdan tamamen uzaklaşamaması istenilen 1428 cm^{-1}'de bulunan B-O bağını vermedi. Standart PVA fiber FT-IR yapılarında 600-500 cm^{-1} dalga boyunda pik bulunmaz fakat yukarıdaki FT-IR analizi incelendiğinde bu aralıkta çözücülerde bulunun C-H bağının ciddi bir pik verdiği fiberlerden hala bütanol 'un atılamadığının en açık kanıtıdır.

Pozitif yüklenmiş bor parçacıkları ile yapılan deneylerde ikinci çalışma olan izo propil alkol ile üretilen nanofiberlerin FT-IR analizi Şekil 4.35'te verilmiştir. Tüm pikler bütanol analizi ile aynı çıkması çözücünün fiberden uzaklaşmaması sorunu aynı şekilde bu fiber yapılarda görüldüğü anlaşıldı. İzopropil alkol bütanole göre düşük kaynama noktasına sahip olması fiber yapı içinde çözücü miktarının azalmasına pik şiddetinin düşmesine sebep olmuştur. Alkolsüz hazırlanan solüsyonlardan en büyük farkları düşük viskoziteye sahip olmalarıdır. Düşük viskozite demek daha yüksek uçuculuğa ve buharlaşmaya sahip olmaktır. Bu nedenle FT-IR analizi ile açığa çıkan piklerin değişmesine sebep olmuştur.



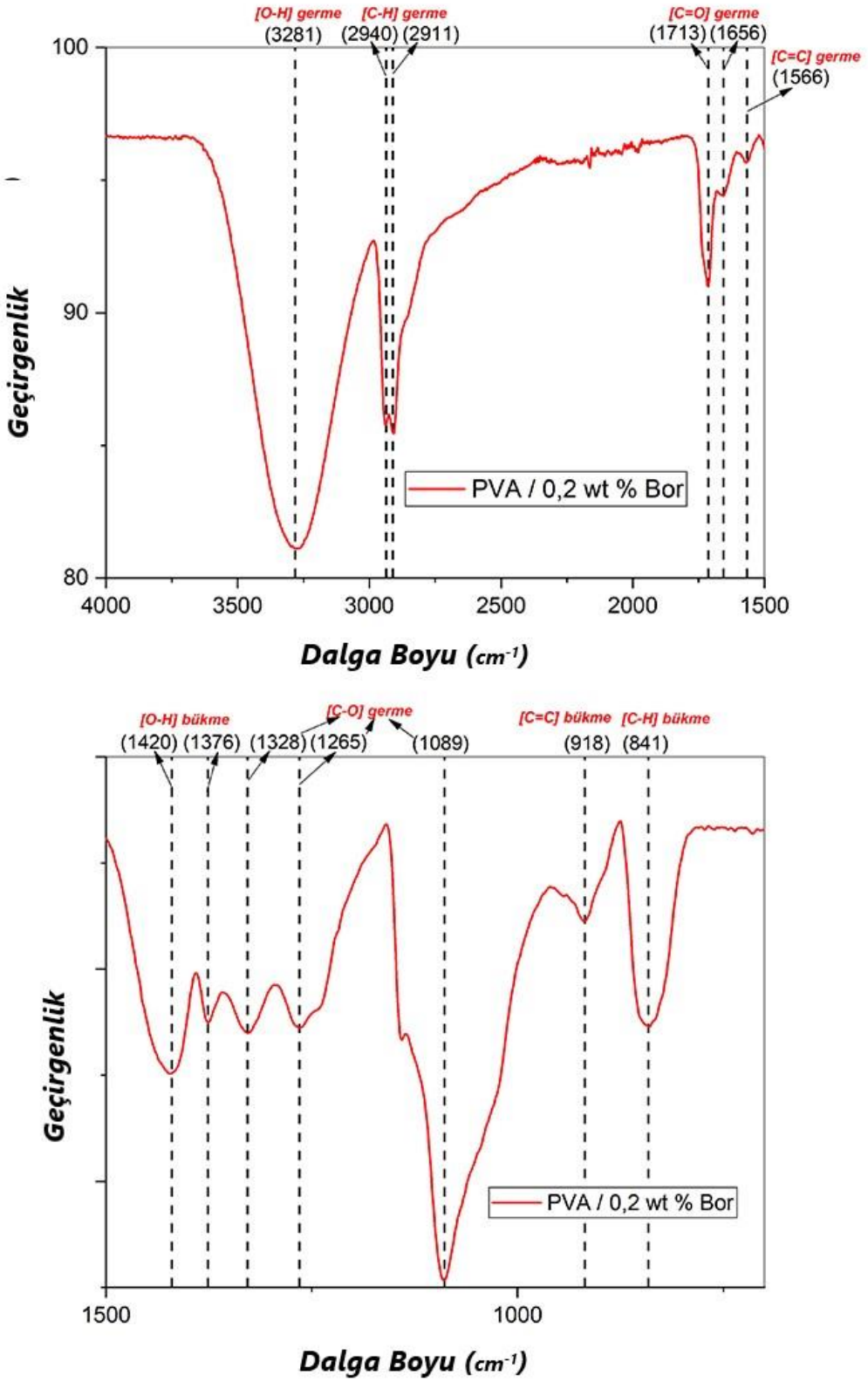
Şekil 4.35 Elemental borun iso propil alkol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



Şekil 4.36 0,1ağ. % Elemental borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Şekil 3.36'da gösterilen 0,1wt% Bor takviyeli FT-IR analizleri incelendiğinde 3300 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} gibi karakteristik PVA piklerinin yüksek şiddetlerde PVA ve elementel bor karışım solüsyonlarında de görüldüğü anlaşıldı. Fakat jel formundaki numunelerin analiz sonuçlarında 2928 cm^{-1} dalga boyuna denk gelen C-H germe bağının 2940 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} gibi iki farklı pike dönüştüğü bu bağların fiber yapılara özgün olduğu jellerde görülmediği daha önce bulunmuştu. Bu bağ değişimi ve çiftelenmesinin en önemli tetikleyicisi en az bir çift bağ yapmış karbon çiftinin jel yapılarda oluşmamasından kaynaklanmaktadır. OH bağları 3300 cm^{-1} frekansında hidrojen-oksijen bağ etkileşimi ile görülmüştü. Güçlü ve uzun germe bağını temsil eden bu frekans tüm çözücü ile çözünen PVA solüsyonlarının karakteristik bağı olarak görülmektedir. Bir başka karakteristik PVA piki olan 1713 cm^{-1} temel zincir yapısında bulunan (C=O) güçlü germe bağlarını temsil etmektedir. Karboksilik asitlerin(-COOH) özel bir reaksiyonu olarak iki karboksilik asidin arasında oluşan iki farklı hidrojen bağı bu sisteminin oluşmasını sağlamaktadır. 1420 cm^{-1} piki ise karboksilik asit molekül yapısındaki bükme bağlarını temsil etmektedir. 1350 – 1000 cm^{-1} arasındaki frekanslarda ise 1376 cm^{-1}, 1328 cm^{-1} ve 1265 cm^{-1} frekanslarında bulunan ester yapılardaki (C-O) germe bağlarının yansıra 1090 cm^{-1} frekansındaki OH bağlı olan karbon atomunun iki farklı karbon atomuna daha bağlanması ile oluşan ikincil alkol yapısından gelen bir başka (C-O) germe bağı borik asit ve PVA karışımında olduğu gibi yine PVA ve elementel bor karışımında da görüldü. Son olarak ise karakteristik PVA piki olan 841 cm^{-1} frekansındaki (C=C) bükme bağı 1566 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} frekanslarında da ester yapı değişikliği ile oluştuğu görülmektedir.

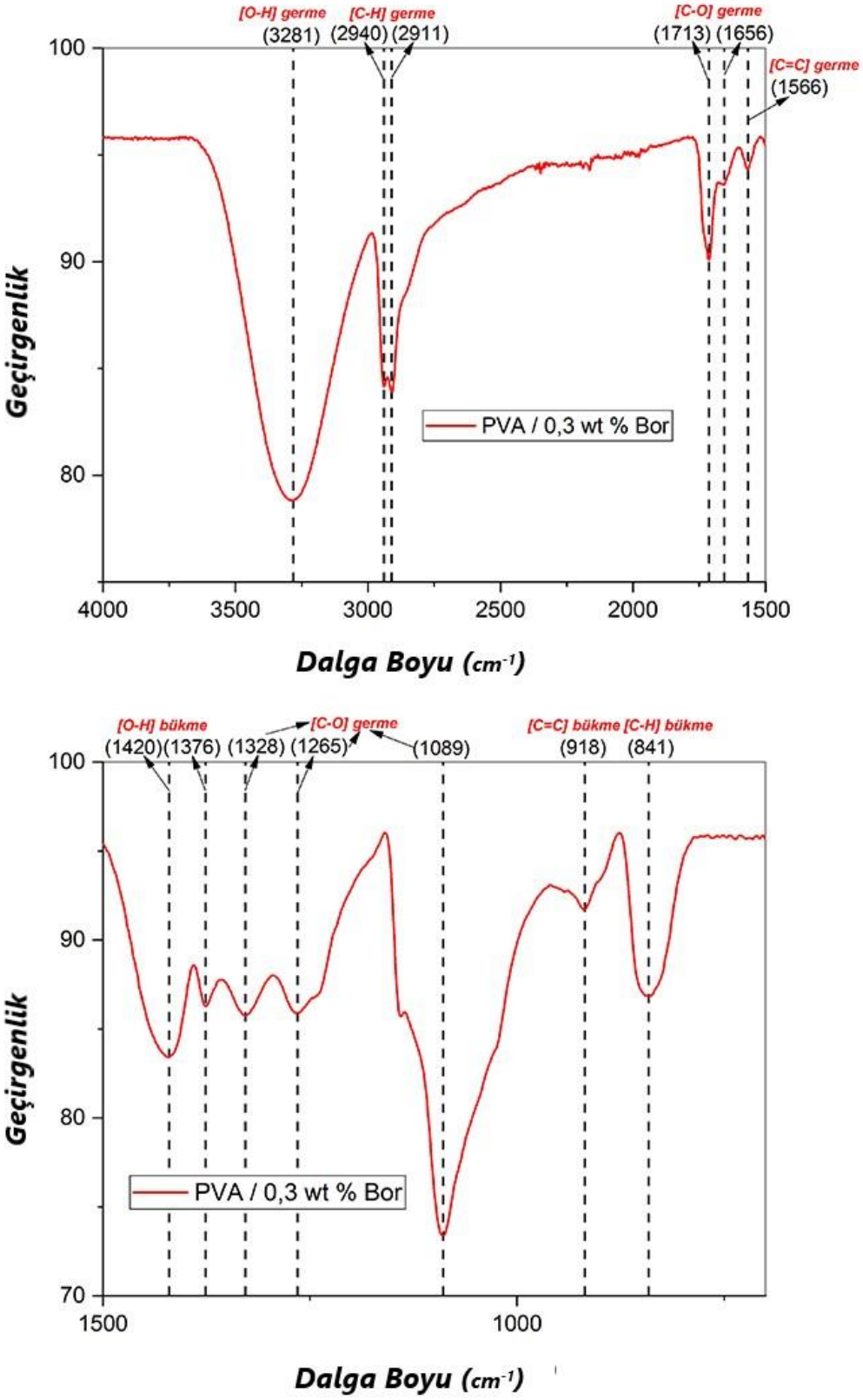
Şekil 4.36 incelendiğinde 0,1wt% bor takviyeli PVA nanofiberlerin FT-IR analizleri verilmiştir. 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} frekans aralıklarında B-O bağı ve 1090(+-20) cm^{-1} frekans aralıkları ise B-O-C bağı bor ve PVA etkileşimini açıkça göstermektedir.



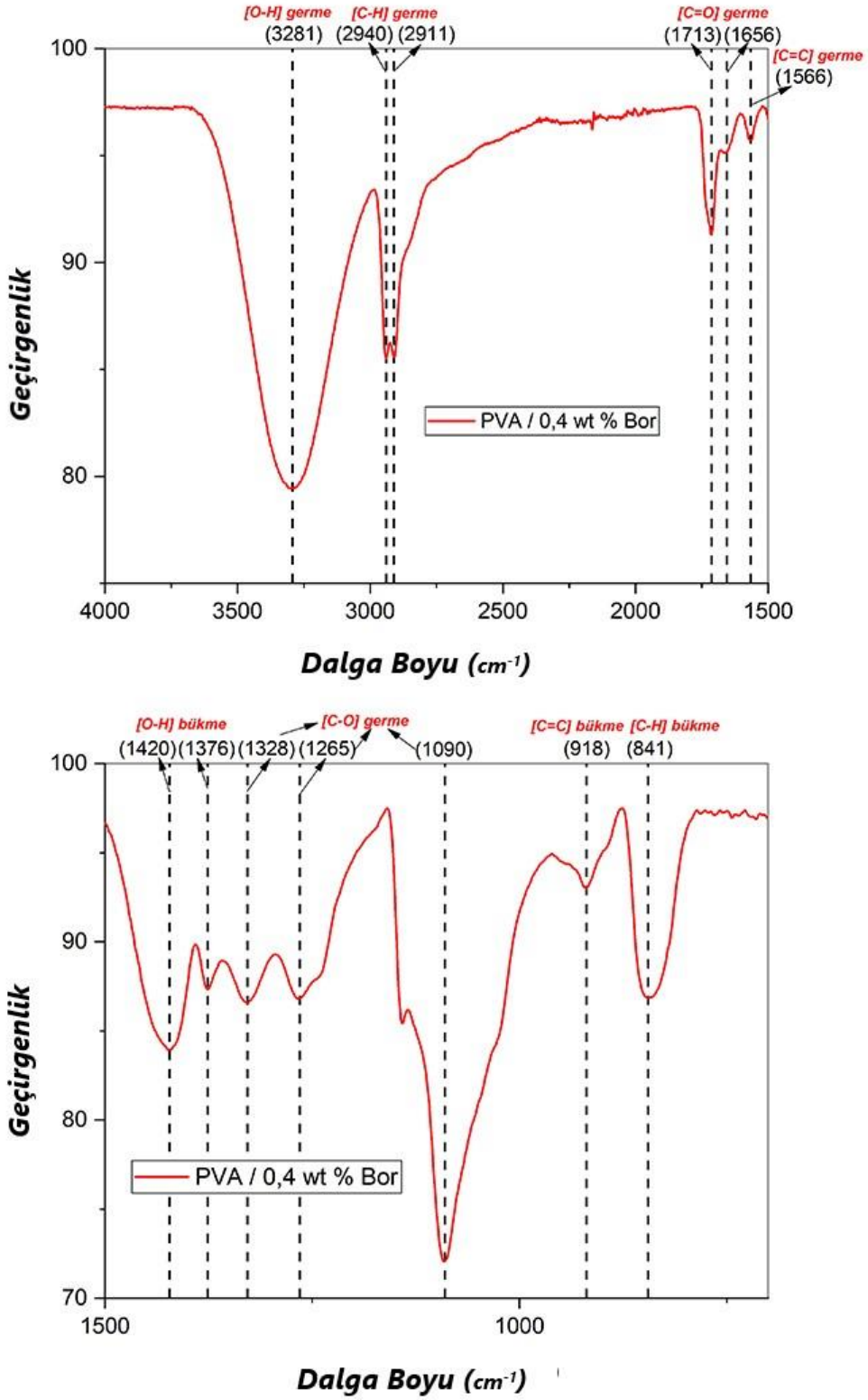
Şekil 4.37 0,2ağ. % Elemental borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Şekil 4.37’ da incelenen 0,2wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin FT-IR analizi sunulmaktadır. Bir önceki çalışma olan 0,1wt% B/PVA analizine benzer olmakla birlikte sadece şiddet değişimleri görülmektedir. PVA karakteristik pikleri olan 3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarındaki O-H, C-H ve C=O bağları yine 2wt% B/PVA fiber FT-IR analizlerinde de görülmektedir. Takviye bor artışı ile 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} frekans aralıklarında B-O bağı ve 1090(+-20) cm^{-1} frekans aralıkları ise B-O-C bağı şiddetlerinde artış olması en belirgin özellik ortaya çıkmıştır. Karboksilik asitlerin tutunabileceği bağlar ve moleküller artmaya devam ettiği için O-H bükme ve C-O germe bağlarında belirgin piklerde şiddet artışı ile desteklenmektedir.

Şekil 4.38’ da incelenen 0,3wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin FT-IR analizi sunulmaktadır. Bir önceki çalışmalar olan 0,1wt% ve 0,2wt% B/PVA analizlerine benzer olmakla birlikte sadece şiddet değişimleri görülmektedir. PVA karakteristik pikleri olan 3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarındaki O-H, C-H ve C=O bağları 2wt% B/PVA fiber analizine göre 0,3wt% B/PVA analizinde büyük şiddet değişimlerine uğramıştır. Bu değişimlerin en önemli sebebi artık fiberler üzerinde bor partiküllerinin görünen şekilde birikmeye başlamasıdır. Takviye bor artışı ile 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} frekans aralıklarında B-O bağı ve 1090(+-20) cm^{-1} frekans aralıkları ise B-O-C bağı şiddetlerinde 0,2wt% B/PVA’ ya göre artış görülmektedir. 0,3wt% B/PVA fiber görüntülerinde de anlaşılmıştı ki artık bor partikülleri fiber üzerinde kaplama gibi davranarak fiber yapıya tutunmaya başlamışlardı. Bu nedenle PVA karakteristik piklerinde azalma bor etkileşim piklerinde artışlar bu aşamadan sonra görülmeye başlanmıştır.



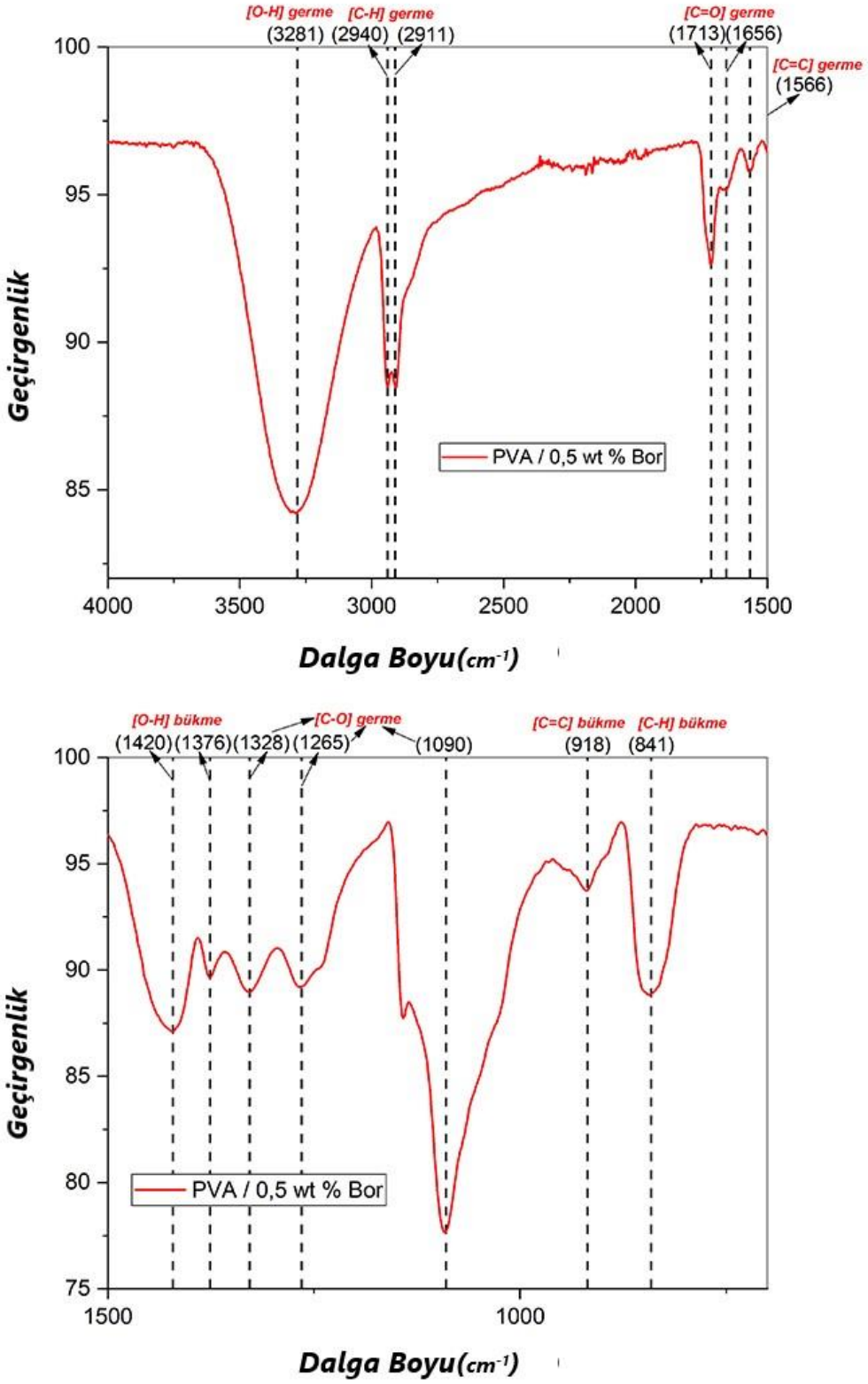
Şekil 4.38 0,3ağ. % Elemental borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



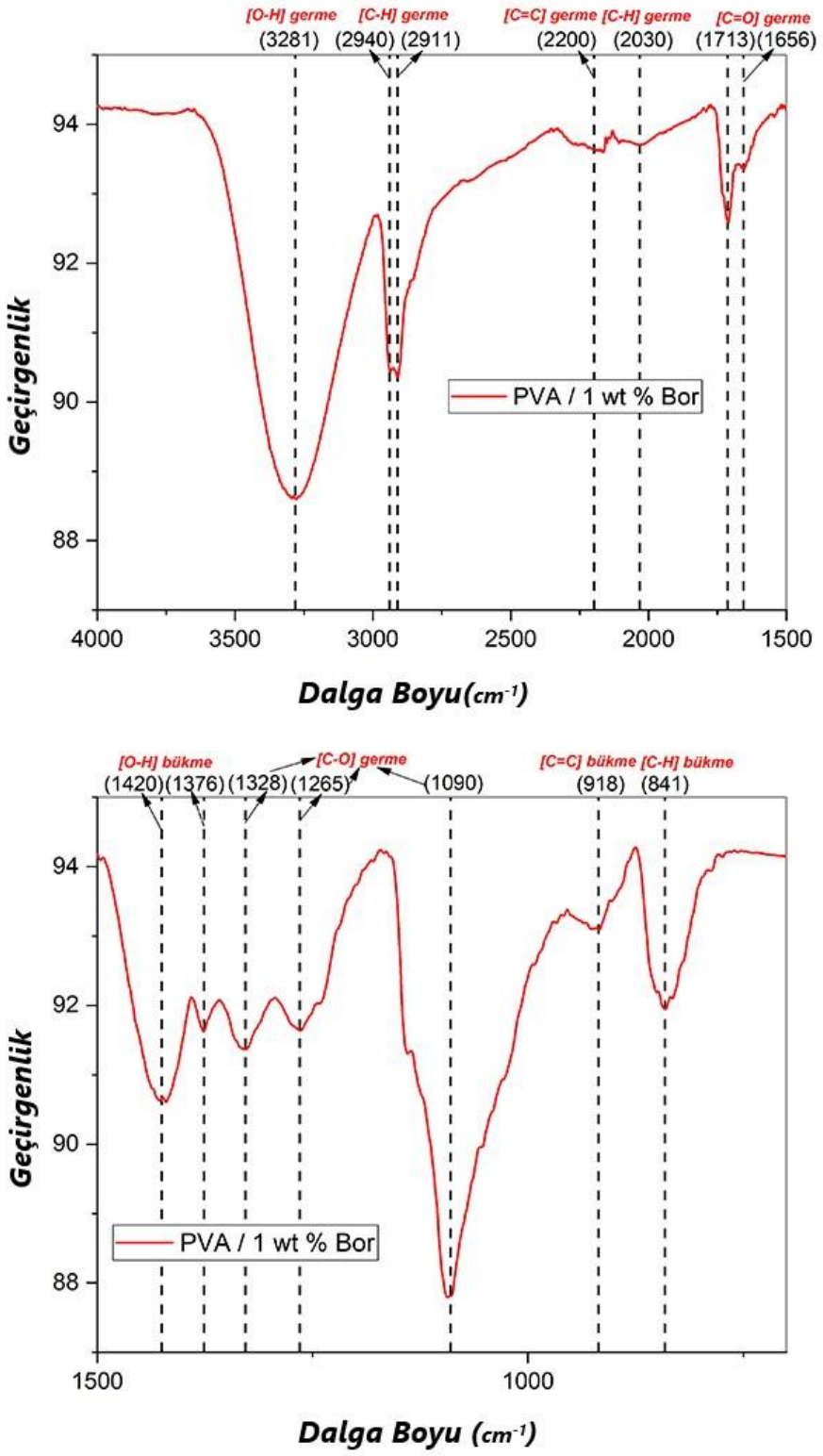
Şekil 4.39 0,4ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Şekil 4.39' da verilen 0,4wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin FT-IR analizi gösterilmektedir. Önceki çalışmalarla benzer olsa bile şiddet değişimleri dışında herhangi bir yeni pik görülmemektedir. 3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarındaki O-H, C-H ve C=O bağlarını veren alışılagelmiş PVA pikleri daha düşük bor katkılarında olduğu gibi 0,4wt% B/PVA fiber FT-IR analizlerinde de görülmektedir. Elementel bor takviyesi 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} frekans aralıklarında B-O bağı ve 1090(+-20) cm^{-1} frekans aralıkları ise B-O-C bağı şiddetlerinde değişimler belirgin bir özellik olarak artık görülmeye başlayacaktır. Bu piklerdeki artış bor ilavesi arttıkça artacağı artık kesinleşmiştir.

Şekil 4.40' da gösterilen 0,5wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin FT-IR analizi verilmektedir. Fiber yapılar incelendiğinde 0,5wt% B/PVA kompozisyonundan sonra artık bor takviye miktarının maksimum noktaya yaklaştığı ve fiber üzerinde bor partikül oranının çok yükseldiği anlaşılmıştır. Bu Değişim FT-IR analizinde şiddet değişimleri olarak belirgin bir şekilde görülmektedir. PVA karakteristik pikleri olan 3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarındaki O-H, C-H ve C=O bağları 0,5 – 0,4 – 0,3 – 0,2 – 0,1wt% B/PVA fiberlerinin analizine göre 0,5wt% B/PVA analizinde şiddet azalması olarak karşımıza çıkmaktadır. Fiber üzerinde artan bor partikülleri PVA yapısını değiştirdiği için karakteristik PVA pikleri de bu değişimden etkilemiştir. PVA solüsyonuna takviye yapılan bor artışı ile 1656 cm^{-1} frekansında B-OH bağı, 1450 – 1300 cm^{-1} frekans aralıklarında B-O bağı ve 1090(+-20) cm^{-1} frekans aralıkları ise B-O-C bağı şiddetlerinde önceki analizlere göre artış göstermektedir.



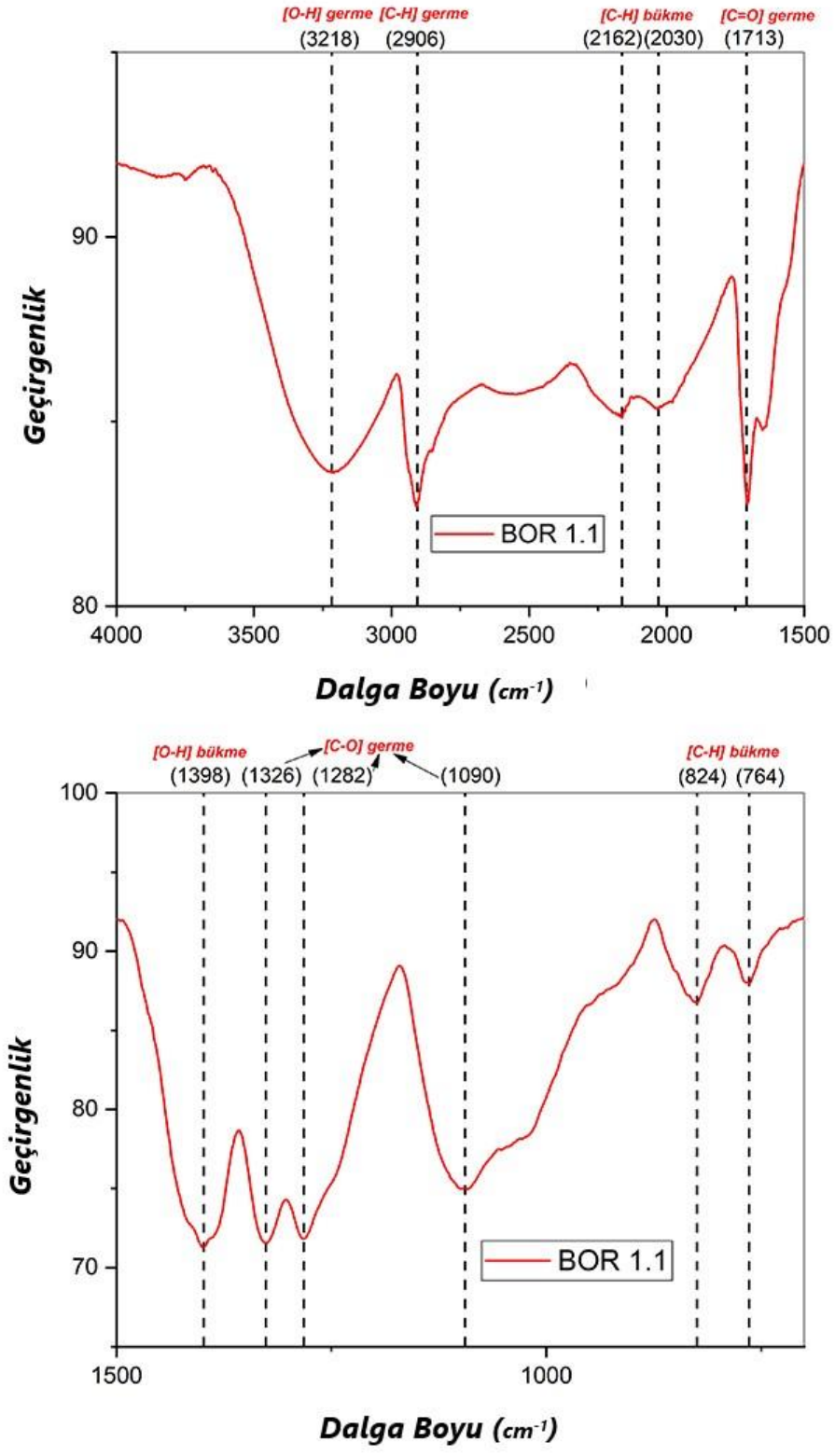
Şekil 4.40 0,5ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



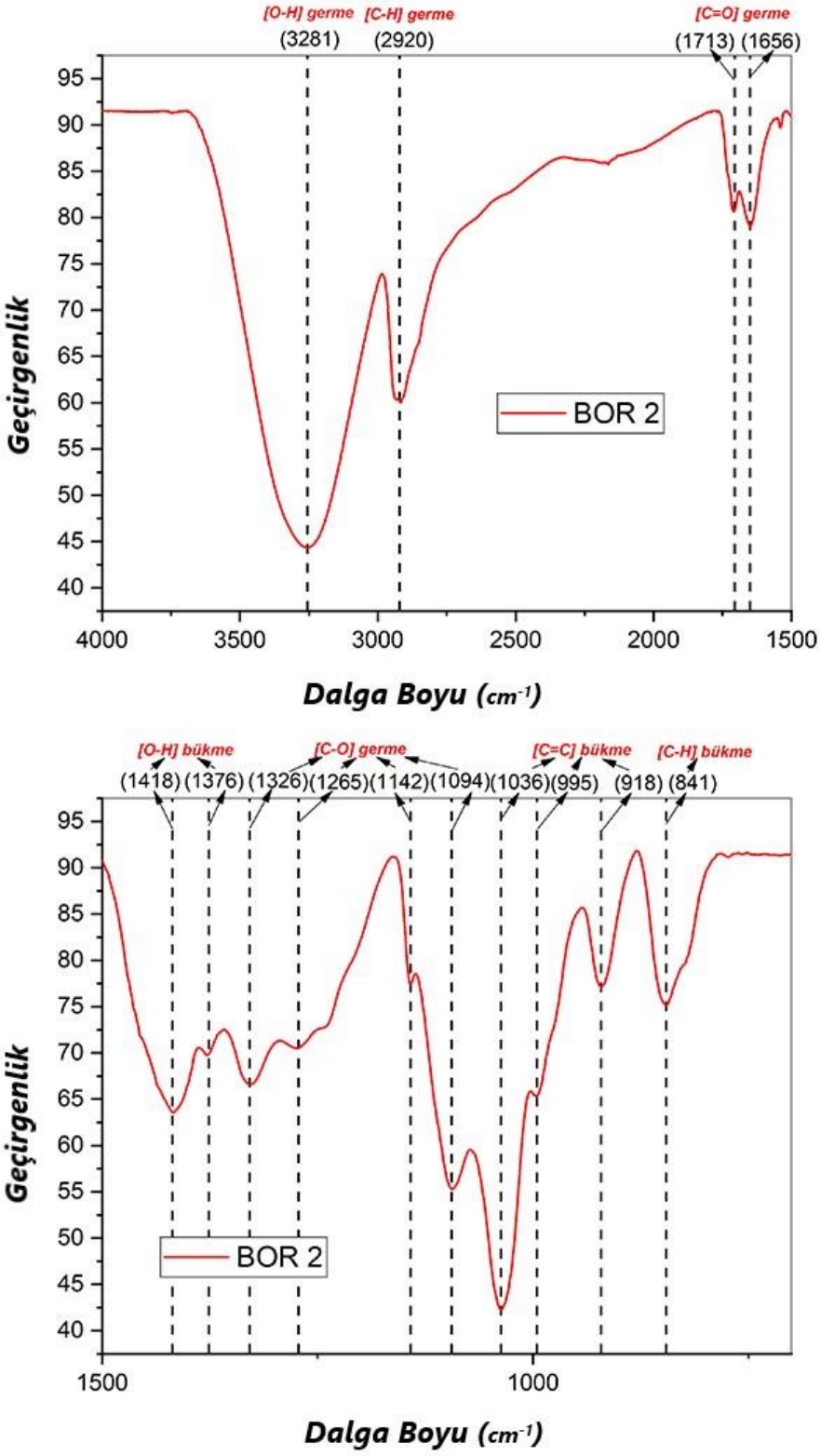
Şekil 4.41 1ağ. % Elementel borun etanol içinde karıştırıldıktan sonra PVA solüsyonuna eklenmesi sonucu üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Şekil 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40' daki FT-IR Analizleri incelendiğinde ağırlıkça 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5wt% B/PVA kompozisyonlarından üretilen fiberlerin bor takviyesi arttıkça 1656 cm^{-1}, 1420 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} frekanslarında bulunan B-OH, B-O ve B-O-C bağlarında şiddet artışı görülmüştü. Tüm bu fiber kompozisyonlarının SEM analizleri incelendiğinde fiberlerin ideal morfolojiye doğru evrildiği görülmektedir. Görüntülerdeki en ideal fiber yapısı ve morfolojisine sahip olan 1wt% B/PVA fiberlerinin Şekil 4.41'deki FT-IR analizi verilmiştir. Diğer analizlerle karşılaştırıldığında 2200 cm^{-1} ve 2030 cm^{-1} frekanslarında C=C ve C-H piklerinin belirginleştiği görüldü.

Fiber yapısındaki bor katkısının arttırılması için 1wt% bor takviyesinin yansıra hazırlanan solüsyonuna 1wt% borik asit katkısı yapılmıştır. 5wt% PVA, 1wt% elementel bor takviyesi ve 1wt% borik asit katkısı ile hazırlanan solüsyondan elektro eğirme ile üretilen nanofiberlerin FT-IR analizi şekil 4.42'de verilmiştir. 3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} 2911 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarına denk gelen O-H germe, C-H germe ve C=O germe bağlarının pikleri PVA yapısını göstermektedir. Şekil 4.40 ve 4.42'deki FT-IR analizleri karşılaştırıldığında karakteristik PVA piklerinin kaybolmaya başladığı görülmektedir. Bu değişimin sebebi PVA yapısının borik asit katkısı ile PVB molekül yapısına doğru değişim göstermesidir. Borik asit katkısını PVB yapısına dönüşümü sağladığı için 1420 cm^{-1}, 1326 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} frekanslarındaki B-O ve B-O-C bağları çok yüksek şiddetlerde oluşmaya başlamıştır.



Şekil 4.42 Bor 1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi

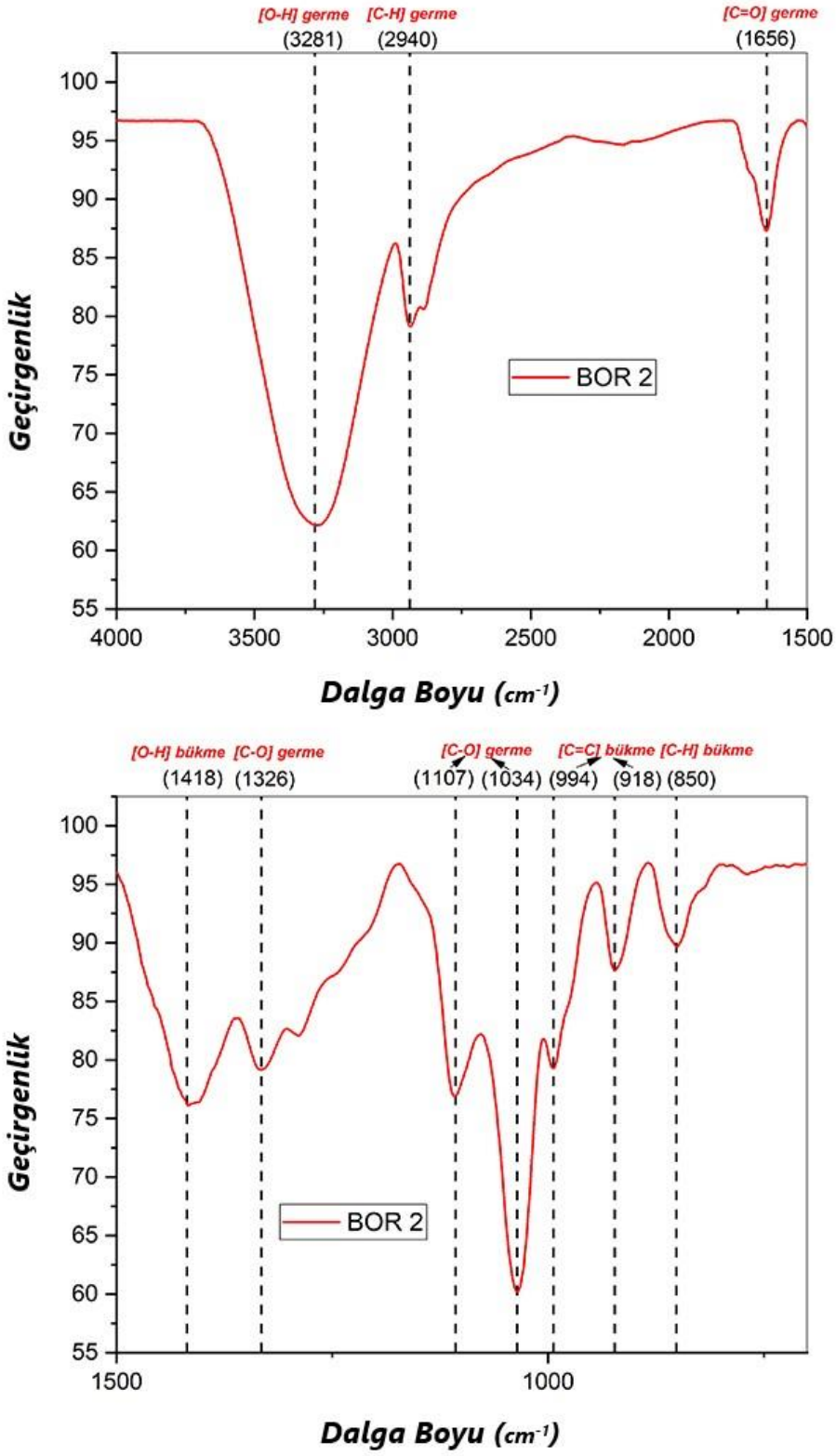


Şekil 4.43 Bor 2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi

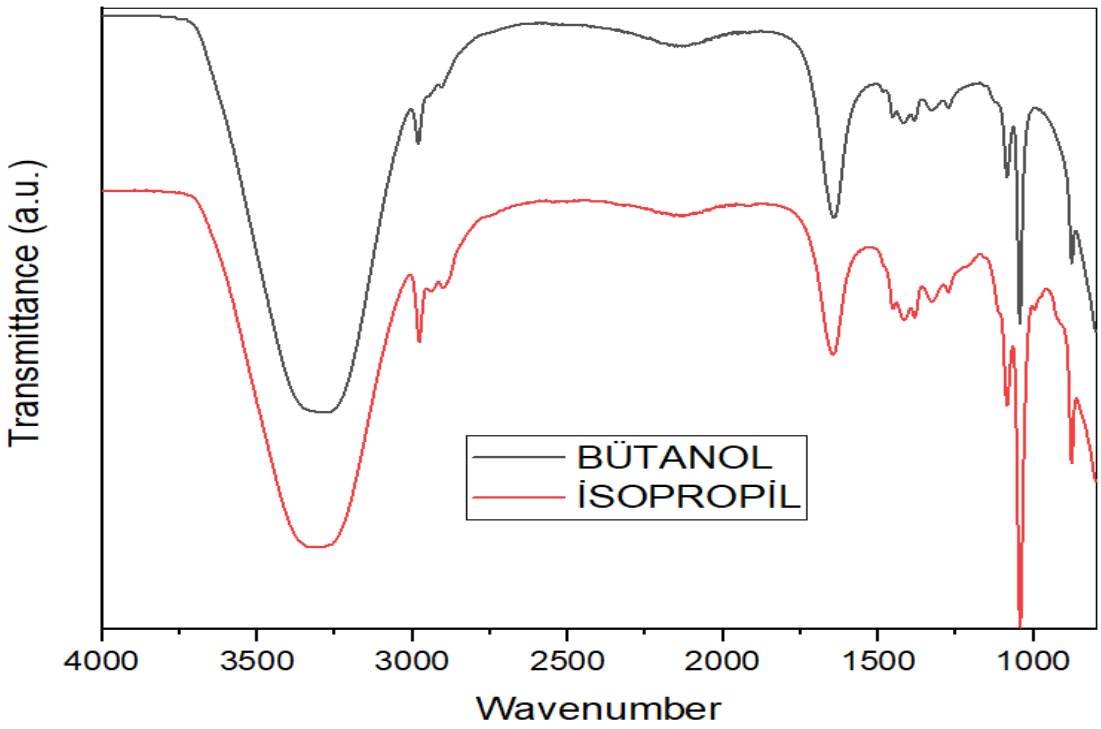
5wt% PVA, 1wt% elementel bor ve 1wt% gliserin katkısı kullanılarak saf suda sol jel ile hazırlanan solüsyondan elektro eğirme yöntemi üretilen fiberlerin FT-IR analizleri Şekil 4.43'te verilmiştir. Elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerin FT-IR analizinde farklı olarak gliserin katkılılarda fazladan pikler oluştuğu diğer analizlerle kıyaslandığında açığa çıkmaktadır. Elementel bor katkısı 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının ve 1420 cm^{-1} frekansındaki B-O bağının oluşmasına sebep olmaktadır.

Gliserin katkısı viskozite ve yoğunluğu arttırması ile bilindiğine göre akışkanlığı düşük solüsyonlar üretilmiştir. Bağ yapısı ve molekül zincir yapısı olarak düşünüldüğü zaman orijinal kompozisyona göre FT-IR analizlerinde benzer grafikler elde edilmektedir. Gliserin daha çok karbon bağlarının artmasına ve fiberin akışkanlığının değişmesini sağlamaktadır. Bu nedenle fiber morfolojileri orijinal kompozisyonlara göre çok değişmektedir.

Şekil 4.44'te 5wt% PVA, 1wt% elementel bor takviyeli, 1wt% borik asit ve 1wt% gliserin katkılı hazırlanan fiberlerin FT-IR analizi verilmiştir. Gliserin ve borik asit katkıları ayrı ayrı solüsyonda farklı reaksiyonlara ve bağ yapılara neden olurken aynı zamanda da fiber yapıyı tamamen bozmaktadır. Bor 2 ve Bor 2.1'in SEM görüntüleri incelendiğinde fiber yapıların morfolojilerinin bazı noktalarda kalınlaşmaya başladığı görülmektedir. Borik asit katkısı ve gliserin katkısı ikisi birden viskozite ve yoğunluk değerlerini arttıran iki etmendir. Bu nedenle morfolojileri incelendiğinde fiber kalınlıklarının arttığı görülmektedir. Gliserin katkı olanlar birkaç fiberin yapışmasına neden olurken borik asit katkı olanlar ise fiberin molekül yapısının değişerek PVA molekül yapısı PVB molekül yapısına dönüşmektedir.

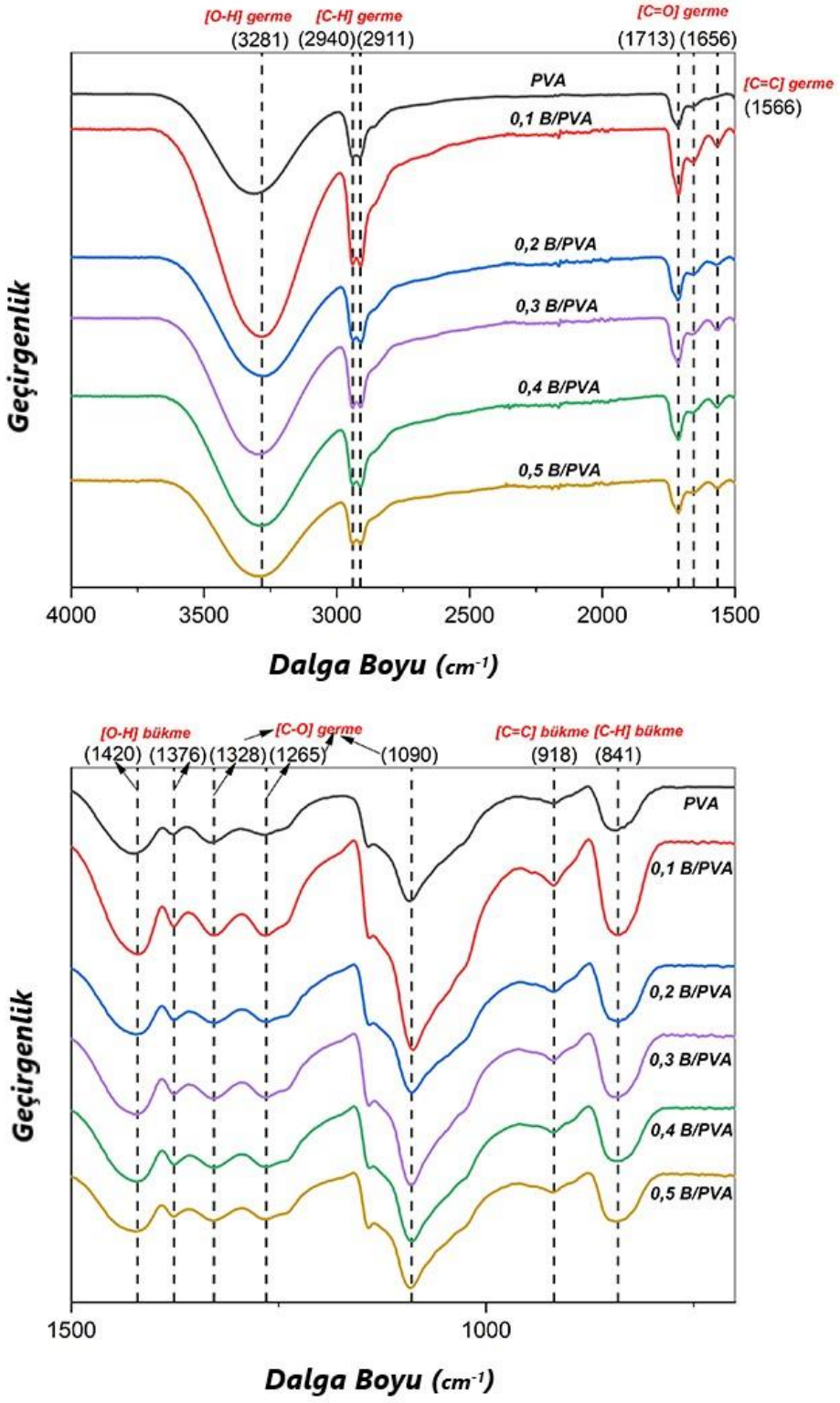


Şekil 4.44 Bor 2.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizi



Şekil 4.45 Bütanol ve İso propil alkol ile yıkanmış bor partiküllerinin PVA solüsyonu katılması sonucu üretilmiş fiberlerin FT-IR analizi

Şekil 4.45'te pozitif yükleme çalışmaları için bor parçacıklarının karıştırıldığı çözücü olarak bütanol ve izopropil alkolden üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı olarak FT-IR analizi incelendiğinde izopropil alkoldeki pik şiddetlerinin bütanole göre çok daha fazla olması daha önce incelenen SEM görüntülerinde görülen fiber yapının iyileşmesi ile açıklanabilir. Fiber oluşumu için gerekli şartların izopropil alkol de bütanole göre daha iyi olması fiber oluşumunu arttırmış ve bu artış piklerin şiddetine etki etmiştir. Tüm piklerde böyle bir artış görülmesi üretilen fiberin yoğunluğunun da aynı şekilde artış gösterdiğine işarettir. Buna ek olarak 3200 cm^{-1} civarındaki O-H bütanol çözücüsü ile elde edilen nanofiberler de daha büyük bir şiddete sahip olması bütanol de daha fazla molekül bağı gerçekleştiğini gösterdi.

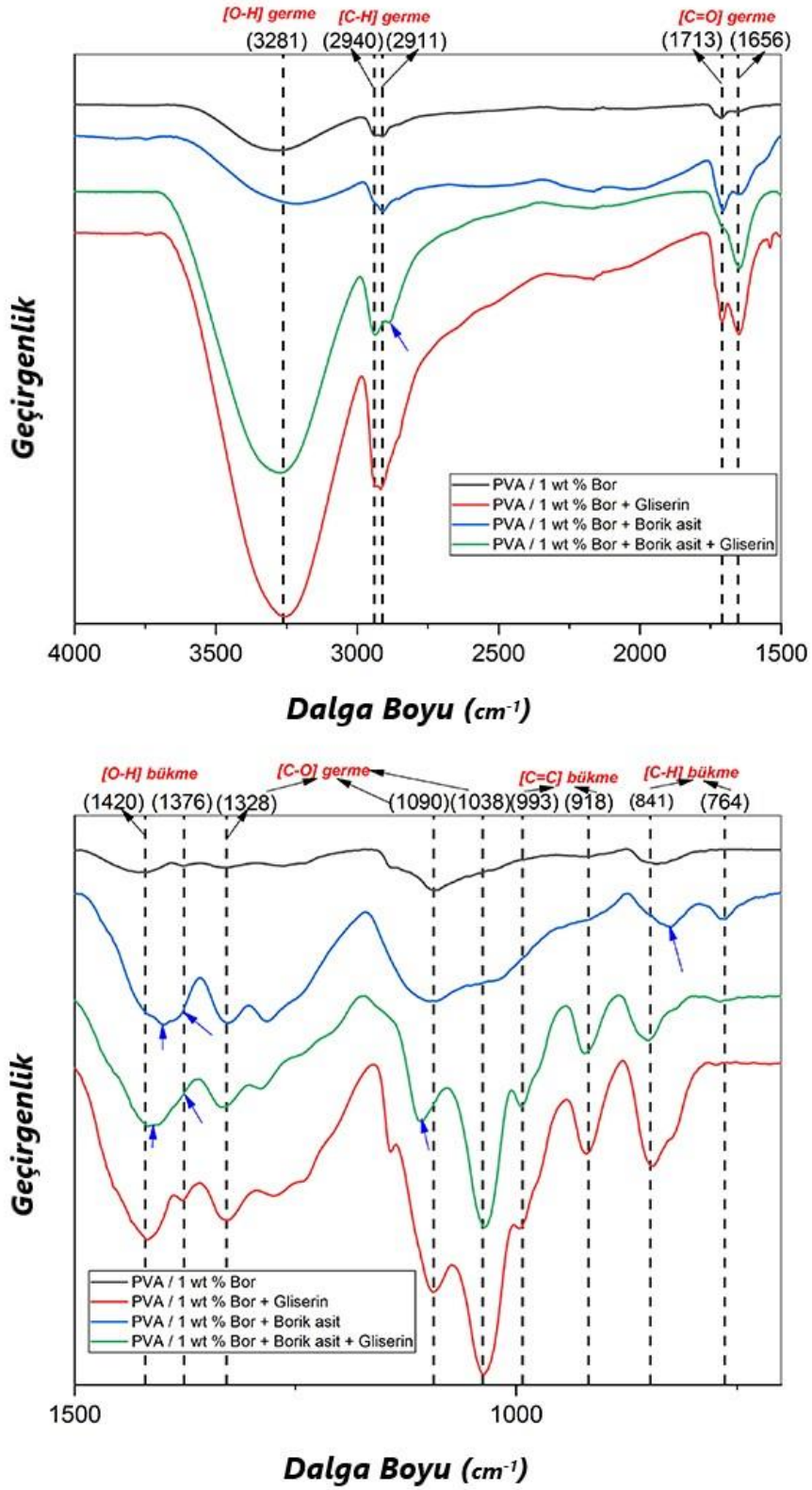


Şekil 4.46 0,1 – 0,5 B/PVA fiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizi

0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizleri Şekil 4.46'te verilmiştir. Karşılaştırmalı analiz incelendiğinde 0,1 B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin en yüksek pik şiddetine sahip olduğu ve bor katkısı yapıldıkça piklerin şiddetinin azaldığı ve bu azalmanın fiber yapıdaki bor parçacıkların birikme oranı ve fiber yapının kalitesi ve yoğunluğu ile birebir bağlı olduğu anlaşıldı. Bor takviyesi yapıldıkça saf PVA molekül yapısı bor takviyeli PVA yapısından daha az olmaktadır. Bu azalma nedeniyle karakteristik PVA pikleri kademeli olarak şiddetlerinde kayıp yaşamaktadır. 0,1wt% bor takviyeli PVA nanofiber ile PVA nanofiber karşılaştırmalı FT-IR analizi incelendiğinde 1090 cm^{-1}'de B-O-C bağının bor eklenmesi ile arttığı görülmektedir. Aynı pik noktasında C-O bağıda bulunduğu ve bor katkısı ile B-O-C bağının da piki genişleterek büyüttüğü anlaşılmaktadır. Fakat takviye miktarı 0,2wt%'ye çıkarıldığında pik şiddetinin yavaş yavaş azalmaya başladığı görülmektedir. Bu durum ise yukarda bahsedilen PVA orijinal pik şiddetlerinin bor takviyesi arttıkça azalmaya başlamasından kaynaklanmaktadır.

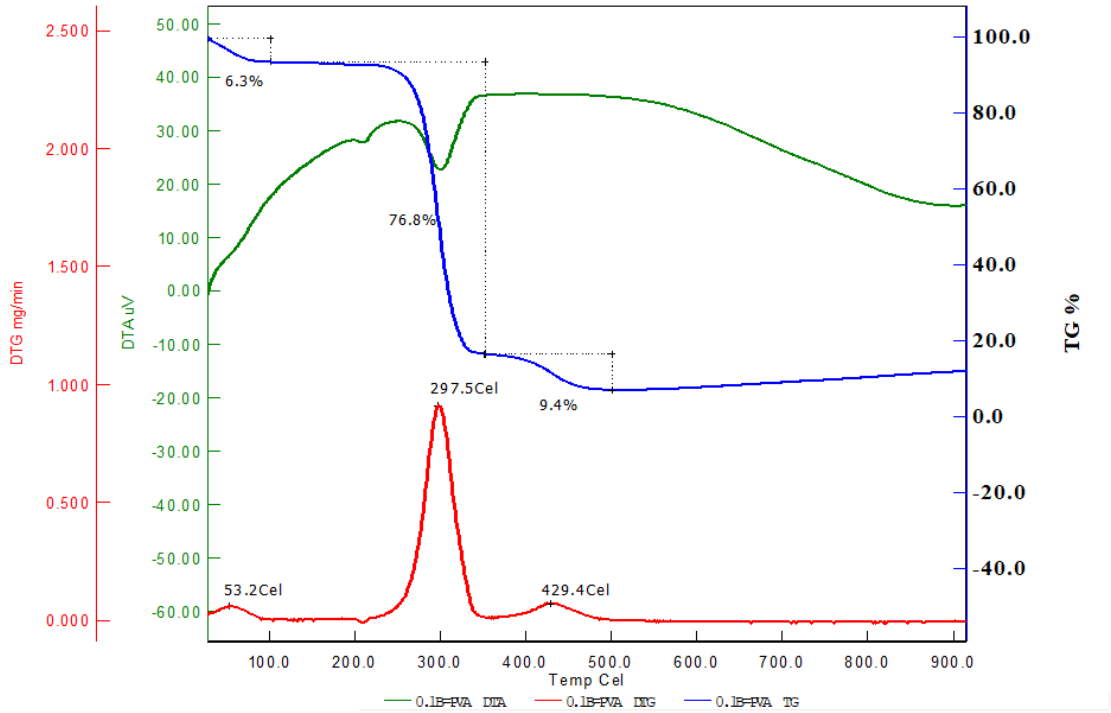
Bor 2.1 ve Bor 2 kompozisyonlarından üretilen fiberler de gliserin katkısı nedeniyle O-H ve karbon bağına sahip piklerde şiddetler diğerlerine göre daha büyüktür. Borik asit katkılı Bor 1.1 kompozisyonundan üretilen nanofiberler ise orijinal formül olan Bor 1 kompozisyonundan üretilen fiberlere göre çok daha az O-H ve karbon pikleri vermektedir. Fakat B-O ve B-OH piklerinin artış gösterdiği aşikardır. En düşük piki Bor 1'in vermesi fazla katkı maddesi pik sayısı ve şiddetini arttırıldığının kanıtıdır.

Gliserin katkısı ve borik asit katkısı ayrı ayrı eşsiz değişimlere neden olurken iki katkının aynı anda katılması solüsyon sınır şartlarını zorladığı ve elektro eğirme ile fiber oluşumuna engel olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.47 Bor1, Bor2, Bor1.1, Bor2.1 fiberlerin karşılaştırmalı FT-IR analizi

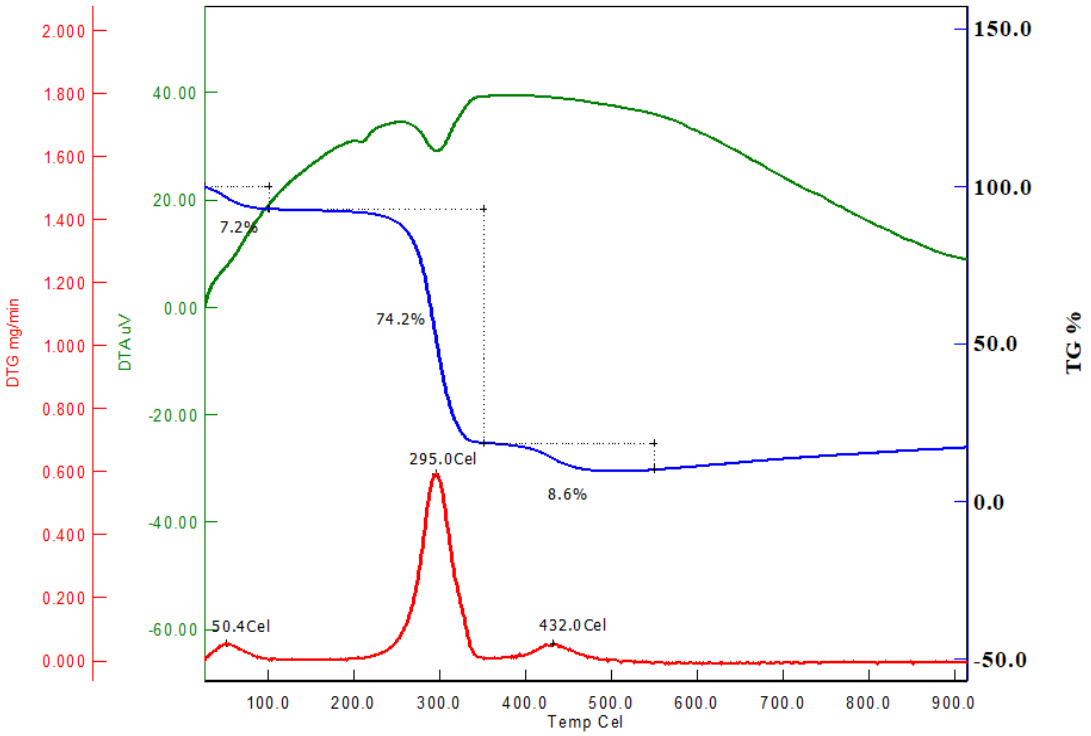
4.3.2 Elemental Bor katkılı PVA Nanofiberlerin TG-DTA analizleri;



Şekil 4.48 0,1wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Polivinil alkole ağırlıkça %0,1 elementel nano bor eklenerek oluşturulan 0,1 B/PVA kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları Şekil 4.48'de verilmiştir. B/PVA kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde polivinil alkolden üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. İlk basamakta kütlede %6,3'lük azalma görülmektedir. DTG-DTA analizine göre 53,2 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve eğri pozitif yönlü olduğu için ısı alan endotermik olan bu kütle kaybının nedeni nano bor takviyeli polivinil alkol fiber yapıda bulunan su ve diğer buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. Saf PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 42,5'ten 53,2 ^{o}C'ye arttığı görülmüştür. İkinci basamakta %76,8'lik kütle azalması görülmektedir. Gözlenen bozunumun saf PVA fiber yapıda da görülen yan zincirlerin tamamının bozulması reaksiyonudur. Bozunum miktarı saf PVA ile benzer olması fiberin molekül yapı olarak PVA fibere benzer olduğunu ortaya koymuştur. Saf PVA fiberde 304,7 ^{o}C olan ikinci bozunum

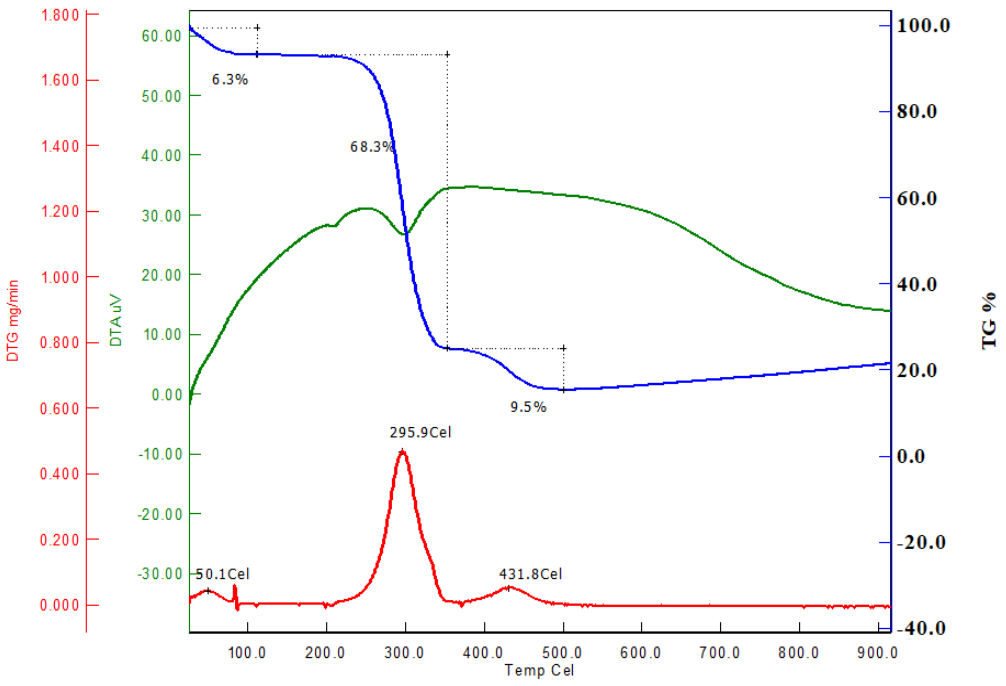
sıcaklığı nano bor takviyeli PVA fiberde 297,5 ^{o}C'ye kadar düşmüştür. Şekil 4.48'de yeşil eğri ile gösterilen DTA analizi dikkate alındığında ikinci basamağın gerçekleşmesi sırasında negatif etkili bir egzotermik bir reaksiyon olan yan zincirlerin oksidasyonu görülmüştür. Yüksek yoğunlukta gerçekleşen bu oksidasyon reaksiyonu Şekil 4.48'de kırmızı eğri ile verilen DTG analizinde görülen ani kütle değişimi ile de kütlenin önemli bir kısmının cihaz atmosferine karıştığı anlaşılmıştır. Bu sonuca bakarak ağırlıkça %0,1 elementel nano bor katılması Şekil 4.14'te gösterildiği gibi saf PVA nanofibere göre fiber kalınlığını arttırdığı için fiber ısıl dayanımını düşürmüştür. Fiber yapının ısıl dayanımının azaldığı ikinci basamakta %6,4 daha fazla kütle kaybı ve ikinci basamağın gerçekleştiği sıcaklık 8,2 ^{o}C düşmesinden anlaşılmıştır. Üçüncü basamakta kütlede %9,4'lük kütle kaybı 429,4 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. Saf PVA ile karşılaştırıldığında nano elementel bor içeren B/PVA kompozisyonundan üretilmiş fiberlerin ana polimer zincirlerinin bozunumu daha yüksek sıcaklıklara taşınmıştır. 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %7,5 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %12,1 olarak bulunmuştur. Nano bor takviyeli PVA nanofiberin %7,5'lik kısmı oksidasyona uğramazken 500 ^{o}C ve üstünde jel yapıda ağırlıkça %0,1 bor katkısı PVA oksidasyonu sırasında bor okside dönüşerek kalan kütle miktarını %4,6 arttırmıştır. Kompozisyondan elektro eğirme ile fiber sentezleme sırasında ağırlıkça %0,1'lik elementel nano bor takviyesi yapıldığı göz önüne alınırsa, nano borun takviye edildiği kısımlarda ısıl dayanım özelliğinin arttığı ancak nano borun takviye yapılmadan fibere dönüşen kısımlarda artan fiber boyutları nedeniyle ısıl dayanımın azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.49 0,2wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Polivinil alkole ağırlıkça %0,2 elementel nano bor eklenerek oluşturulan 0,2 B/PVA kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen 0,2ağ. %nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları Şekil 4.49'de verilmiştir. B/PVA kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde 0,1 B/PVA kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 0,2ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. İlk basamakta kütlede %7,2'lik azalma görülmektedir. DTG-DTA analizine göre 50,4 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve eğri pozitif yönlü olduğu için ısı alan endotermik olan bu kütle kaybının nedeni 0,2ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkol fiber yapıda bulunan su ve diğer buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. 0,1ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 53,2'den 50,4 ^{o}C'ye azaldığı görülmüştür. İkinci basamakta %74,2'lik kütle azalması görülmektedir. 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA bozunum miktarı 0,1ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA ile benzer olması fiberlerinin molekül yapı olarak birbirine benzer olduğunu ortaya koymuştur. 0,1ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde

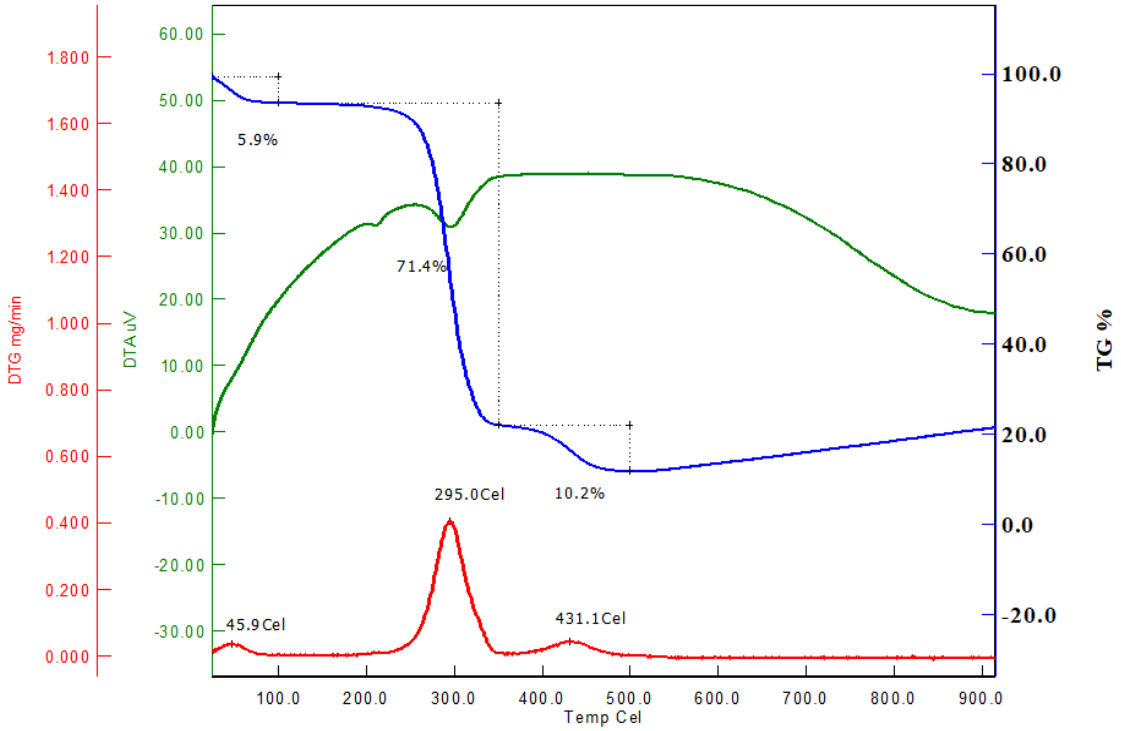
297,5 ^{o}C olan ikinci bozunum sıcaklığı 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 295 ^{o}C'ye kadar düşmüştür. Şekil 4.49'de yeşil eğri ile gösterilen DTA analizi 0,1ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde olduğu gibi ikinci basamağın gerçekleşmesi sırasında negatif etkili bir egzotermik bir reaksiyon olan yan zincirlerin oksidasyonu görülmüştür. Bu sonuca bakılarak fiber yapının ısıl dayanımının azaldığı ikinci basamakta %4,2 daha fazla kütle kaybı ve ikinci basamağın gerçekleştiği sıcaklık 10,7 ^{o}C düşmesinden anlaşılmıştır. Üçüncü basamakta kütlede %8,6'lık kütle kaybı 432 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. 0,1ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA ile karşılaştırıldığında 0,2 B/PVA kompozisyonundan üretilmiş fiberlerin ana polimer zincirlerinin bozunumu daha yüksek sıcaklıklara taşınmıştır. 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %10 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %17,5 olarak bulunmuştur. PVA oksidasyonundan geriye kalan kalıntı nano bor miktarı ve sıcaklık etkisi ile borik aside dönüşen kütlelerde artış görülmüştür.



Şekil 4.50 0,3wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Polivinil alkole ağırlıkça %0,3 nano bor eklenerek oluşturulan 0,3 B/PVA kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen 0,3ağ. %nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları Şekil 4.50'de verilmiştir. 0,3 B/PVA kodlu

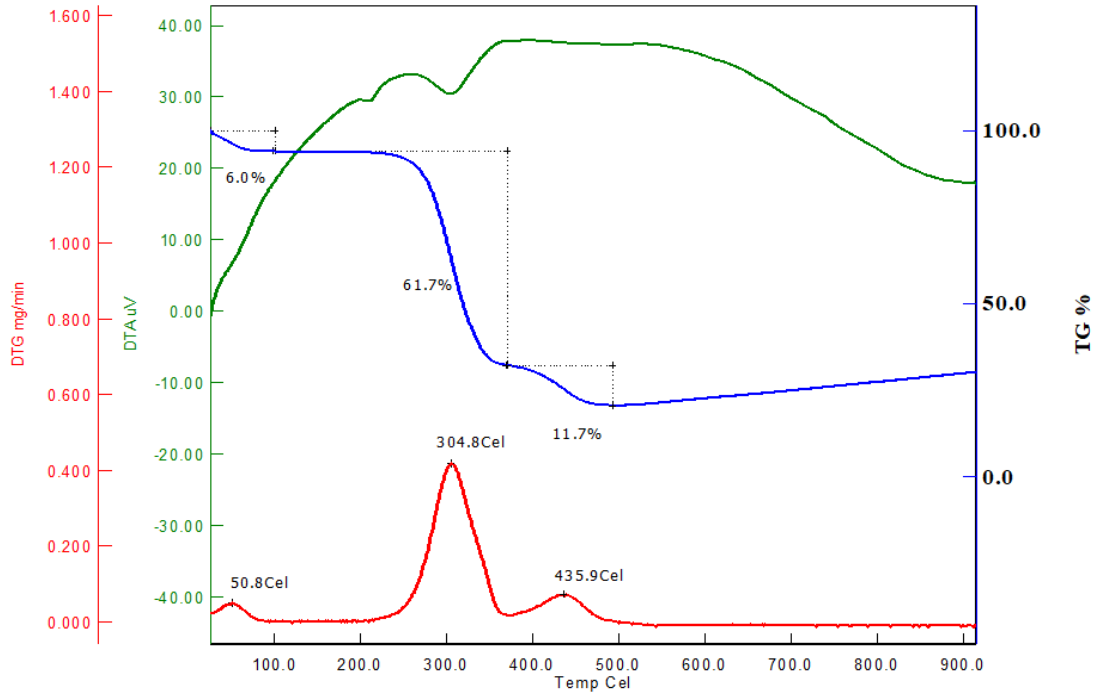
nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde 0,2 B/PVA kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 0,3ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. İlk basamakta kütlede %6,3'lük azalma görülmektedir. DTG-DTA analizine göre 50,1 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve eğri pozitif yönlü olduğu için ısı alan endotermik olan bu kütle kaybının nedeni 0,3ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkol fiber yapıda bulunan su ve diğer buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 50,4'den 50,1 ^{o}C'ye azaldığı görülmüştür. İkinci basamakta %68,3'lük kütle azalması görülmektedir. 0,3ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA bozunum miktarı 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA ile benzer olması fiberlerinin molekül yapı olarak birbirine benzer olduğunu ortaya koymuştur. 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 295 ^{o}C olan ikinci bozunum sıcaklığı 0,3ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 295,9 ^{o}C'ye kadar düşmüştür. Şekil 4.50'de yeşil eğri ile gösterilen DTA analizi 0,2ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde olduğu gibi ikinci basamağın gerçekleşmesi sırasında negatif etkili bir egzotermik bir reaksiyon olan yan zincirlerin oksidasyonu görülmüştür. Bu sonuca bakılarak fiber yapının ısıl dayanımının azaldığı ikinci basamakta saf PVA'ya göre %1,7 daha az kütle kaybı olması Şekil 4.18'de 0,3ağ. % nano bor takviyeli PVA fiberlerle saf PVA fiberlerin kalınlıkları benzer olması nedeniyle ısıl dayanımlarının benzer olduğu anlaşılmıştır. Üçüncü basamakta kütlede %9,5'lık kütle kaybı 431,8 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %15,9 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %21,49 olarak bulunmuştur. 0,2 B/PVA fiberlerine göre PVA oksidasyonundan geriye kalan kalıntı nano bor miktarı ve sıcaklık etkisi ile borik aside dönüşen kütlelerde artış görülmüştür.



Şekil 4.51 0,4wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Polivinil alkole ağırlıkça %0,4 nano bor eklenerek oluşturulan 0,4 B/PVA kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen 0,4ağ. %nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları Şekil 4.51'de verilmiştir. 0,4 B/PVA kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde 0,3 B/PVA kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 0,4ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. İlk basamakta kütlede %5,9'luk azalma görülmektedir. DTG-DTA analizine göre 45,9 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve eğri pozitif yönlü olduğu için ısı alan endotermik olan bu kütle kaybının nedeni 0,4ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkol fiber yapıda bulunan su ve diğer buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. 0,3ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 50,1'den 45,9 ^{o}C'ye azaldığı görülmüştür. İkinci basamakta %71,4'lük kütle azalması görülmektedir. 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA bozunum miktarı 0,3ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA ile benzer olması fiberlerinin molekül yapı olarak birbirine benzer olduğunu ortaya koymuştur. 0,3ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 295

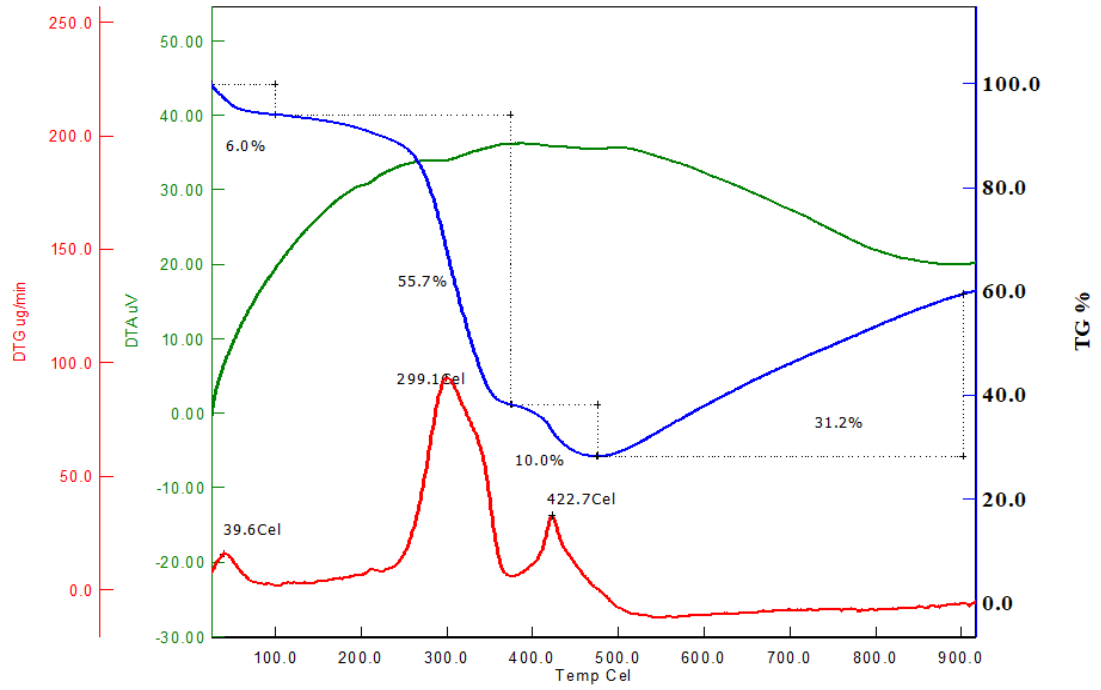
^{o}C olan ikinci bozunum sıcaklığı 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde değişmemiştir. Şekil 4.50'de yeşil eğri ile gösterilen DTA analizi 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde olduğu gibi ikinci basamağın gerçekleşmesi sırasında negatif etkili bir egzotermik bir reaksiyon olan yan zincirlerin oksidasyonu görülmüştür. Bu sonuca bakılarak fiber yapının ısıl dayanımının azaldığı ikinci basamakta saf PVA'ya göre %1,4 daha fazla kütle kaybı olması ısıl dayanımlarının benzer olduğu anlaşılmıştır. Üçüncü basamakta kütlede %10,2'lık kütle kaybı 431,1 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %12,5 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %21,49 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.52 0,5wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Polivinil alkole ağırlıkça %0,5 nano bor eklenerek oluşturulan 0,5 B/PVA kodlu kompozisyonunun polimerizasyonuyla elde edilen 0,5ağ. %nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl analiz sonuçları Şekil 4.52'de verilmiştir. 0,5 B/PVA kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde 0,4 B/PVA kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 0,5ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. İlk basamakta kütlede %6'lık azalma görülmektedir. DTG-DTA

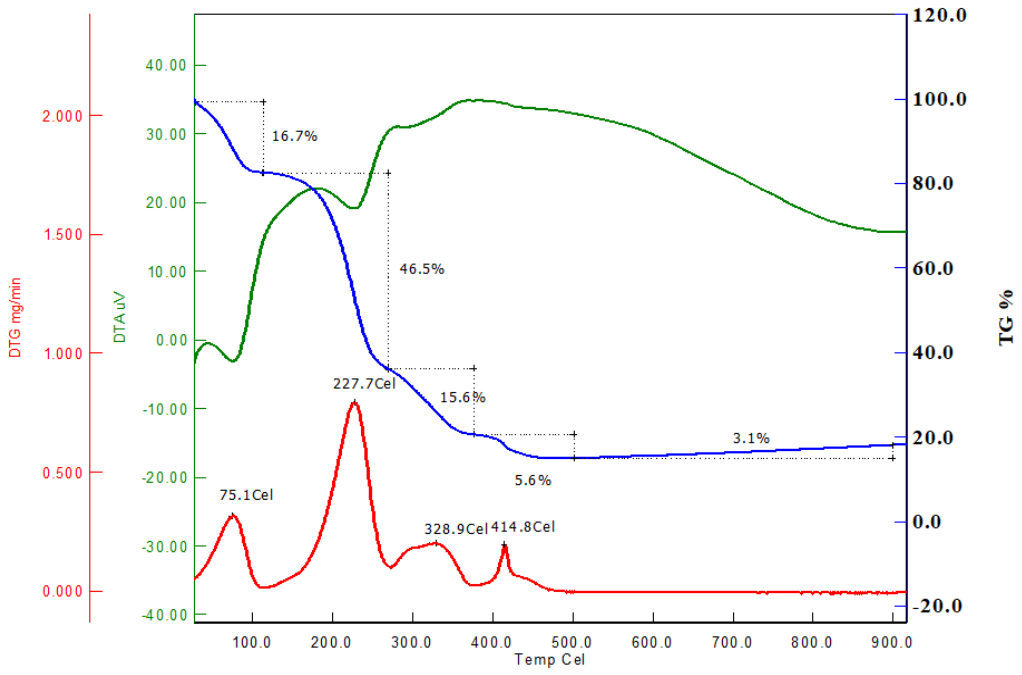
analizine göre 50,8 ^{0}C'de yoğun olarak gerçekleşen ve eğri pozitif yönlü olduğu için ısı alan endotermik olan bu kütle kaybının nedeni 0,5ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkol fiber yapıda bulunan su ve diğer buharlaşabilir çözücülerin uçarak uzaklaşmasıdır. 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA yapıda görülen kurutma reaksiyonuyla karşılaştırıldığında reaksiyon sıcaklığının 45,9'dan 50,8 ^{o}C'ye arttığı görülmüştür. Bu sonuca bakılarak çözücü ve su kalıntı miktarının daha fazla olduğu anlaşılmıştır. İkinci basamakta %61,7'lik kütle azalması görülmektedir. 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 295 ^{o}C olan ikinci bozunum sıcaklığı 0,4ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde 304,8 ^{o}C'ye artmıştır. Şekil 4.51'de yeşil eğri ile gösterilen DTA analizi 0,5ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA fiberde olduğu gibi ikinci basamağın gerçekleşmesi sırasında negatif etkili bir egzotermik bir reaksiyon olan yan zincirlerin oksidasyonu görülmüştür. Bu sonuca bakılarak fiber yapının ısıl dayanımının azaldığı ikinci basamakta saf PVA'ya göre %8,3 daha az kütle kaybı olması ısıl dayanımlarının arttığı anlaşılmıştır. Üçüncü basamakta kütlede %11,7'lık kütle kaybı 435,9 ^{0}C'deki pik ile gerçekleşmiştir. 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %20,6 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %30,2 olarak bulunmuştur. Bu değişimle birlikte 0,5 ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberde Şekil 4.21'de SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi nano borların PVA fiberlerin içinde ve üzerinde toplanmasının optimum değere çıktığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.53 1wt% Bor katkılı PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri

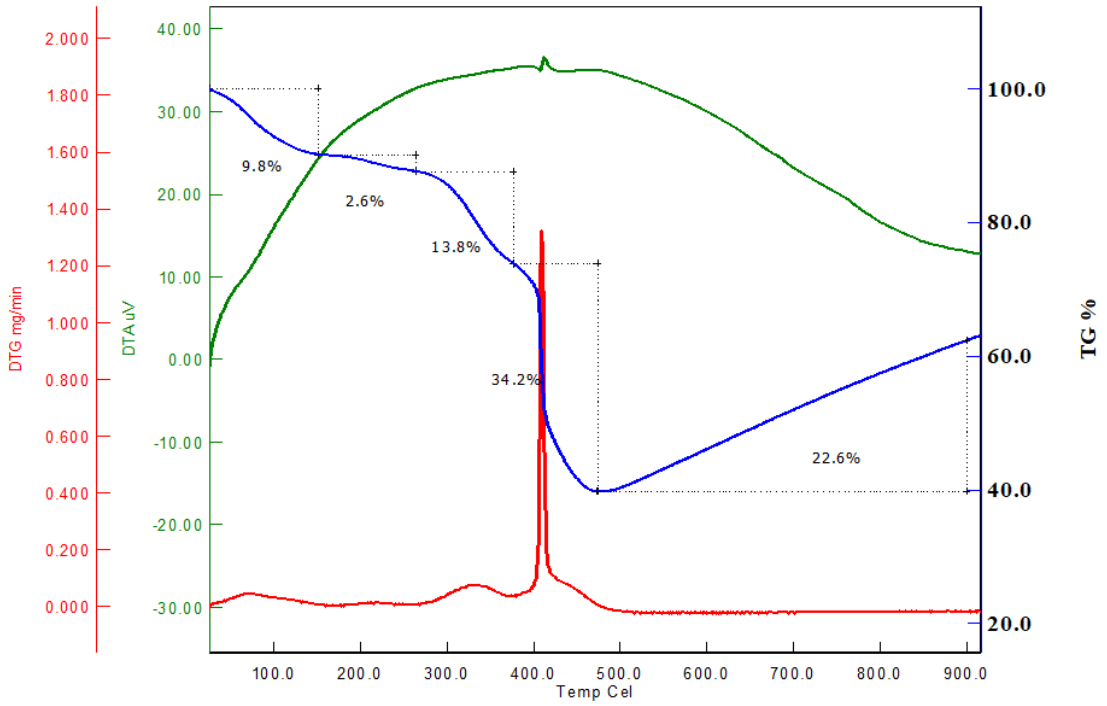
1ağ. % B/PVA kodlu kompozisyondan elde edilen nanofiberlerin ısıl dayanım analizi Şekil 4.53'te verilmiştir. Bor 1 kodlu nanofiber numunelerin mavi çizgi ile gösterilen TGA analizi incelendiğinde 0,5 B/PVA kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiber numuneye benzer şekilde 1ağ. %nano bor takviyeli polivinil alkolünde 4 basamaktan oluştuğu görülmektedir. Bor katkısı polimerik zincire katılmadığı için PVA nanofibere göre büyük değişimler olmaması çok normaldir. Fakat bor katkısı arttıkça yüksek sıcaklıkla gerçekleşen reaksiyon miktarı da artacaktır. İlk basamaktaki kütlece azalma 0,5ağ. % elementel nano bor takviyeli PVA ile birebir aynı olarak %6 bulunmuştur. Bu şekilde değişim olmaması SEM analizlerinde de görüldüğü gibi fiber yapılarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.53'teki kırmızı eğri ile gösterilen DTG analizinde ise ilk bölüme denk gelen 39,6 ^{0}C'de görülen pik su ve çözücülerin buharlaşarak uzaklaştığı sıcaklığı ortaya koymaktadır. Tüm bor katkılı kompozisyonlar içinde birinci basamağın gerçekleştiği en düşük sıcaklık 1ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberlerden çıkmaktadır. Kütle kaybının yaşandığı İkinci basamakta %55,7'lik 1 ağ. % nano bor takviyeli PVA'nın yan zincirlerinin bozulduğu en büyük kütle azalması görülmektedir. 0,1ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiber ile 1ağ. % nano bor

takviyeli nanofiberler ikinci basamaktaki kütlece azalma kıyaslandığında solüsyondaki elementel nano bor artışı fiberde görülen kütlece azalmayı düşürmektedir. Bu sonuçlara bakılarak solüsyona katılan bor miktarı arttıkça nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl dayanım dirençleri artmasıdır. Yan zincirlerin bozulması ile gerçekleşen bu kütle bozulması diğer muadillere göre çok daha azdır. DTG analizinde ise yüksek şiddetli bir pik 299,1 ^{0}C'de kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir. Ardından üçüncü basamağa bakıldığında kütlede %10'luk bir azalma DTG analizinde görülen 422,7 ^{0}C'deki ana zincirin bozulduğu pik ile sunulmuştur. Son olarak dördüncü basamak incelendiğinde 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %20,6 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %60,18 olarak bulunmuştur. 1ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberler PVA oksidasyonu sırasında artan fiber yapı miktarı %20,6'ya kadar artarken elementel nano borların sıcaklık etkisi ile borik aside dönüşerek kütleyi %60,18 çıkarması içerisindeki elementel bor miktarı ne kadar artarsa 500 ^{0}C'den sonra kütlece artış orada büyük oranda gerçekleştiği kanıtlanmış olmaktadır.



Şekil 4.54 Bor2 kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin TG/DTA analizleri

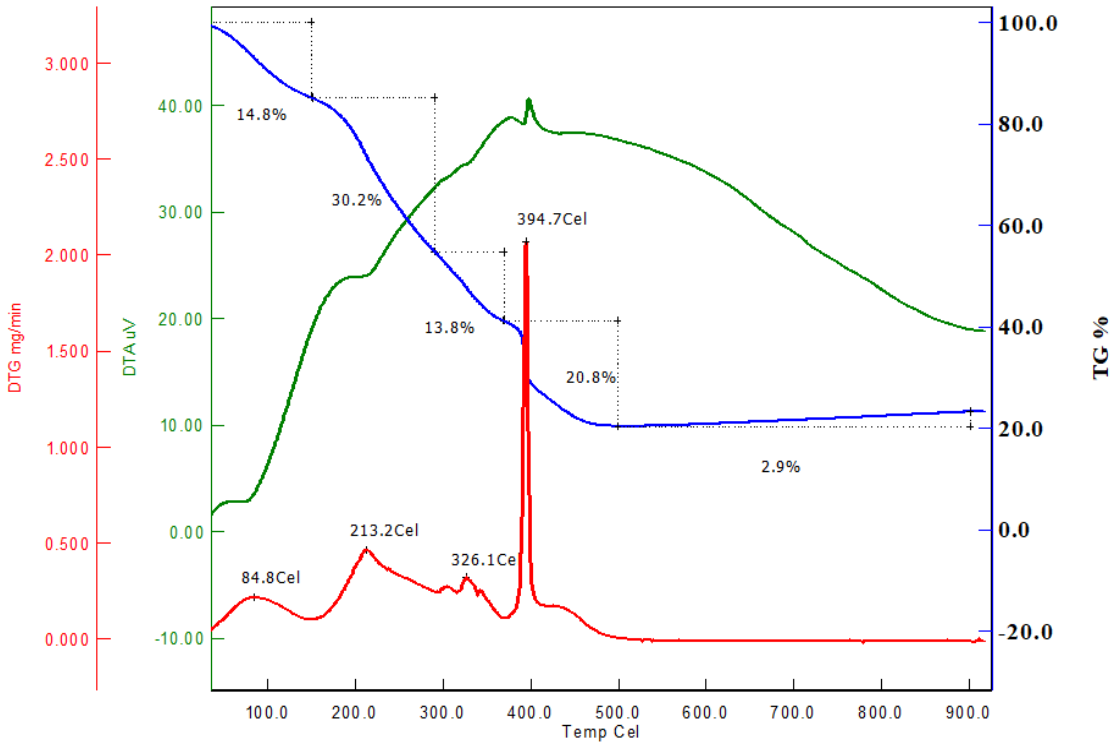
Şekil 4.54'te PVA, elementel nano bor ve gliserin karışımından oluşan Bor 2 kodlu kompozisyondan elektro eğirme ile elde edilen nano bor takviyeli polivinil alkol nanofiberlerin ısıl dayanım analizi verilmiştir. Sonuçlar orijinal nano bor kompozisyonu olan polivinil alkol + elementel nano bor kompozisyonuna gliserinin katkısının nanofiberlerin ısıl davranışını tamamen değiştirdiğini göstermektedir. Gliserinin ilavesiyle Şekil 4.54'teki mavi renkte gösterilen TGA eğrisi büyük bir değişime uğrayarak 5 basamaktan oluşmuştur. Veriler gliserinin polimerik zincire katıldığını ve buna bağlı olarak bozunum davranışının değiştirdiğini göstermiştir. İlk basamakta diğer tüm kompozisyonlarla kıyaslandığında kütlece en büyük değişim, %16,7'lik ağırlık kaybıyla 75,1 ^{o}C'de gerçekleşmiştir. Bu değişim borik asit-PVA fiberlerinde olduğu gibi gliserin ilavesi ile fiberlerin neme olan ilgisinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.54'teki yeşil renkte eğri ile gösterilen DTA analizi sonuçları ilk basamağın ısı veren (egzotermik) bir reaksiyon olduğunu 75,1 ^{0}C'de gözlenen negatif yönlü ve belirgin pik vasıtasıyla göstermektedir. Bor 1 kompozisyonuna göre kurutma basamağı olarak tanımlayabileceğimiz bu aşamanın gerçekleşme sıcaklığının daha yüksek derecelere itelendiği görülmektedir. İkinci basamakta ise %46,5'le analizdeki en büyük kütle kaybı görülmektedir. 227,7 ^{o}C'de gerçekleşen bu bozunum ile üçüncü basamakta olan 328,9 ^{o}C'de görünen %15,6'lık ağırlık kaybının Bor 2 kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin yapısının yan zincirlerin bozulması olduğu söylenebilir. DTA verilerinin çizildiği yeşil eğriden de görülebileceği gibi her iki reaksiyon da negatif yönlü pikler oluşturduğundan egzotermik (ısı veren) reaksiyonlardır ve oksitlenme reaksiyonları olduğu söylenebilir. Dördüncü basamakta yine kütlede %5,6'lık bir azalma ile görülen 414,8 ^{o}C'deki ve egzotermik bozunum nano bor takviyeli PVA yapının ana polimer zincir yapısının bozunumudur. Son olarak beşinci basamakta, 450- 900 ^{0}C sıcaklıkları arasında toplamda %3,1'lik kütle artışı görülmüştür. Isıl bozunum sonrasında %18,7'lik numune arta kalmaktadır.



Şekil 4.55 Bor1.1 kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin TG/DTA analizleri

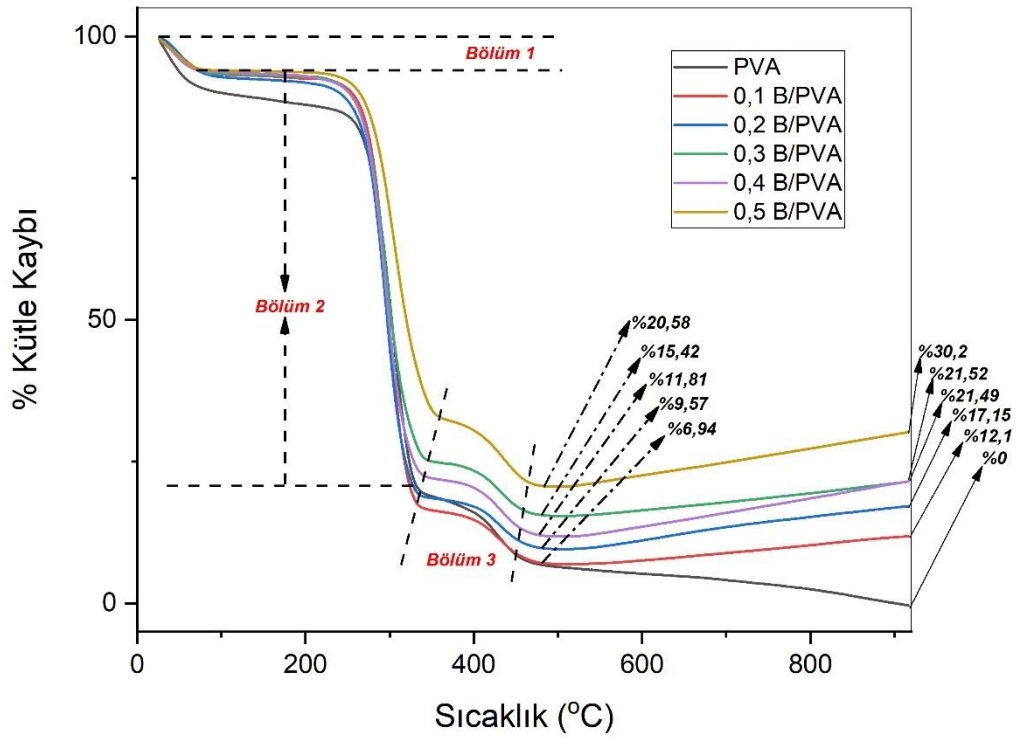
Şekil 4.55'te PVA, elementel nano bor ve borik asit karışımından oluşan Bor 1.1 kodlu kompozisyondan elektro eğirme ile elde edilen nano bor takviyeli polivinil borat nanofiberlerin ısıl dayanım analizi verilmiştir. Sonuçlar orijinal nano bor kompozisyonu olan polivinil alkol + elementel nano bor kompozisyonuna borik asit katkısının nanofiberlerin ısıl davranışını tamamen değiştirdiğini göstermektedir. Borik asit ilavesiyle Şekil 4.54'teki mavi renkte gösterilen TGA eğrisi büyük bir değişime uğrayarak gliserin katkılı nano bor takviyeli nanofiberlerde olduğu gibi 5 basamaktan oluşmuştur. Veriler borik asidin polimerik zincire katıldığını ve polivinil alkol molekül yapısının polivinil borat molekül yapısına dönüştüğünü ve buna bağlı olarak bozunum davranışının değiştirdiğini göstermiştir. İlk basamakta su ve çözücülerin buharlaşarak uzaklaştığı %9,8'lik ağırlık kaybıyla 71 ^{o}C'de gerçekleşmiştir. Şekil 4.54'teki yeşil renkte eğri ile gösterilen DTA analizi sonuçları ilk basamağın ısı alan (endotermik) bir reaksiyon olduğunu 71 ^{0}C'de gözlenen pozitif yönlü ve belirgin grafikteki yükseliş vasıtasıyla göstermektedir. İkinci basamakta ise %2,6 ve 13,8'lik iki aşamalı kütle kaybı görülmektedir. 200-300 ^{o}C aralığında gerçekleşen bu bozunum ile üçüncü basamakta olan 400 ^{o}C'de görünen ani bir %34,2'lik ağırlık kaybının polivinil borat nanofiberlerin yapısının ana ve yan

zincirlerin bozulması olduğu söylenebilir. Dördüncü basamakta yine kütlede %5,6'lık bir azalma ile görülen 414,8 °C'deki ve egzotermik bozunum nano bor takviyeli PVA yapının ana polimer zincir yapısının bozunumudur. Son olarak 500 °C'den sonra kalan %39,6'lık kütle fiberdeki bor içeriğinin artması ile bor oksit çekirdeklenme reaksiyonları ile 900 °C'de %62,2 olmuştur.



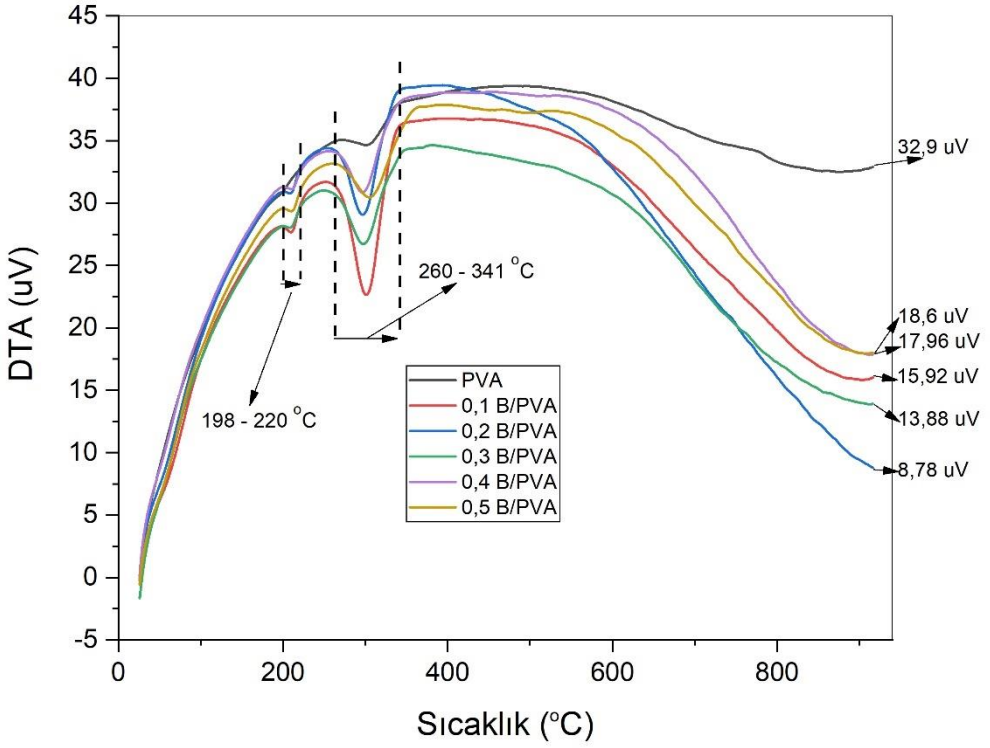
Şekil 4.56 Bor2.1 kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin TG/DTA analizleri

Borik asit ve gliserinin beraber eklendiği elementel bor katkılı PVA nanofiberlerin ısıl dayanım analizi Şekil 4.56'da verilmiştir. Borik asit katkılı Bor 1.1'de olduğu yine analiz 5 bölümden oluşurken yan zincirlerin ve ana zincirlerin kütle kaybı aynı bölüm içinde DTG analizinde 394,7 °C'de gösterilen çok ani bir kütle ile işaret edilen pik ile ayrılarak gerçekleşmektedir. İlk bölümdeki %14,8'lik kütle kaybı gliserin katkılı Bor 2'ye göre daha az olsa da yine de diğer muadillerine göre yüksektir. İkinci bölümde %30,2, üçüncü bölümde %13,8 ve dördüncü bölümde ise %20,8 olarak kütle kaybı yaşanmıştır. Beşinci bölüme bakıldığında yapıda %20,4'lük kütle kalırken 900 °C'nin sonunda bu kütle %23,3 olarak artmaktadır.



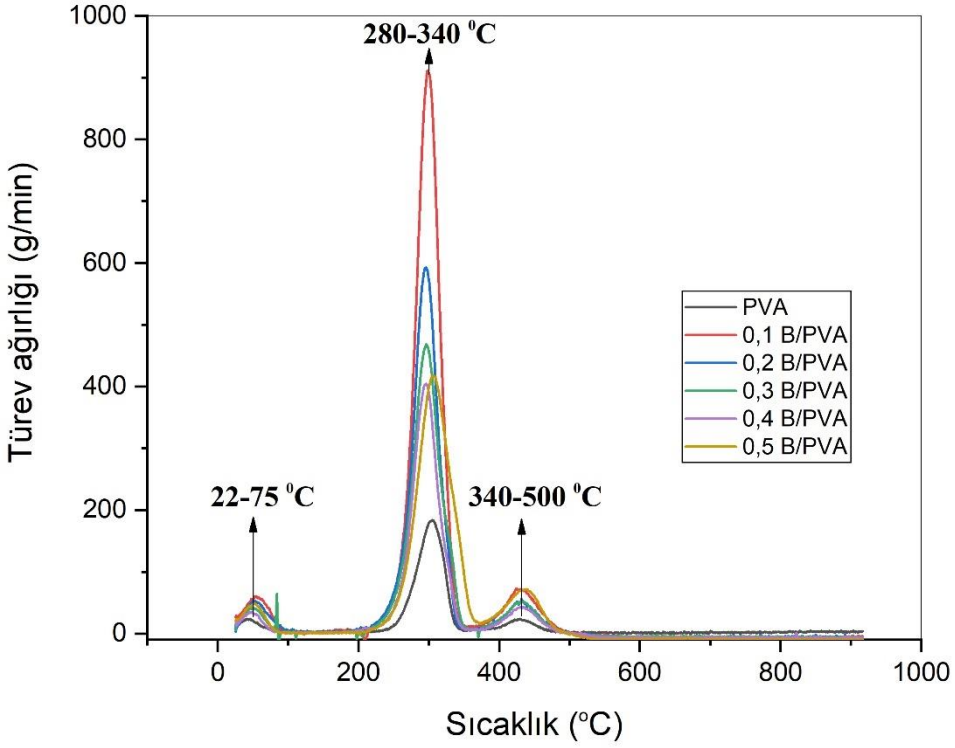
Şekil 4.57 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve Saf PVA nanofiberlerin TGA analizleri

PVA nanofiber ile karşılaştırmalı olarak 0,1'den 0,5wt%' e kadar elementel bor katkılandırılan PVA nanofiberlerin TGA analizi verilmiştir. PVA, 900 ^{0}C'ye kadar analiz sonucunda tüm kütlesini kaybederken bor katkılı PVA nanofiberler ise 500 ^{0}C'de sırasıyla %6,94 – 9,57 – 11,81 – 15,42 – 20,58 oranında kütleleri kalmıştır. Sıcaklık 500 ^{0}C'den 900 ^{0}C'ye çıkarıldığında bor katkılı PVA nanofiberlerin kütleleri sırasıyla %12,1 – 17,15 – 21,49 – 21,52 – 30,2 seviyelerine kadar artmıştır. Tüm analiz eğrileri PVA nanofiber ile benzer olarak 4 bölümden oluşurken elementel bor artışı TGA analizinin eğrisini bozmamıştır.



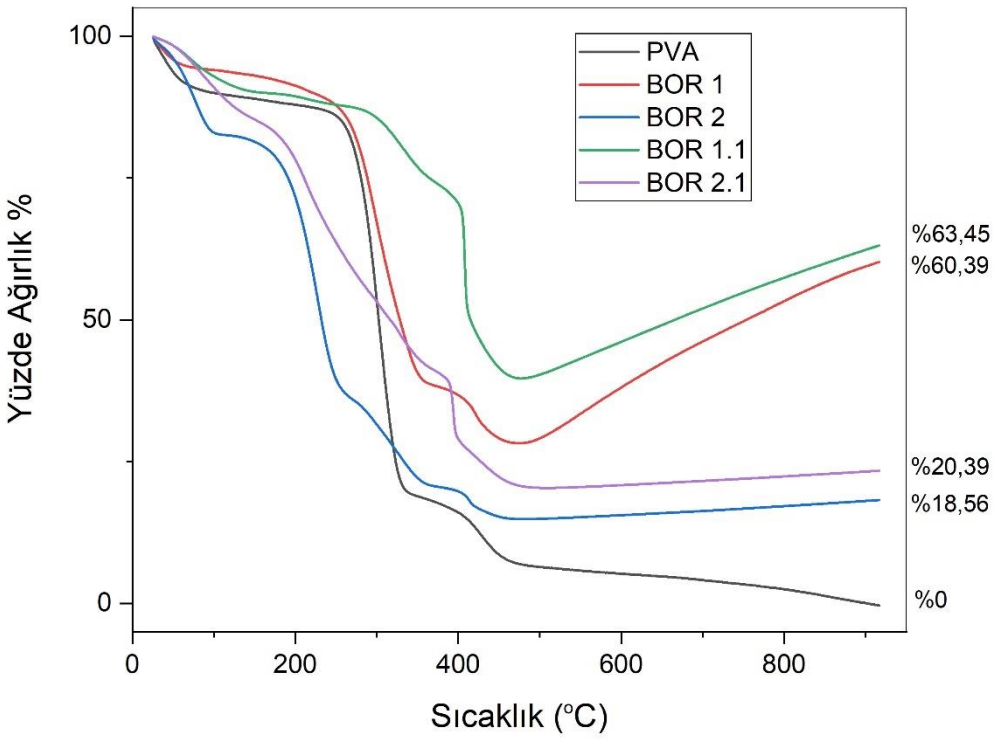
Şekil 4.58 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA ve Saf PVA nanofiberlerin DTA analizleri

PVA nanofiber ve Bor katkılı PVA nanofiberlerin karşılaştırmalı DTA analizi incelendiğinde 2 iki önemli kıvrılma göze çarpmaktadır. TGA analizindeki ikinci ve üçüncü bölümdeki ani kütle kayıpları nedeniyle oluşan bu kıvrımlar fiberdeki bozulma sırasında ani enerji değişimlerini vermektedir. İkinci bölümdeki değişim üçüncü bölümdeki değişime göre çok daha az olmasının nedeni üçüncü bölümde bozulan ana zincirin daha büyük bir ısı açığa çıkarması ile açıklanabilir. Bor katkısı ile üretilen PVA nanofiberler kendi aralarında karşılaştırıldıkların da ise bor katkısı arttıkça bu piklerin şiddetinin azalmaya başladığı da gözlemlenmektedir. Bu değişimlere ek olarak PVA nanofiberin 500 ^{0}C'den sonra DTA eğrisi incelendiğinde az bir düşüş olsa da grafiğin yataya bağladığı fakat bor katkılı PVA nanofiberler incelendiğinde ise çok büyük düşüşlerin yaşanması tamamen çekirdeklenme olduğuna işarettir.



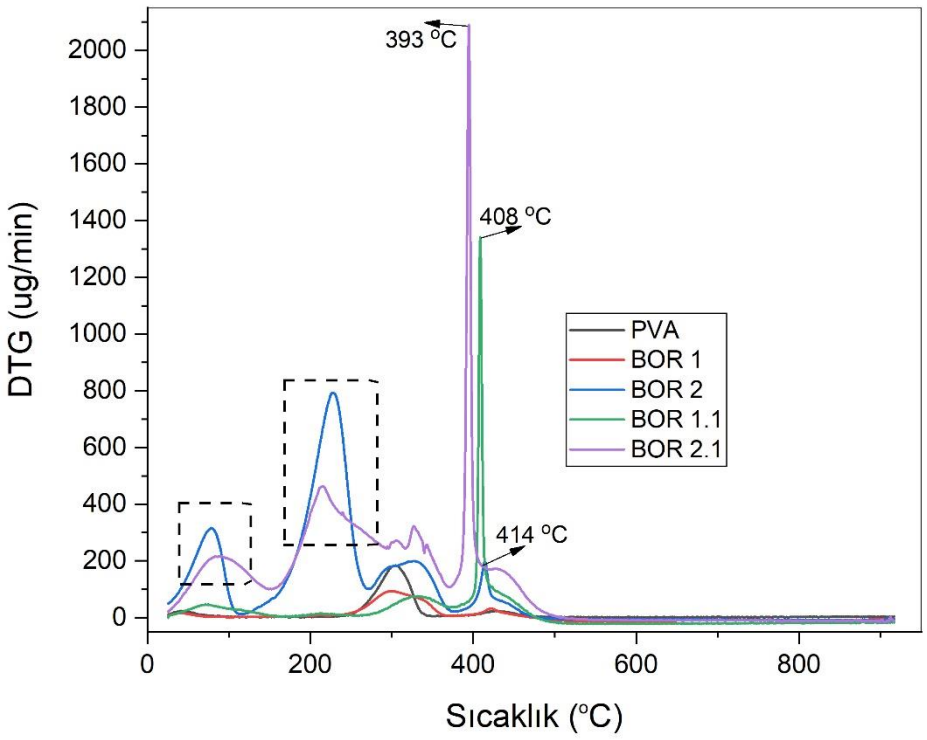
Şekil 4.59 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA VE Saf PVA nanofiberlerin DTG analizleri

PVA nanofiber ve Bor katkılı PVA nanofiberlerin karşılaştırmalı DTG analizi incelendiğinde 3 önemli pik göze çarpmaktadır. Birinci pik TGA analizinde nem ve safsızlıkların uzaklaştırıldığı birinci bölümü, ikinci pik ise yan zincirlerin bozulduğu ikinci bölümü ve üçüncü pik ise ana zincirin bozulduğu üçüncü bölümü vermektedir. İkinci diğer piklere daha büyük bir kütle kaybının yaşandığı bir yeri verdiği için daha yüksek bir pik olarak oluşmuştur. Tüm bor katkılı PVA nanofiberler, saf PVA nanofiberle kıyaslandığında daha büyük pikler sunarken en büyük pikleri 0,1wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen fiberlerin DTG analizinde bulunmuştur.



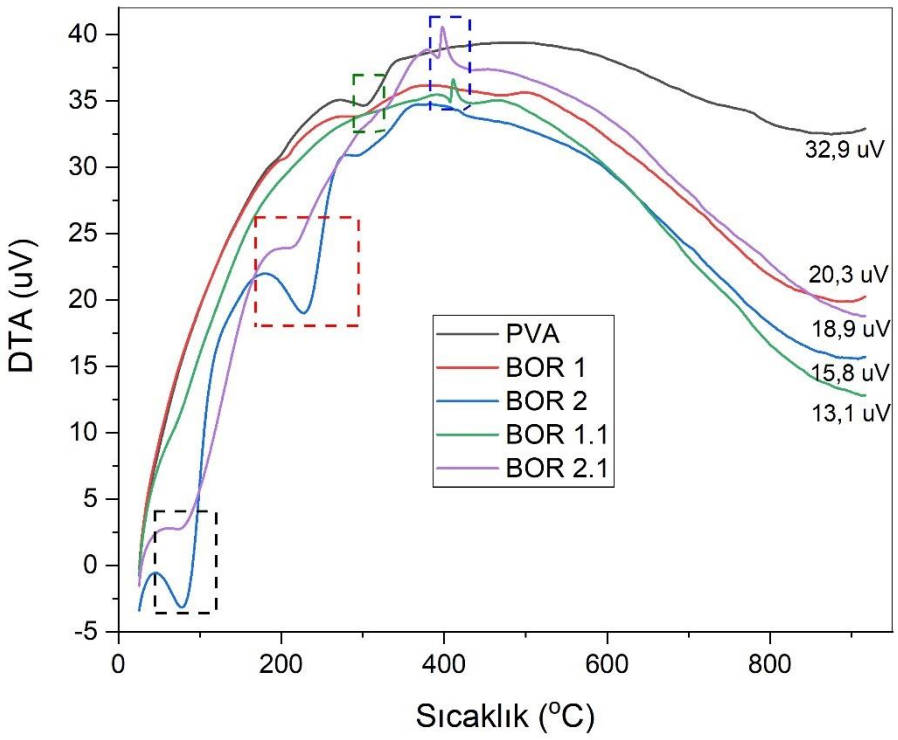
Şekil 4.60 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı TGA analizleri

Bor katkısının arttırılması sonucu üretilen nanofiberlerin TG/DTA analizleri incelendikten sonra wt%1 bor katkılı PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların TGA analizine etkileri verilmiştir. Bor 1 ve PVA nanofiber TGA analizi 4 bölümden gerçekleşirken Bor 2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 kompozisyonlarından üretilen nanofiberler 5 bölümden gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar göstermiştir ki gliserin veya borik asit katkısı TGA analizini tamamen değiştirmektedir. Daha önce söylendiği gibi PVA analiz sonucu tamamen tükenirken Bor 1'in %60,18'i, Bor 2'nin %18,7'si, Bor 1.1'in %62,2'si ve Bor 2.1'in %23,3'ü geriye kalmaktadır. 500 0C'den sonra Bor 2 ve Bor 2.1 kütlece çok az artış görürken Bor 1 ve Bor 1.1 kütlece çok büyük artışlara maruz kalmıştır. Bor 1.1'in en büyük kütle artışını gerçekleştirmesi nedeniyle bor oranı arttıkça kalan kütle oranı da aynı oranda artacaktır sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 4.61 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTG analizleri

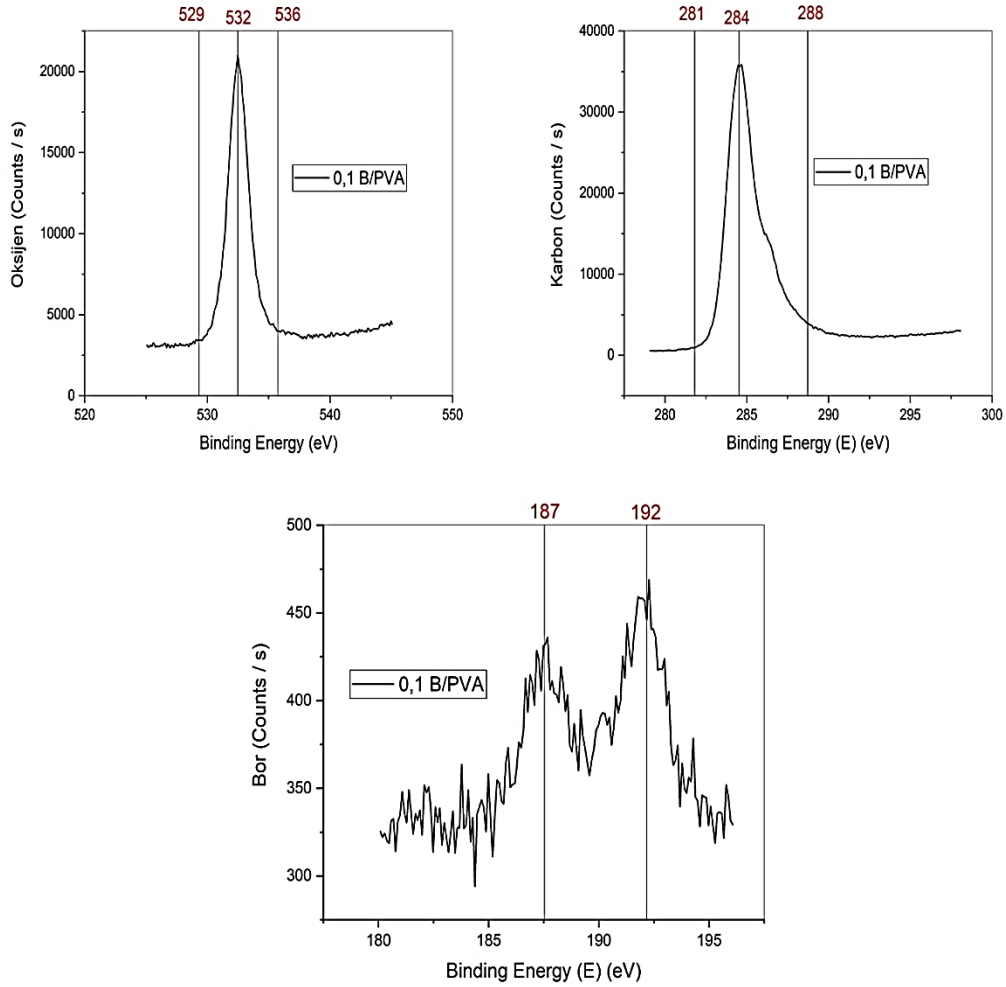
1wt% bor takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların DTG analizine etkileri verilmiştir. DTG analizinde iki önemli nokta dikkat çekmektedir. İlk olarak gliserin katkısı ile normalde büyük enerji ve kütle değişimleri görülmeyen TGA analizindeki birinci ve ikinci bölüm arasında birden fazla değişiklik piklerinin oluşması, ikincisi ise borik asit eklenen numuneler de yan zincirler ile ana zincirlerin ayrı ayrı bölümlere bölünemeden bir bölüm de ikisinin birden bozulmasıdır. Bor 2.1'in bozunuma piki Bor 1.1'den daha büyüktür.



Şekil 4.62 PVA, Bor1, Bor2, Bor1.1 ve Bor2.1 solüsyonlarından üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTA analizleri

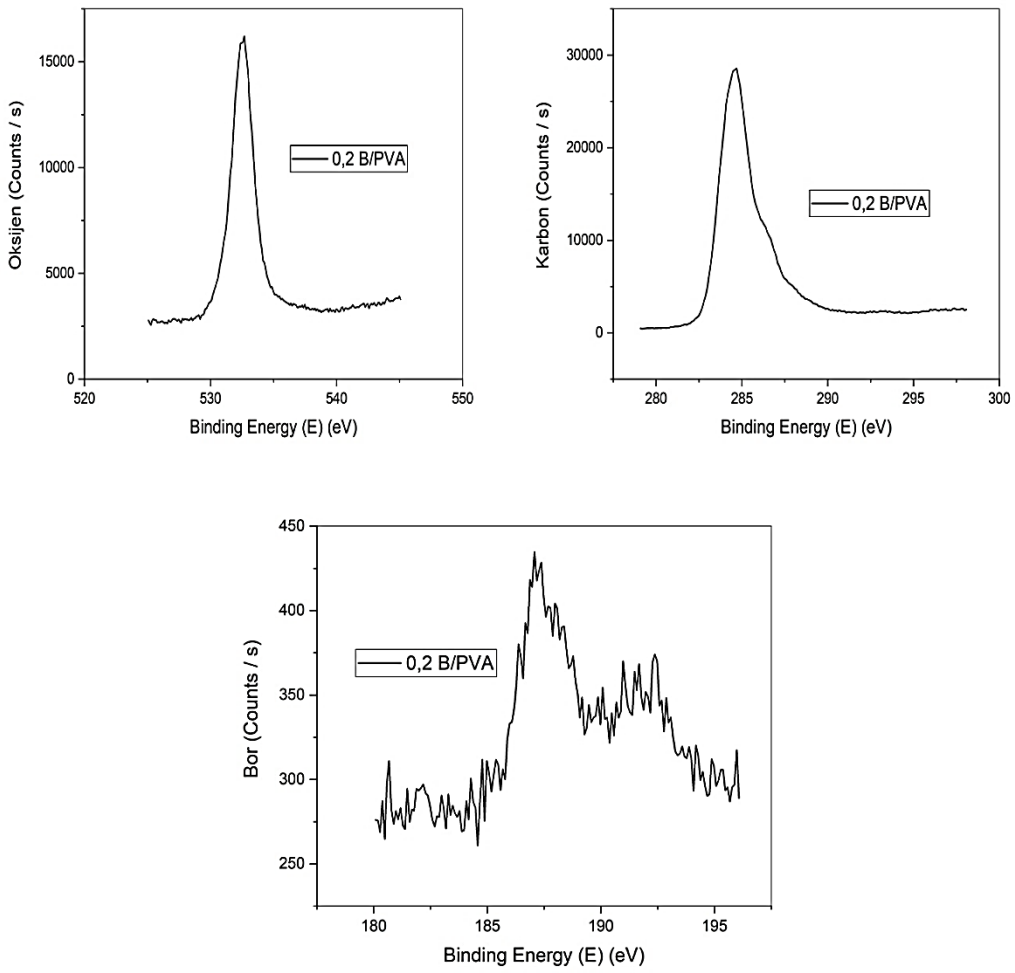
1wt% bor katkılı PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların DTA analizine etkileri verilmiştir. DTG analizine benzer olarak gliserin katkısı eğrinin doğrusallığını bozarken, borik asit katkısı ise 400 ^{0}C civarında bir kıvrılmanın belirginleşmesini sağlamaktadır. PVA nanofiberdeki DTA eğrisindeki azalma sabit bir düzleme girerken bor katkılı PVA nanofiberler de ise çekirdeklenme etkisi ile azalma oranları çok daha fazladır. En büyük azalmayı en yüksek bor oranına sahip olan Bor 1.1'in sahip olması bile bor oksit oluşma mekanizmasını kanıtlar niteliktedir.

4.3.3 Elemental Bor katkılı PVA Nanofiberlerin XPS analizleri;



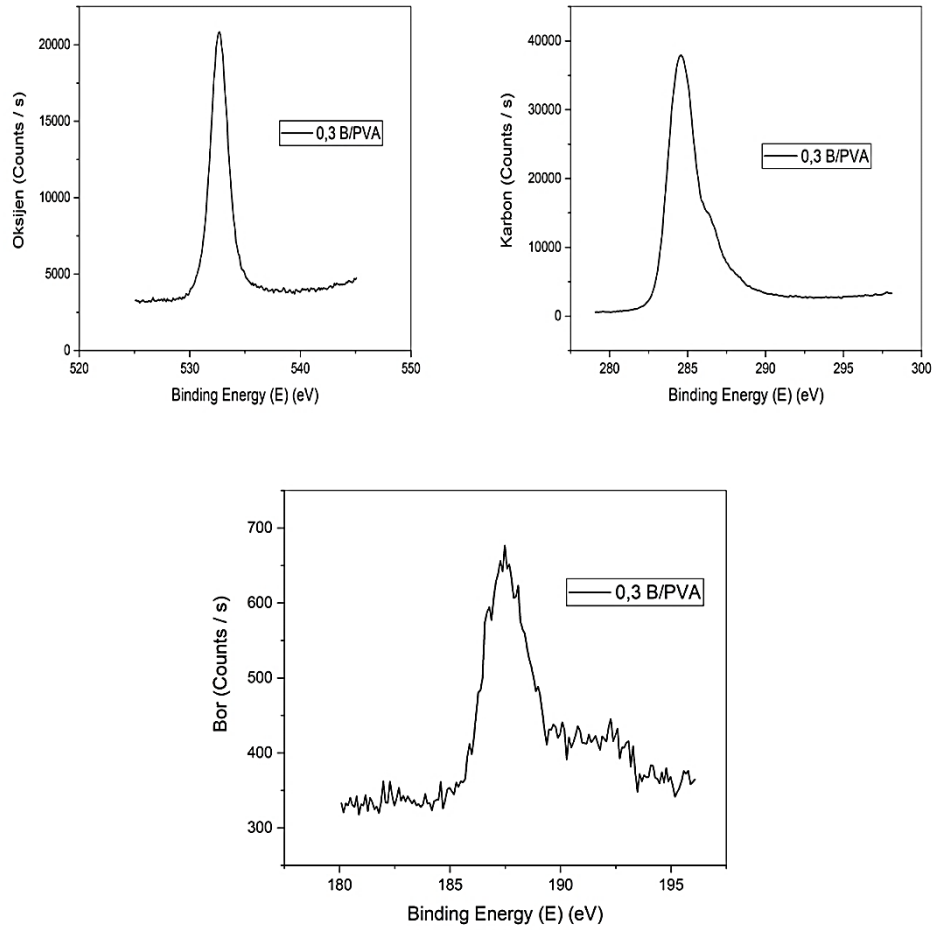
Şekil 4.63 0,1wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.63'te 0,1wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 20.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 40.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV 430 counts/s değerinde Elementel Bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 460 counts/s bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. Pik değerlerinin 450 birim üzerine çıkmaması az miktarda bor katılmasından kaynaklanmıştır. Daha yüksek katkı oranlarında pikin artması beklenmektedir.



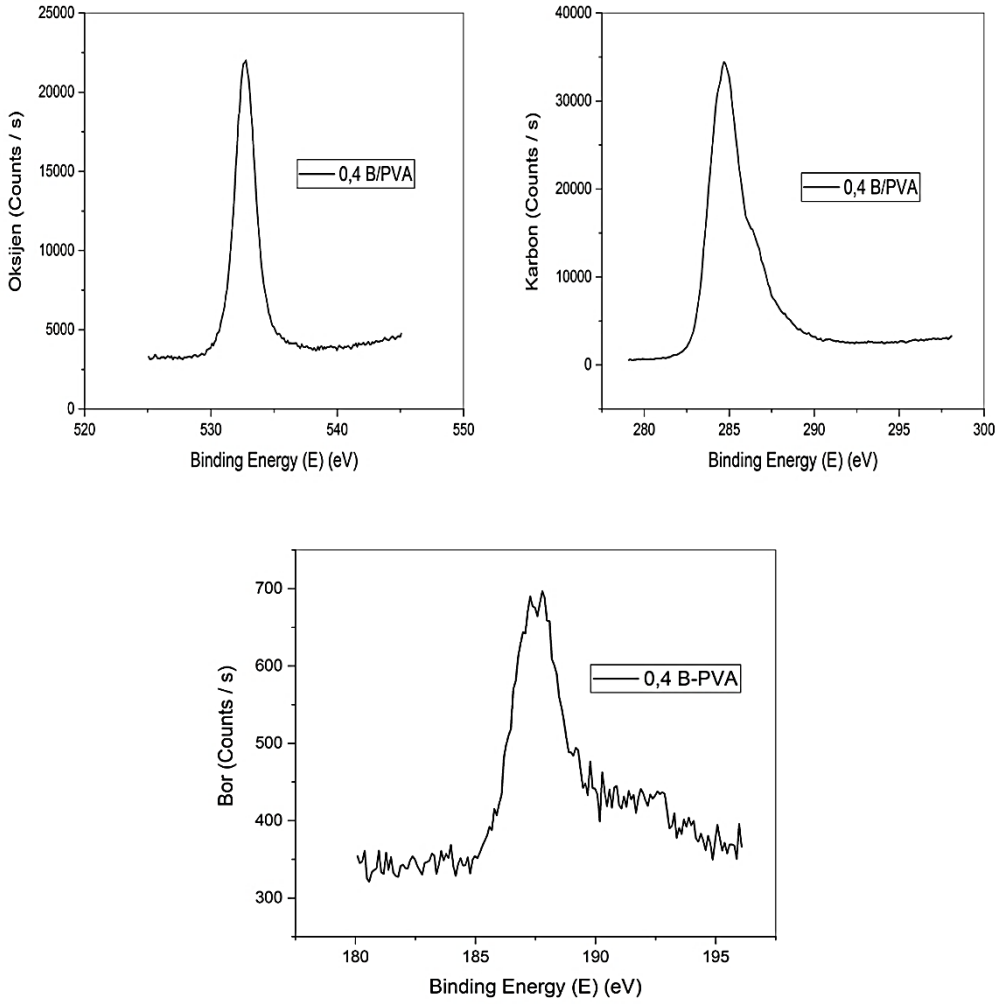
Şekil 4.64 0,2wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.64'te 0,2wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 15.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 30.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV değerinde Elementel Bor piki 470 counts/s değerinde ve 192 Ev'de ise B-O piki 360 counts/s değerinde bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. 0,2wt%'de elementel bor piki 0,1'e göre çok daha fazla çıkmıştır. Çok büyük değişim olmaması 0,1 ve 0,2wt% arasındaki viskozite ve yoğunlukta olduğu gibi 0,2wt% değerlerinde bor katılımının sınırlı kalmasından kaynaklanmaktadır.



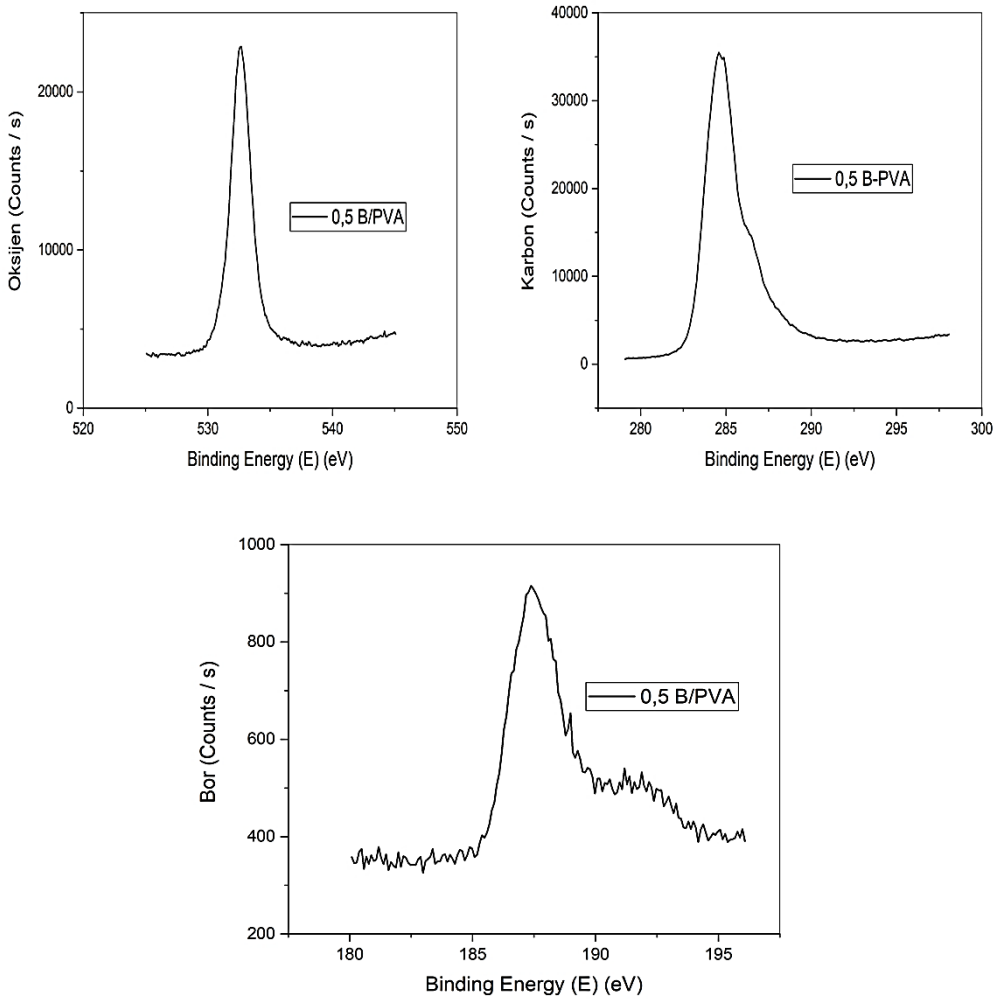
Şekil 4.65 0,3wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.65'te 0,3wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 20.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 40.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV değerinde Elementel Bor piki 665 counts/s değerinde ve 192 eV'de ise B-O piki 420 counts/s değerinde bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. 0,3wt%'te muadillerine göre elementel bor oranı artarken B-O piki azalma eğilimindedir. Değerlerin 650'nin üstüne çıkması solüsyondaki artışın fibere yansıdığını göstermiştir.



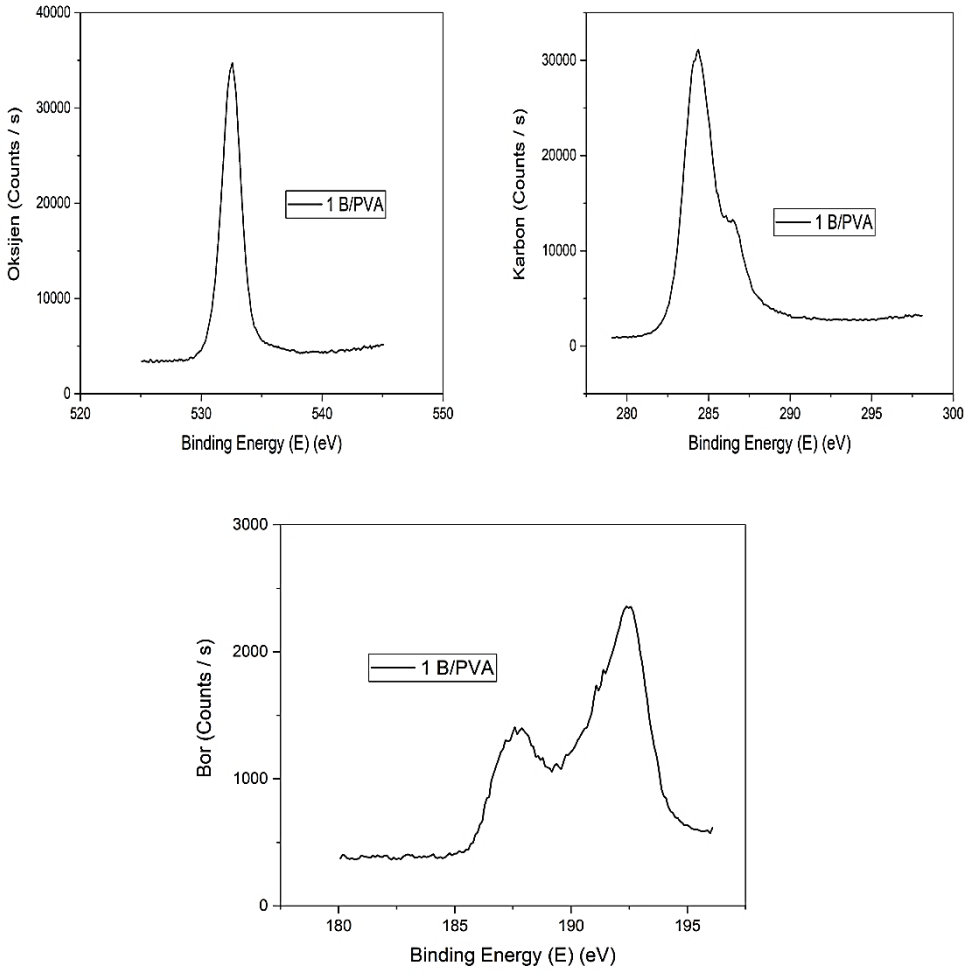
Şekil 4.66 0,4wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.66'te 0,4wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 25.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 35.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV 700 counts/s değerinde Elementel Bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 450 counts/s bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. Elementel bor katkısı arttıkça elementel bor piki de aynı şekilde artarken B-O piki sabit kalması elementel bor miktarı artsa bile sadece belirli miktarda reaksiyona giren bor olduğunu kanıtlıyor.



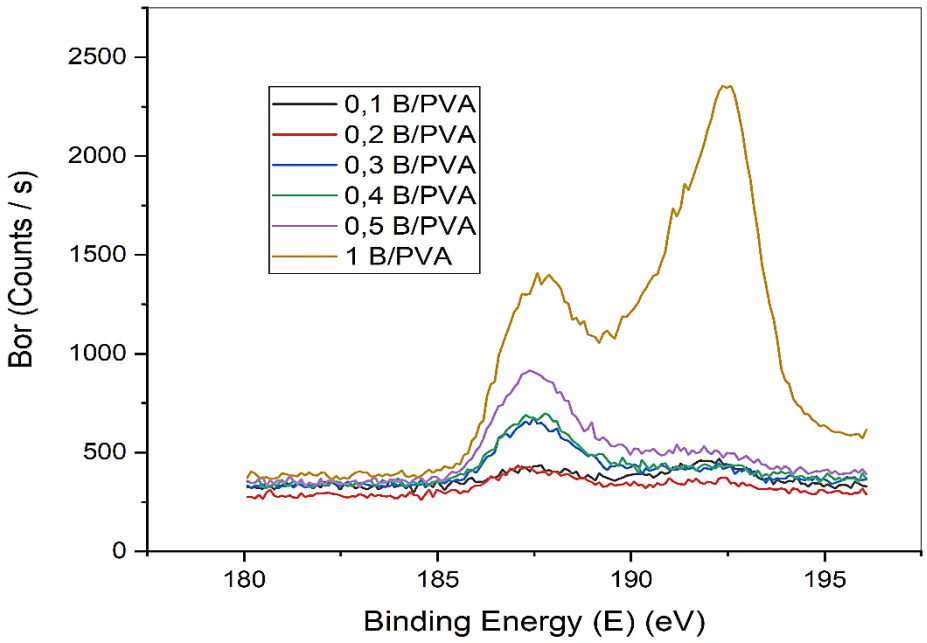
Şekil 4.67 0,5wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.67' de 0,5wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 25.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 35.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV 920 counts/s değerinde Elementel Bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 460 counts/s bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. Böylelikle elementel bor katkısı arttıkça fiber içine giren bor miktarının aynı oranda da arttığı kanıtlanmaktadır. Bor oksijen bağının değerinin 1000 sayımlarına ulaşması artık morfolojilerde görülen fiber yüzeyinde bor partiküllerinden oluşan kaplama olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.68 1wt% B/PVA XPS analizi (Oksijen, Karbon, Bor)

Şekil 4.68'de 1wt% B/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 35.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 30.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. Diğer xps analizlerine göre ilk defa karbon oranı oksijen oranını geçmiştir. 187 eV 1500 counts/s değerinde Elementel Bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 2400 counts/s bor partiküllerinin fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır. Elementel bor katkısı arttırılmaya devam edilirse reaksiyon giren bor sayısı reaksiyona girmeyen bor sayısından daha fazla olmaya başlamaktadır.



Şekil 4.69 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5wt% B/PVA VE Saf PVA nanofiberlerin XPS analizleri

Karşılaştırmalı olarak ağ. %0,1'den 1'e kadar bor katkılı PVA nanofiberler incelendiğinde bor katkısı arttıkça bor pikinin de büyümeye başladığı görülmektedir. Ağırlıkça ağ. %0,5 bor katkısına kadar bor – oksijen bağı belirli bir değerin üstüne çıkmazken wt%1 bor katkılı PVA nanofiberler de bor-oksijen pikinin elementel bor pikinin üstüne çıktığı bulundu. Bu değişimden ortaya çıkacak en önemli bor parçacık oranı arttırıldıkça polimerik zincire katılan bor sayısı da aynı şekilde artış göstermektedir. Hatta reaksiyona giren bor parçacıkları reaksiyona girmeyen bor parçacıklarından daha büyük bir paya sahip olmaya başlamaktadır. Bor partikülleri düşük eklendiğinde bor ve oksijen bağı yaparken solüsyonun bağ limiti dolduğunda doygunluğa ulaşınca artık partiküllerin yüzeyde kaplama gibi davrandığını bize göstermiştir.

5
BAŞLANGIÇ KOMPOZİSYONU VE ÜRETİM KOŞULLARININ BOR KARBÜR TAKVİYELİ PVA NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

5.1 Elektro Eğirme Yöntemi ile Ticari Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretilmesi ve Karakterizasyon Sonuçları

Ticari ürünlerde kullanılan bor karbür ile elektro eğirme yöntemi fiber oluşturma fikri daha önce çalışılmamıştır. Ticari bor karbür'ün yüksek saflıkta olmadığı, içinde sadece bor karbür fazının yanı sıra artık faz olarak farklı bor oksit ve grafit bulunduğu bilinmektedir. Bu nedenle ticari bor karbür tozun fiber yapıya dönüşümü saf bor karbür'e göre çok daha zor olacaktır. Ticari bor karbür yapısının karmaşıklığının fiber yapı üstüne etkisinin anlaşılması için grubumuzun ürettiği saf mikro/nano bor karbür partikülleri kullanarak karşılaştırma sistemi kurulmuştur. Birkaç mikro metreden 40 mikro metreye kadar boyutlara sahip bor karbür partikülleri kullanarak fiber oluşturmak pek olası bir işlem değildir. Fakat iyileştirme yöntemleri kullanılarak fiber üretilmeye çalışılmıştır.

Elektro eğirme ile nanofiber üretiminde kilit nokta elektro eğirme ve solüsyon parametrelerinin ideal aralıklarda bulunmasıdır. Bir diğer önemli nokta ise takviye partiküllünün boyutu ve şekillerdir. Ticari bor karbürlerin yüksek boyutları nedeniyle üretilecek 1-5 mikro metre arası fiber yapıların içinde bor karbür partiküllerin bulunması düşük bir ihtimaldir. Bunun yerine tasarımı fiber yapı içinde değil oluşan fiberlerin arasına sıkışmış bor karbür partiküller olarak düşünülmelidir. Ancak 1 mikro metreden daha küçük ticari bor karbür partiküllerinin fiber içine katıldığı anlaşılmıştır. Ticari bor karbür yapısındaki bor oksit ve grafit içeriği nedeniyle elektro eğirme ile fiber oluşumu sırasında solüsyondan fibere dönüşürken bor oksit ve grafitin PVA ile reaksiyon vermesi ihtimal dahilindedir.

Tablo 5.1 Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ve solüsyon parametreleri

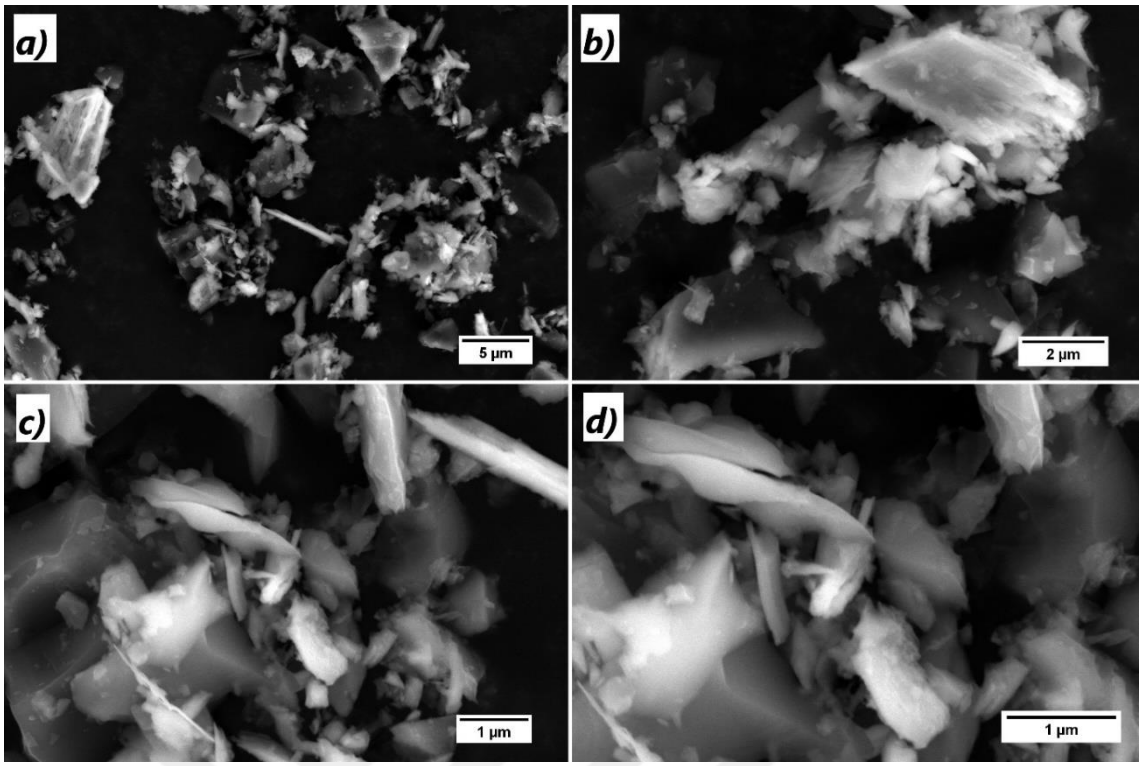
Kod	Kompozisyon	Ağırlıkça kompozisyon (ağ. %)	Uygulanan Voltaj (kV)	Besleme Hızı (ml/dk)	Yoğunluk (d)g/ml
B_4C(T) 1	Saf Su + Etanol + PVA + B_4C(T)	PVA=5 B_4C(T)=1	15	0,02	1,069
B_4C(T) 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + B_4C(T)	PVA=5 H_3BO_3=1.25 B_4C(T)=1	15	0,02	0,984
B_4C(T) 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + B_4C(T)	PVA=5 Gliserin=1.25 B_4C(T)=1	15	0,02	1,082
B_4C(T) 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + B_4C(T)	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=1.25 B_4C(T)=1	15	0,02	1,139

Bor karbür takviyeli PVA fiberler, 5ağ. % PVA, 1ağ. % Bor karbür karışımı ile saf su içerisinde hazırlanan solüsyon elde edildikten sonra elektro eğirme yöntemi ile fiber dönüştürülmüştür. Elementel bor takviyeli PVA nanofiberlerle partikül etkisini anlayabilmek için elektro eğirme parametreleri sabit tutularak uygulanan voltaj 15 kV seçilirken besleme hızı 0,02 ml/dk olarak ayarlanmıştır. (Tablo 5.1) Yüksek uygulama voltajlarında PVA ve bor karbür solüsyonu Taylor konisi oluşturamadan direk olarak hedefte toplanmıştır. Eğer tam tersi şekilde voltajı daha düşük yapılırsa solüsyon hedefe ulaşamadan zemine dökülmüştür. Uygulanan voltaj solüsyonu taşıyacak kadar güce sahip olamamıştır. Optimum solüsyon ve elektro eğirme parametrelerinde bir mikrometreden daha kalın fiberlere sahip matlar oluşmuştur.

Tablo 5.2 Ticari bor karbür ve nano bor karbür katkılı PVA solüsyonlarının viskozite değerleri

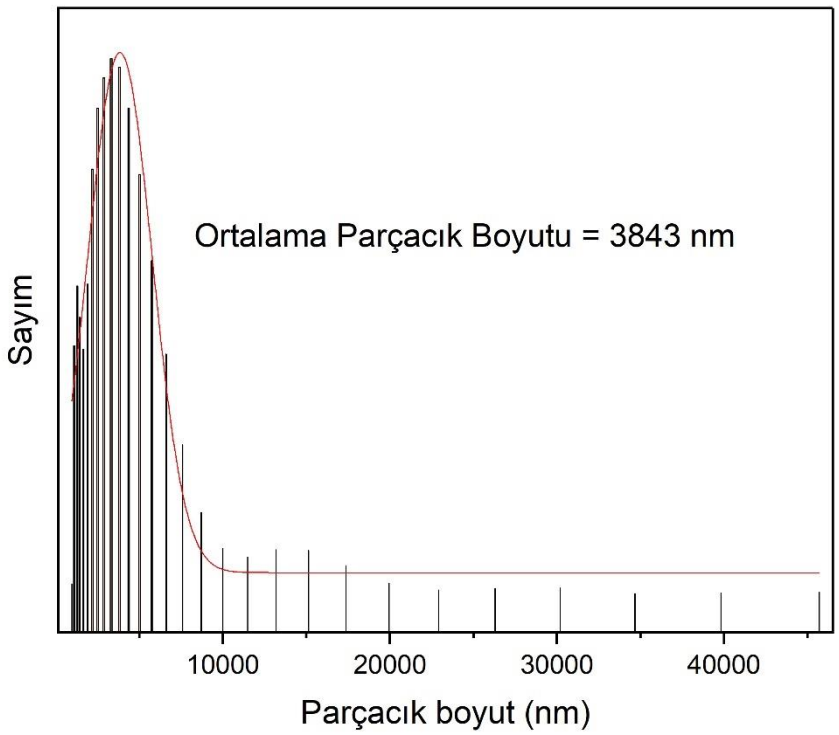
Kod	Viskozite (Poise)
B_4C(T) 1	1.8356
B_4C(T) 1.1	2.3467
B_4C(T) 2	1,9447
B_4C(T) 2.1	2,8914
B_4C(N) 1	2,0157
B_4C(N) 1.1	2,4132
B_4C(N) 2	2,1207
B_4C(N) 2.1	2,5734

Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin viskoziteleri nano/mikro bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin viskozitelerinden daha düşük çıkmıştır. (Tablo 5.2) Bu durumun en temel sebebi partikül boyutu olduğu bulunmuştur. Yüksek partikül boyutu solüsyonun kalitesini düşürerek PVA solüsyonu ile ticari bor karbür arasında homojen karışım sağlanmasını güçleştirmiştir. Bu nedenle hazırlanan solüsyonlar 24 saatin üstünde son karıştırma sürelerine tabi tutulmuştur. Genel olarak borik asit ve gliserin katkısı ayrı ayrı viskozite değerini arttırırken borik asit katkısı gliserin katkısına göre daha fazla arttırmıştır. Çünkü borik asit katkısı PVA solüsyonuna katıldığında PVA molekül yapısını PVB molekül yapısına dönüştürmüştür. Tablo 5.2'deki viskozite değerleri incelendiğinde gliserin ve borik asidin beraber katkılandığı solüsyonlarda ticari bor karbür takviyeli olan nano bor karbür katkılı olandan yüksek olduğu görülmüştür.



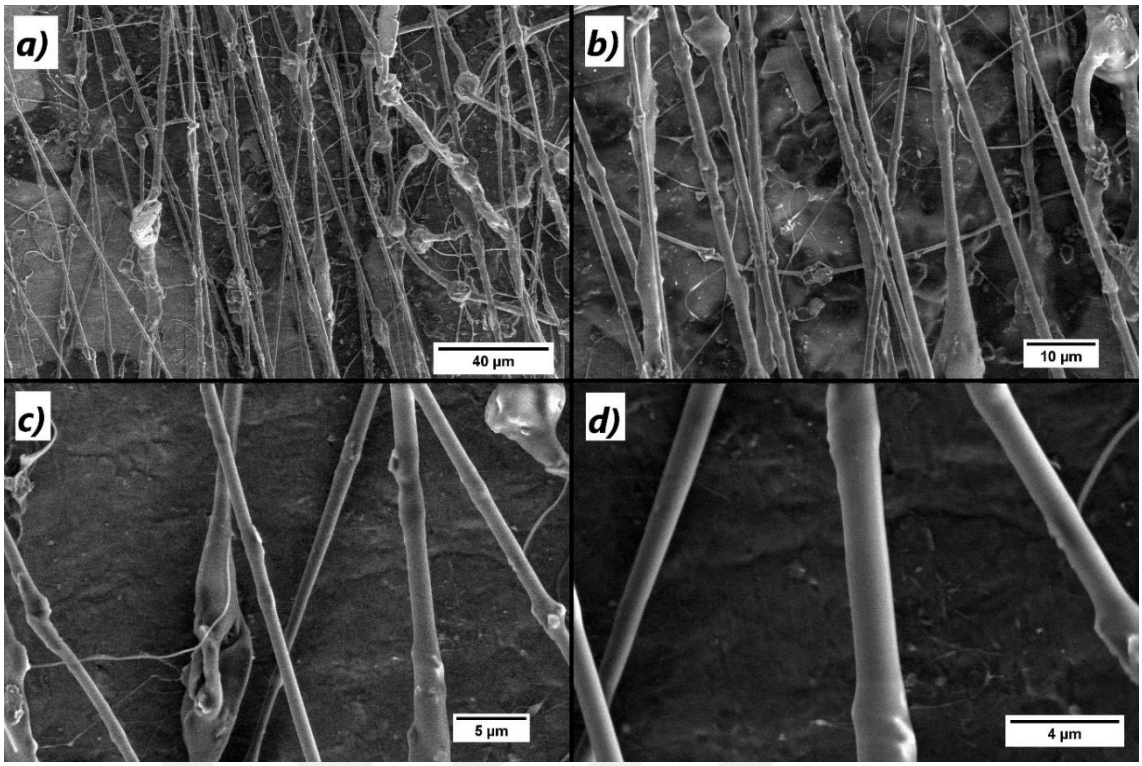
Şekil 5.1 Ticari bor karbür partiküllerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Ticari bor karbür partiküllerin Şekil 5.1'deki SEM görüntüleri incelendiğinde plaka ve parçacık şeklinde oluştukları görülmüştür. Plaka şeklinde partiküller incelendiğinde ise kenarları ve köşelerinde birçok kırık parça olduğu ve büyük parçaların ise üzerinde kesikler olduğu anlaşılmaktadır. Bu kırık ve kesik kısımların olması partiküllerin detaylı bir kırma ve öğütme işlemlerinden geçtiğini göstermektedir. Partikül boyutunu küçültmek için yapılan bu işlemler çok büyük partiküllerin kırılmasına küçük partiküllerin ise ezilmesine neden olmuştur. Ticari bor karbür bu plaka şeklindeki partikül yapıları, fiber oluşturma prosesinde Taylor konisi oluşumuna engel olabilir. Fiber oluşamadan solüsyon hedefe ulaşır ya da hedefe ulaşamadan partikül ağır gelip zemine damlayabilir. 5 mikrometreden büyük partiküllerin oluşturduğu solüsyon damlaları ağır oldukları için hedefe ulaşamadan zemine damlamıştır. 1-5 mikrometre arası olanlar ise fiber oluşturmasa bile hedefe ulaşarak Al tabaka üstünde kaplama gibi davranmıştır. 1 mikrometre altı kısımlar ise kalın fiberlere evrilmiştir.



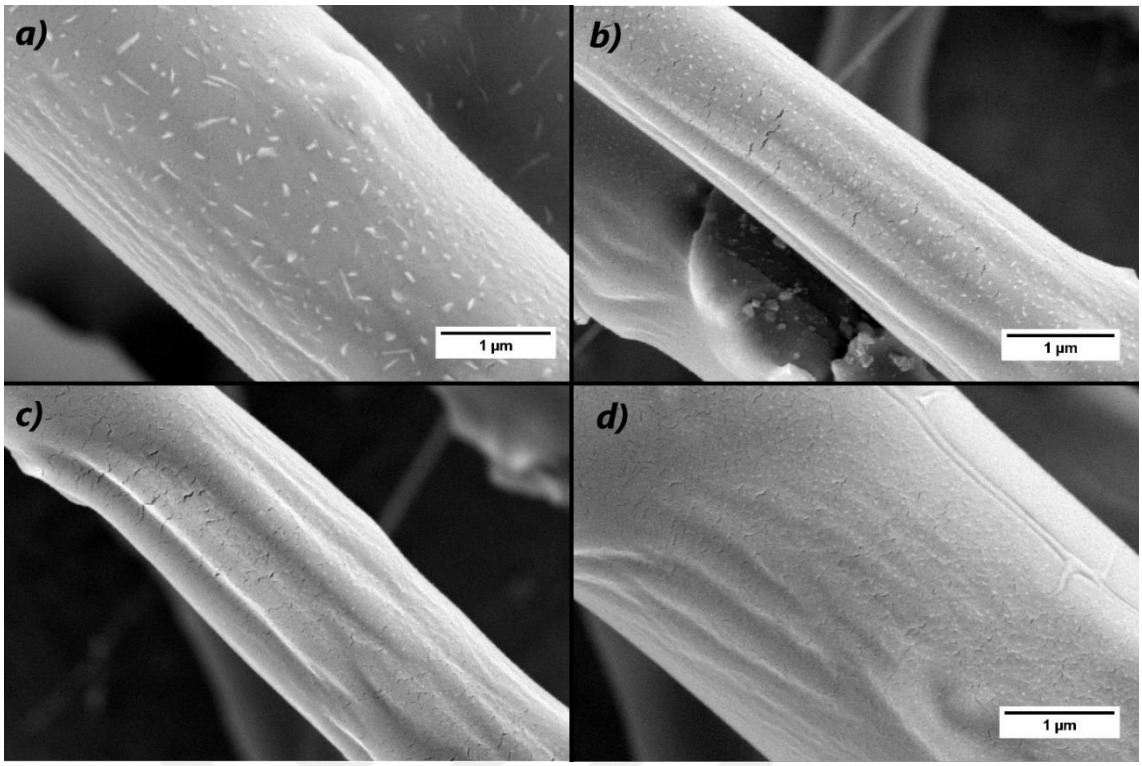
Şekil 5.2 Bor karbür ticari toz parçacık boyut analiz

Ticari Bor Karbür olarak sanayimizdeki şirketler tarafından kullanılan düşük bor karbür yüzdeli içeriğinde atık bor oksit ve grafit bulunduran parçacıklardan seçilmiştir. Normal boyutları 100 μm'ye kadar çıkan parçacıklar kırma ve öğütme işlemi ile 20 μm'lere kadar indirilmiştir. Şekil 5.1'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların öğütme sonucu kesik köşelerden kırılmış toz partiküllerinden oluştuğu ve ortalama boyutlarının ise 3 μm olduğu görülmüştür. Şekil 5.2'de parçacık boyut analizi sonucu ticari bor karbürün parçacık boyut dağılımı verilmiştir. Ticari bor karbür boyutları yaklaşık 1μm ila 50 μm arasında değişiklik gösterdiği için bazı parçacıklar çok büyük olurken bazıları çok küçük olduğu görülmüştür. Ticari bor karbürlerin öğütme ve kırma işlemi nedeniyle parçacık boyut dağılımı diğer tozlara göre çok daha büyük bir skalada değişmektedir. 1 mikrometrelik daha küçük parçacıkların yanında yaklaşık 50 mikrometrelik parçacıklarda bulunabilmektedir. Fakat 10 mikrometre üstü parçacıklar azıklıkta olduğu için ortalama parçacık boyutu 3843nm bulunmuştur.



Şekil 5.3 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler üretiminde 0,5 -2ağ. % oranları arasında yapılan deneylerde optimum değer olarak 1wt% seçilmiştir. Ticari bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin Şekil 5.3'teki SEM görüntüleri incelendiğinde 1ağ. % B_4C(T) katkılı PVA nanofiberlerin oluştuğu ancak hem parçacık boyutunun 1 – 50 µm arasında değişmesi hem de fiber yoğunluğunun düşük olması ticari bor karbürün PVA nanofiber üzerinde oluşturduğu olumsuzluklar olarak görülmektedir. Değişken ve çok büyük parçacık boyut oranı nedeniyle sadece 1µm'nin altındaki parçacıklar fiber yapıya katılırken daha büyük parçacıklar ise fiber yapıya engel olup solüsyonun potansiyel voltaj etkisi ile direk hedefe gittiğini görülmektedir. Al folyo üzerini tamamen ticari bor karbür takviyeli PVA solüsyonu ile kaplanırken bazı kısımlarda ise yüksek çapa sahip fiberler de oluşmaktadır. Bu morfolojik farklılık tamamen partikül boyutuna göre değişmektedir. Elektro eğirme sırasında yüksek partikül boyutlu solüsyon kısımlarında solüsyon toplayıcıya direk hareket edip kaplama yaparken düşük partikül boyutlar kısımlar ise fiber yapıya dönüşebilmektedir.

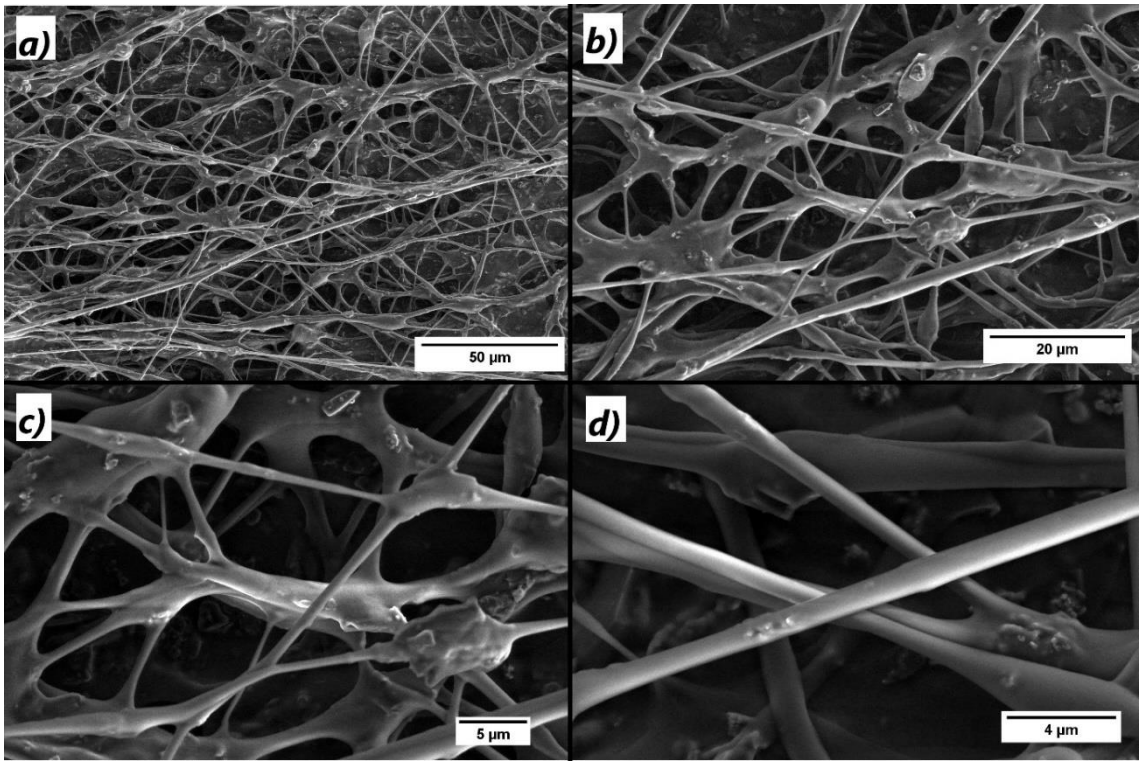


Şekil 5.4 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin HR-SEM görüntüleri

Ticari bor karbür katkılı tek bir PVA fiberin morfolojik yapısının incelenebilmesi için altın kaplama sonrası Şekil 5.4'te verilen HR-SEM analizinin görüntüleri paylaşılmıştır. Ortalama fiber boyutu 1 – 5 µm arası değişen bor karbür katkılı PVA fiberlerde yer yer çatlamalar görülse de genel olarak fiber yapının kendini muhafaza ettiği görülmektedir. Nano boyuttaki çatlaklar fiber yapının nano gözeneklerden oluştuğunun bir kanıtı olarak gösterilmesi mümkündür. Fiber üstündeki çatlakların asıl sebebi kalın fiber yapı içinde sıkışan B_4C partikülleridir. PVA solüsyonundaki B_4C partikülleri fiber oluşumu sırasında Taylor konisinden çıktıktan sonra oluşan fiber yapı içerisinde sıkışır. Bu sıkışma nedeniyle fiber üzerinde artı bir gerilim daha oluşmuştur. Elektro eğirme prosesinin en önemli adımlarından biri olan bükülme kararsızlığı ile fiber uzamaya ve incelmeye devam ettikçe bu gerilim maksimum noktalara çıkar. Yüksek gerilim fiberde çatlaklara sebep olur. Aynı mekanizma ile fiber kalınlığının neden arttığının açıklamasını yapmak mümkün olmuştur. Fiber içinde sıkışan partiküller bükülme (uzama) kararsızlığı nedeniyle oluşan fiber incelmesine engel olmaktadır.

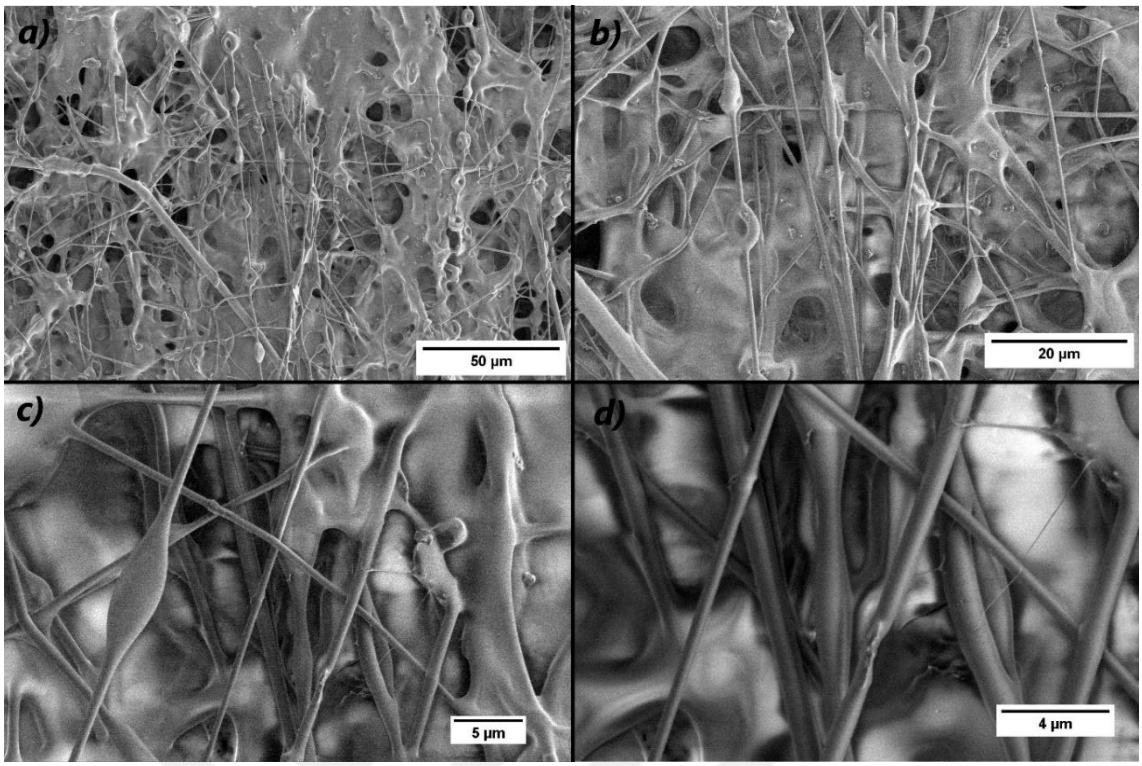
5.1.1 Ticari Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Borik Asit ve Gliserin Katkısı Morfoloji Değişimleri;

Gliserin ve borik asit katkısı elementel bor çalışmalarında olduğu gibi bor karbür takviyeli fiberlerde de fiber kalitesini arttırmak için kullanılmıştır.



Şekil 5.5 B_4C(T)2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

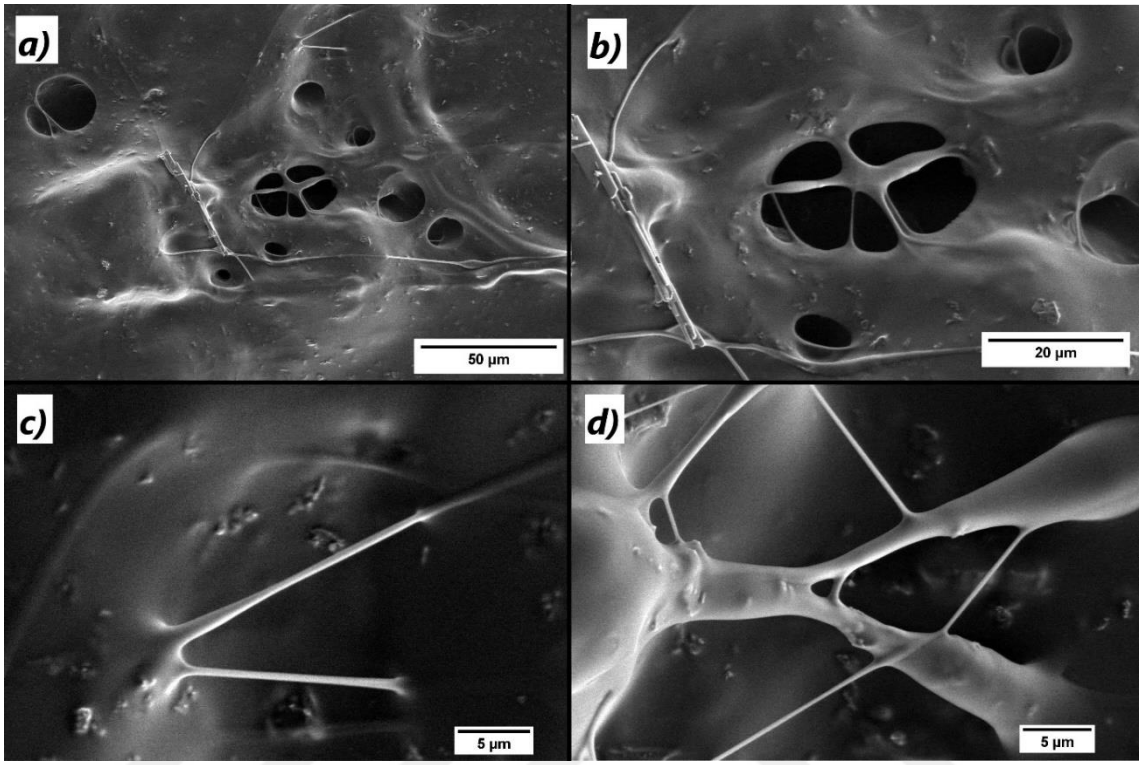
Ticari bor karbür takviyeli PVA kompozisyonuna gliserin katkısı ile üretilen fiberlerin morfolojik yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için yapılan SEM analizine ait görüntüler Şekil 5.5'te verilmiştir. 2000X büyütme ile bakılan Şekil 5.5 (a)'da fiberlerin aglomerasyonu diye adlandırılan fiber yapının oluşum sırasında başka bir fiberin üzerinden çaprazlanarak potansiyel voltajın etkisi birbirinin içine geçmiş gibi bir aglomerasyona neden olan bozulma şeklinin oluştuğu görülmüştür. Gliserin katkılı polimerlerin elektro eğirmesi sırasında oluşma eğilimi gözlenen bu bozulma türü ticari bor karbürün yüksek boyutları nedeniyle partikül ve fiber etrafını sardığı için etkisi çok geniş alanlara yayılmıştır. Fiber ve partiküllerin birleştikleri yerlerde ise geniş sertleşmiş jel kaplama bölgeleri oluştuğu görülmüştür. Bu yapı değişimi B_4C(T) partiküllerinin polimer fiber yapıya katılımını arttırmıştır.



Şekil 5.6 B_4C(T)1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Borik asit katkısının sonuçları daha önceki kompozisyonlarda daha çok fiber yapının bozulması, yapı içindeki bor miktarının artması ve fiber kalınlığının yükselmesi olarak kendini gösterirken B_4C(T) takviyeli PVA solüsyonuna borik asit katkısı solüsyonun büyük bir kısmının fiber yapıya dönüşmeden hedefe giderek elektrik enerjisi ile katılaştığı ve oluşan fiberler arasında dolgu malzemesi gibi davrandığı Şekil 5.6'da gösterilmiştir. B_4C(T) 1.1 solüsyonundan elektro eğirme ile üretilen PVA matlar yukarıda bahsedildiği gibi iki temel yapıdan oluşmaktadır. Birinci temel yapı fibere dönüşmeden hedefe giderken elektrik enerjisi etkisi ile bor oksit camsı faza dönüşen dolgu yapısı olarak karşımıza çıkmaktadır. İkinci temel bileşen ise başarılı şekilde fibere dönüşen ve borik asit etkisi ile PVA'dan PVB'ye dönüşen ticari bor karbür takviyeli nanofiberlerdir. Bu iki farklı yapının birleşimi ile B_4C(T) takviyeli PVB nanokompozit matlar üretilmiştir. Bu kompleks yapı oluşumu gözenekleri tamamen yok ederken fiber yapının mekanik ve fiziksel dayanımının tamamen değişmesine yol açmıştır. Borik asit katkılı fiberler rijit ince plakalar gibi davranırken sadece bor karbür takviyeli olanlar esnek yapılarını korumaktadır.

Bu kaplama sistemi içinde hapsolan borik asit ve ticari bor karbür parçacıklar ise kaplamaya birçok farklı işlev kazandırdığı aşikardır. Camsı fazın tüm yapıyı kapladığı ve fiberlerin içine gömüldüğü görülmektedir.



Şekil 5.7 B_4C(T)2.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

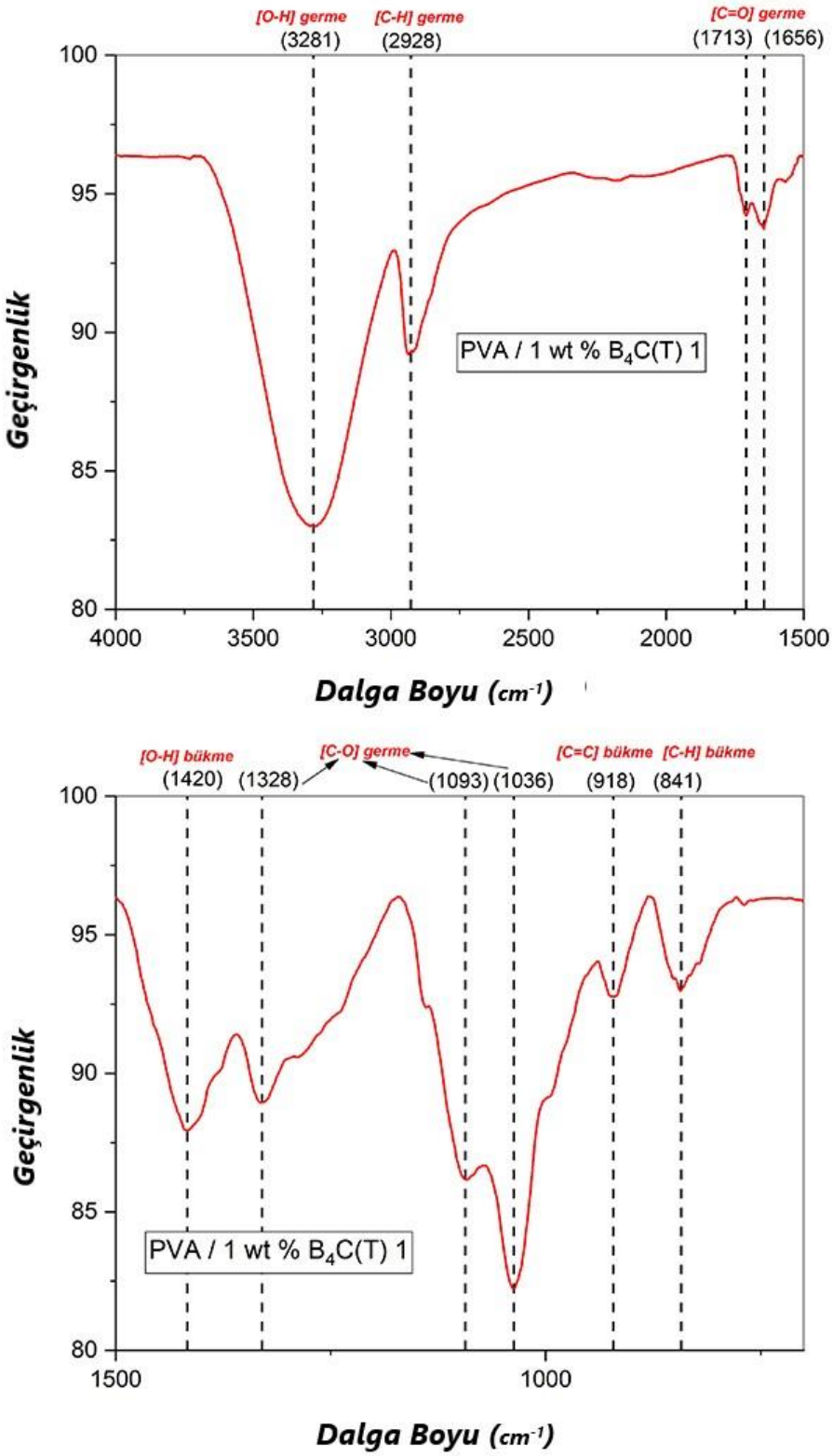
Ticari bor karbür katkılı PVA kompozisyonun Gliserin ve borik asit katkısını ayrı ayrı incelediğimizde üretilen fiberlerde gliserin fiber aglomerasyonuna neden olurken borik asit ise fiber oluşmadan sertleşen bir solüsyon tabakası oluşumuna yol açmakta olduğunu öğrenmiştik. Her iki katkı malzemesinin aynı anda ticari bor karbür katkılı PVA kompozisyonunda kullanılması ile üretilen fiberlerin SEM görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde artık fiber yapının neredeyse tamamen yok olduğu ticari bor karbür, PVA, borik asit ve gliserinden oluşan kompozisyonun Al folyo üzerinde potansiyel voltaj etkisi ile sertleşmiş bir solüsyon olarak birikmeye başladığı görülmektedir. Çok yüksek viskozite değerleri fiber yerine kaplama olmasını sağlarken borik asit katkısı ise elektrik enerjisinin yüksek değerleri nedeniyle borik asidin bor oksite dönüşmesine sebep olduğundan film tabaka oluşumunu sağlamıştır.

5.1.2 Ticari Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin Karakterizasyonu

B_4C(T) kompozisyonlarının FT-IR analizleri ticari bor karbür takviyesinin PVA polimer nanofiberini nasıl etkilediği ve zincir yapısında değişikliğe sebep olup olmadığı üzerine incelenmiştir. FT-IR analizi ile jelin bağ yapısı, PVA ana zincirini temsil eden karakteristik bağların görülüp görülmediği ve ticari bor karbür takviyesinin yeni bağ oluşumlarına yol açıp açmadığı belirlenmektedir. Elementel bor takviyesinde olduğu gibi ticari bor karbür takviyesinde yeniden çekirdeklenme oluşmamıştır. Çünkü bor karbürün düşük sıcaklıklarda reaksiyon vermesi olası değildir. Ancak ticari bor karbürün yapısındaki artık grafit ve bor oksit elektrik enerjisinin etkisi ile kolaylıkla reaksiyon vererek yeni bağ oluşumlarına ve hal değişimlerine sebebiyet verebilir.

5.1.2.1 FT-IR Analizleri;

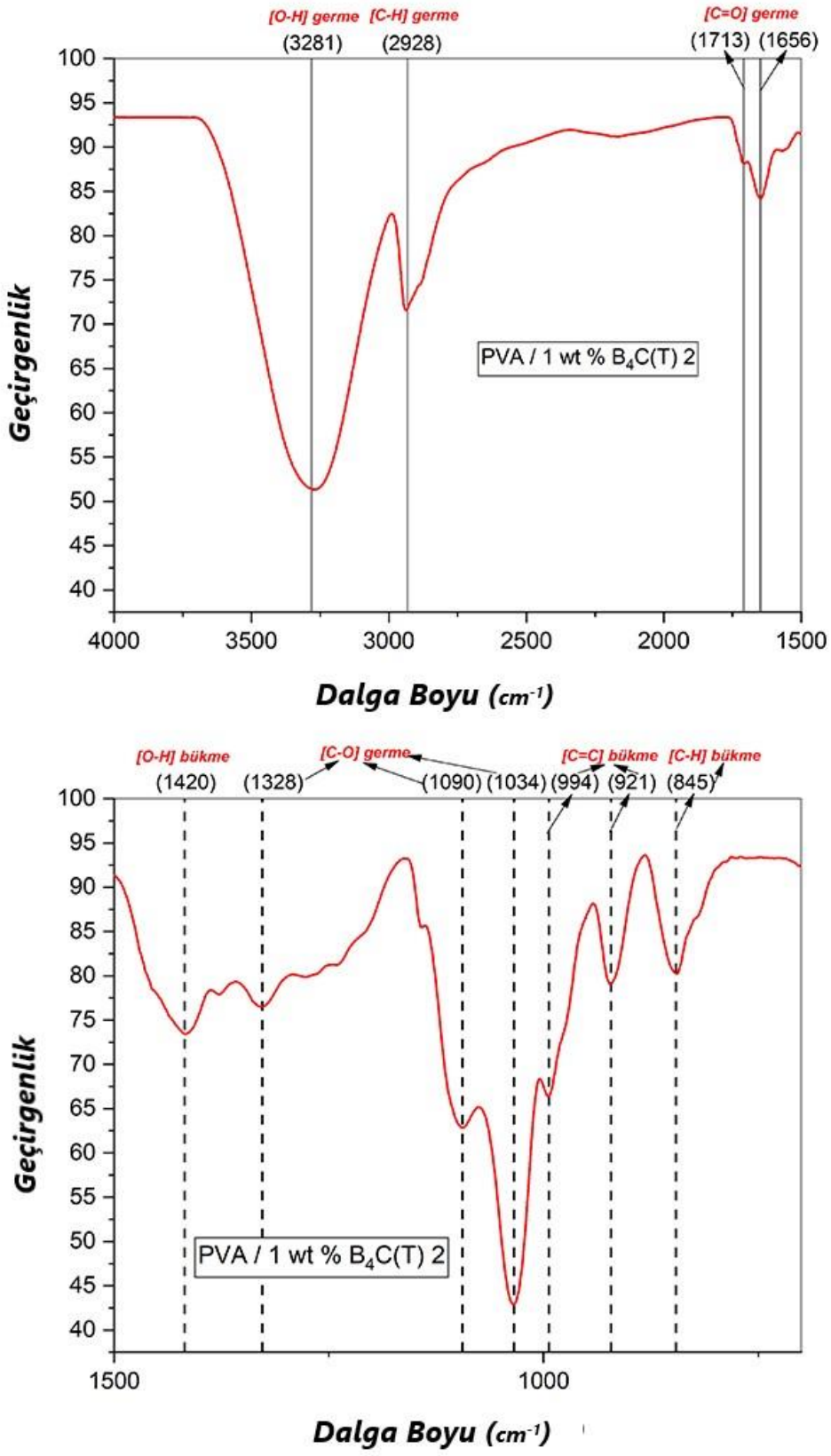
1wt% ticari bor karbür, 5wt% PVA saf su içerisinde sol ile hazırlanan solüsyonun elektro eğirme sonucu fibere dönüşmüş halleri FT-IR analizi ile incelenmiştir. B_4C(T) kompozisyonlarının analiz grafikleri incelendiğinde bor karbür ve PVA'ya ait pikler görülmüştür. Bütün B_4C(T) kompozisyonlarından 5ml ayrılarak analiz yaptırılmıştır. Ticari bor karbür ve PVA içeriklerinden oluşan kompozisyonlar saf PVA ve saf ticari bor karbür FT-IR verileri ile karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda saf suda çözünen PVA ardından ticari bor karbür takviyesi ile oluşan solüsyonların fibere dönüşümünden sonra hangi bağların aktif olarak bulunmaya devam ettiği ve yeni olarak hangi bağların oluştuğu anlaşılmıştır. Ticari bor karbürün FT-IR analizinde öne çıkan en önemli pik B-C piki olan 1090 cm^{-1} frekansında görülmektedir. B-C ve B-O-C pikinin aynı yerde bulunması da önemli bir detaydır. PVA fiberin sahip olduğu orijinal pikler olan O-H, C-H ve C-O pikleri ticari bor karbür takviyelenmesine rağmen yine yapıda görülmektedir. Bu nedenle ticari bor karbür PVA fiber yapısını etkilememiş sadece fiber içinde ve aralarında morfolojik yapıya katılmıştır.



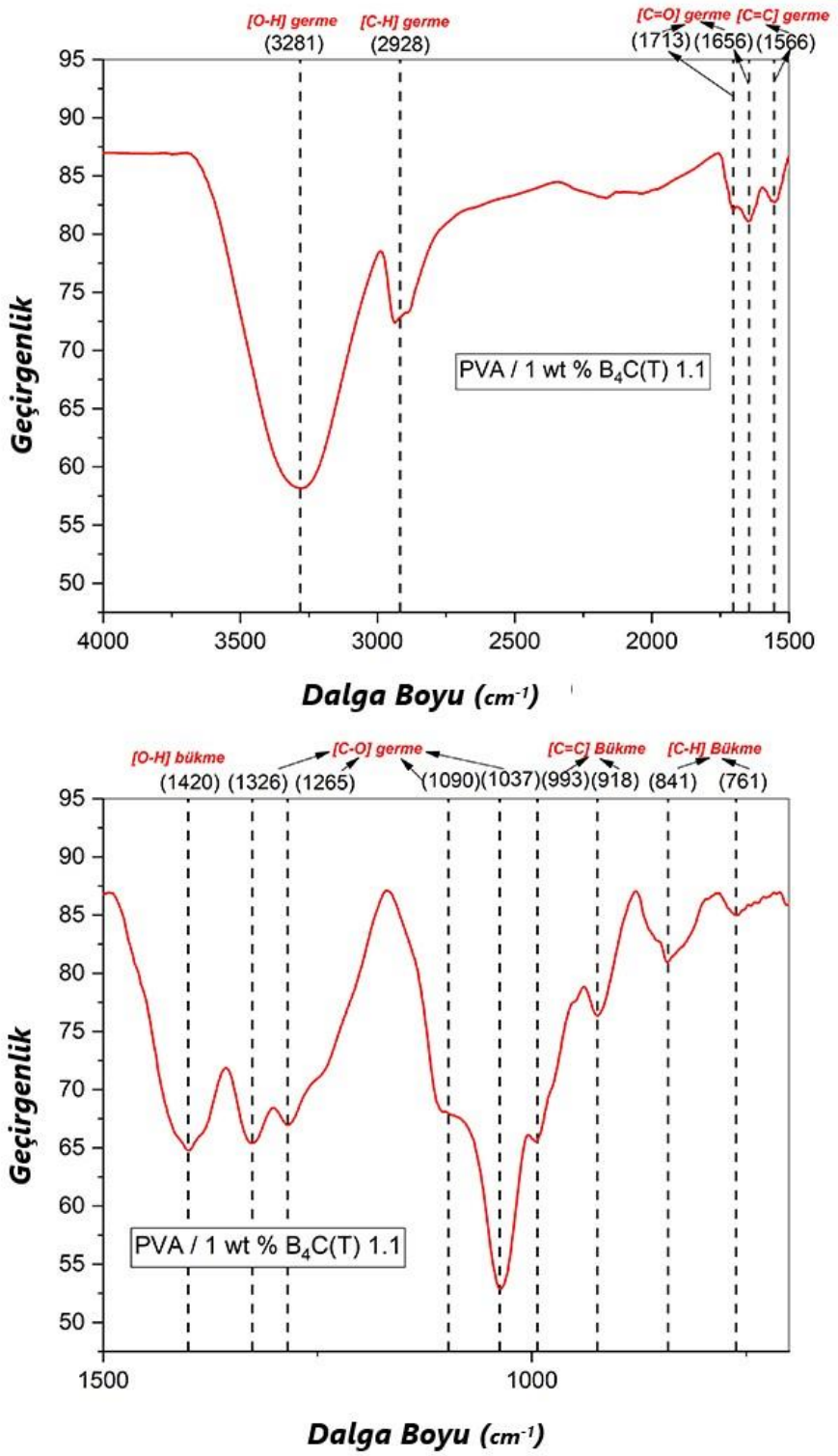
Şekil 5.8 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Etanol ile pozitif yüklenen ticari bor karbür parçacıkları ile PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin FT-IR analizi Şekil 5.8'de incelendiğinde 3281 cm^{-1}, 2928 cm^{-1} 1713 cm^{-1}, 1420 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} frekanslarına denk gelen O-H germe, C-H germe, C=O, O-H bükme ve C-H bükme bağları gibi karakteristik PVA piklerinin daha önceki borik asit ve elementel bor çalışmalarında olduğu gibi yine yapılan ticari bor karbür takviyeli PVA çalışmalarında da görüldü. 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının yapıda görülmesi elektro eğirme sırasında yüksek voltaj nedeniyle yapıda bor karbür dönüşümünü tamamlamamış artık bor oksitlerin B-OH bağı ve 1420 cm^{-1} frekansındaki B-O bağının görülmesine neden olmaktadır. 1090 cm^{-1} frekansındaki C-O bağı aynı frekanstaki B-O-C bağlarının üst üste gelmesi pik şiddetini saf PVA'ya göre arttırmasına neden olmuştur. Aynı zamanda ticari bor karbür farklı olarak 1036 cm^{-1} frekansında CO-O-CO bağının oluşmasına neden olmaktadır.

Gliserin katkısı daha önce katıldığı tüm solüsyonlarda FT-IR analizine ekstradan birkaç pik daha eklemiştir. B_4C(T) 2 isimli kompozisyonundan gliserin katkılı ticari bor karbür takviyeli solüsyonlardan üretilen PVA nanofiberlerin FT-IR analizi Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekil 5.8'deki B_4C(T) fiber FT-IR analizi ile Şekil 5.9'daki gliserin katkılı B_4C(T) 2 Fiber FT-IR analizi karşılaştırıldığında genel olarak benzer piklerin olduğu fakat bazı piklerde şiddet değişimi ve bazı piklerin oluştuğu görülmüştür. 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının daha belirginleşmesi gliserinin artık bor oksitlerin yapıya katılmasını hızlandırdığı ve oranı arttırdığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte 994 cm^{-1} ve 921 cm^{-1} frekanslarındaki C=C bağlarının da belirginleşmesi gliserin yapısındaki çiftli karbon bağlarının etkisinden kaynaklanmaktadır.



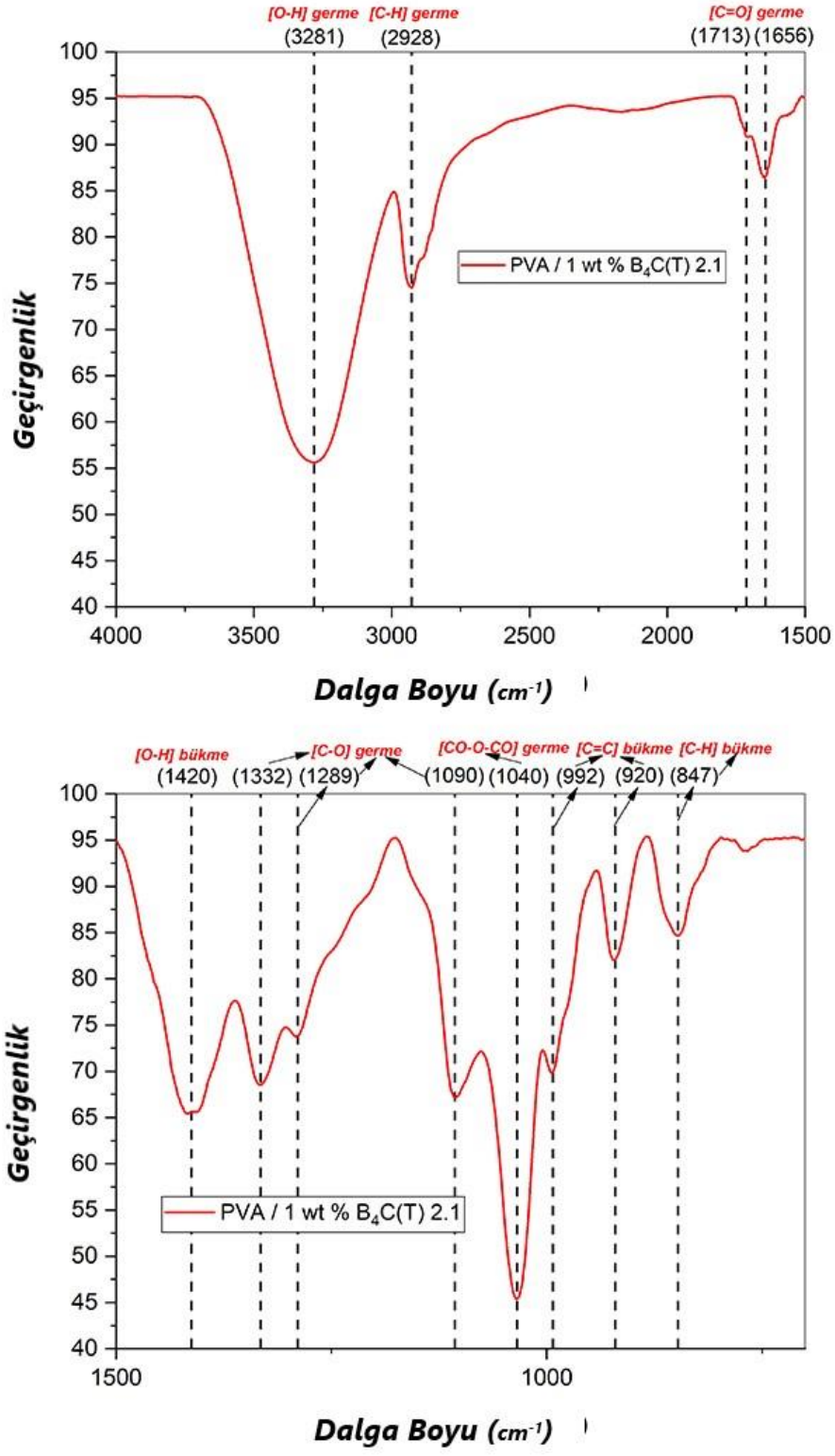
Şekil 5.9 B_4C(T)2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



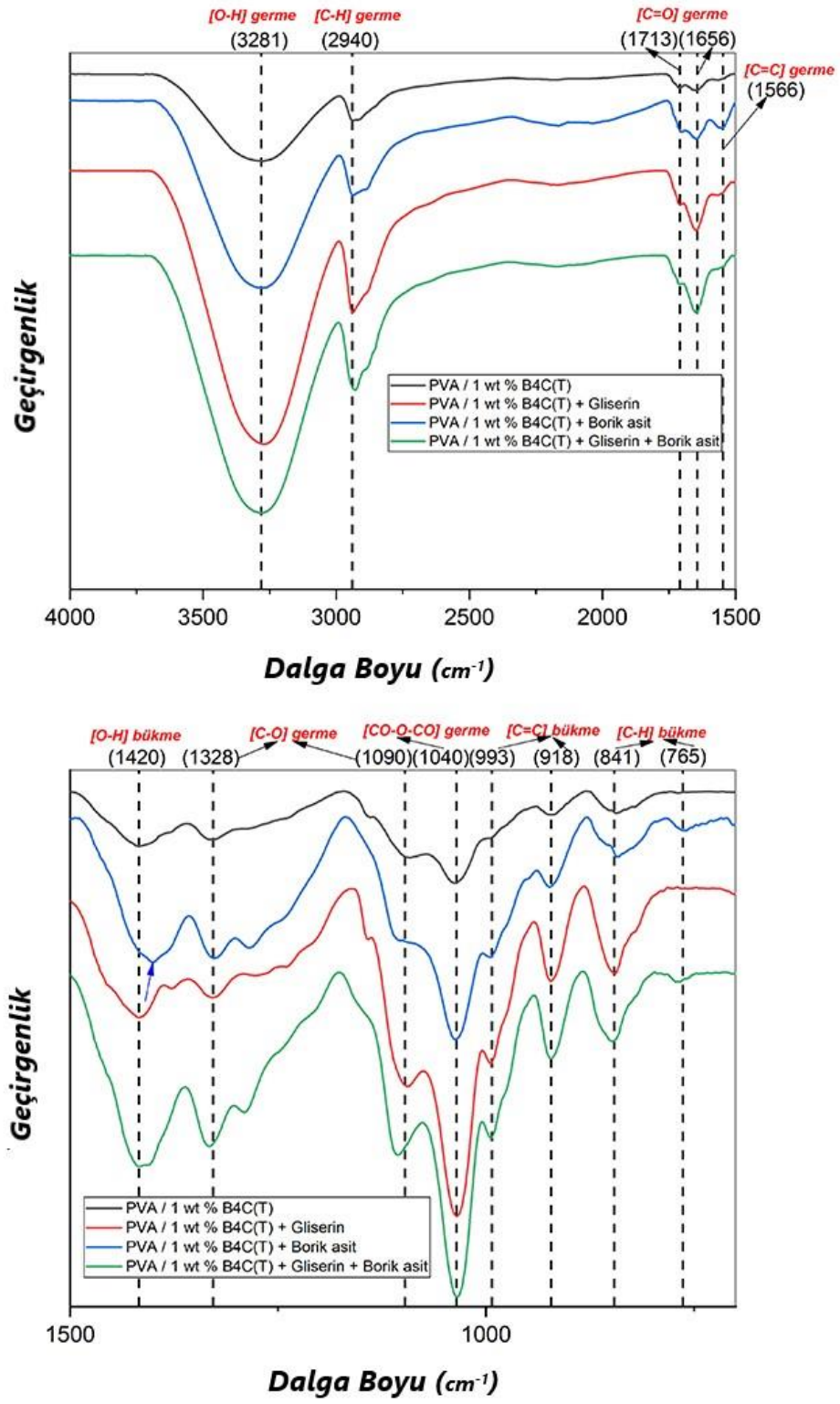
Şekil 5.10 B_4C(T)1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

5wt% PVA, 1wt% ticari bor karbür ve 1wt% Borik asit katkısı kullanılarak saf suda sol jel ile hazırlanan solüsyondan elektro eğirme yöntemi üretilen fiberlerin FT-IR analizleri Şekil 5.10'da verilmiştir. Orijinal ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin FT-IR analizinde farklı olarak borik asit katkılılarda fazladan pikler oluştuğu diğer analizlerle kıyaslandığında açığa çıkmaktadır. Borik asit katkısı 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının ve 1420 cm^{-1} frekansındaki B-O bağının borik asit etkisi ile şiddetlerinin artmasına neden olmaktadır. Borik asit katkısı elementel bor da olduğu gibi tamamen bir PVA dönüşümüne neden olmamıştır. Elementel bor katkısında PVA molekül yapısının PVB molekül yapısına dönüştüğünü görmüştük. Fakat ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiber yapılarda borik asit katkılandırılması PVA yapısında büyük değişimlere sebep olmamıştır. Bu farklılığın görülmesinin en önemli sebebi büyük boyutlara sahip bor karbür partikülleri borik asidin PVA ile molekül düzeyde etkileşime girmesine engel olmasıdır.

Şekil 5.11'de 5wt% PVA, 1wt% ticari bor karbür takviyeli, 1wt% borik asit ve 1wt% gliserin katkılı hazırlanan fiberlerin FT-IR analizi verilmiştir. Gliserin ve borik asit katkıları ayrı ayrı solüsyonda farklı reaksiyonlara ve bağ yapılara neden olurken aynı zamanda da fiber yapıyı tamamen bozmaktadır. B_4C(T) 1.1 ve B_4C(T) 2.1'in SEM görüntüleri incelendiğinde fiber yapı yerine Al folyo üzerinde bir kaplama oluştuğu görülmüştü. Bu nedenle bu farklılık yaratan piklerin fiber yapının oluşmasını olumsuz etki yaptığı ve piklerin şiddetlerinin daha da arttığı ve SEM görüntülerden de hatırlanabileceği gibi fiber yapı yerini potansiyel voltaj etkisi ile sertleşmiş solüsyona bıraktığı anlaşılmaktadır. Gliserin katkısı viskozite ve yoğunluğu arttırması ile borik asit katkısı ise viskozite artışı ve akışkanlık azalması ile bilindiğine göre her ikisinin aynı solüsyonda kullanılması sonucu çok yüksek viskozitelerde solüsyonlar üretilmiştir. Bağ yapısı ve molekül zincir yapısı olarak düşünüldüğü zaman orijinal kompozisyona göre FT-IR analizlerinde benzer grafikler elde edilmektedir. Fakat görsel olarak iki fiber yapı karşılaştırıldığında fiber yapı oluşum şartlarının dışına çıkıldığı için fiber morfolojilerinin oluşmadığı anlaşılmaktadır.



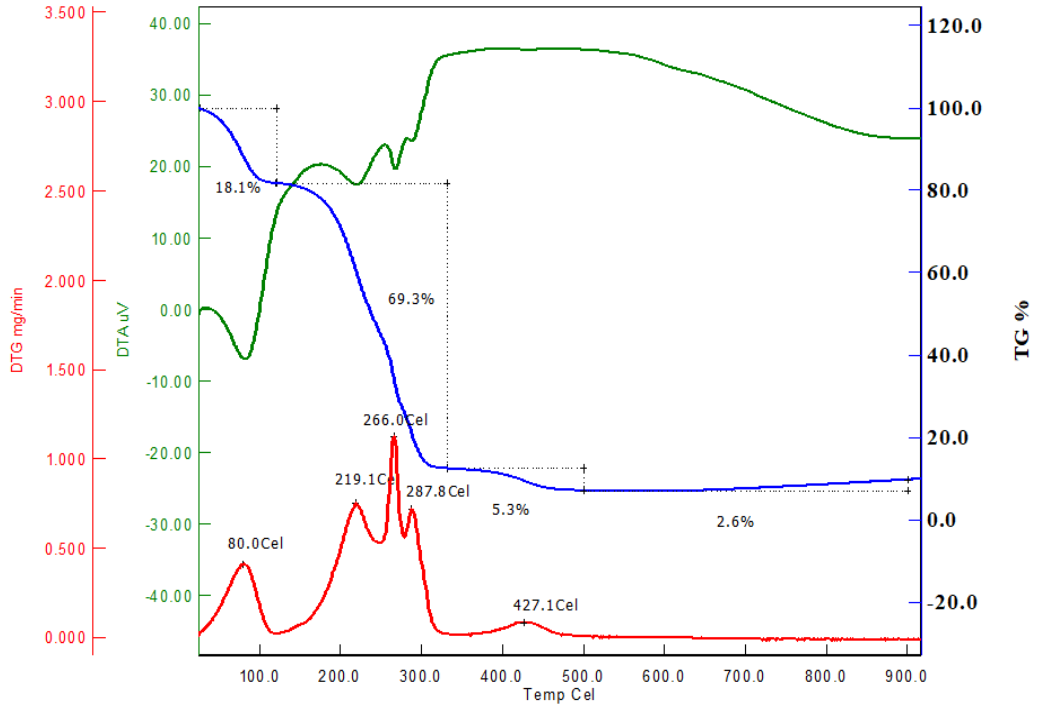
Şekil 5.11 B_4C(T)2.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



Şekil 5.12 $B_4C(T)1$, $B_4C(T)2$, $B_4C(T)1.1$, $B_4C(T)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması

3281 cm^{-1}, 2940 cm^{-1} 1713 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} gibi karakteristik PVA piklerinde gliserin katkısı en yüksek şiddete sahipken saf B_4C(T)/PVA en düşük pike sahiptir. Karakteristik piklerde sadece gliserin katkısı üstünlük kurarken 1328 ve 993 cm^{-1}'de oluşan C-O germe ve C=C bükme piklerinde ise borik asit katkılı ve borik asit gliserin katkılı olan kompozisyonlar çok daha yüksek şiddette pike sahip olmuştur. Bu duruma sebep olan en önemli öngörü daha önce açıklandığı gibi borik asit katkısı bu pikin şiddetini arttırarak fiber yapının bozulmasına neden olmaktadır. B_4C(T) 1 ve B_4C(T) 2 'de karakteristik PVA piklerinin yüksek şiddetli olması fiber yapıyı korurken B_4C(T) 1.1 ve B_4C(T) 2.1 gibi borik asit katkılı kompozisyonlarda ise fiber oluşumunun neredeyse yok olması çift bağlı karbon bağlarının piklerinin fiber oluşumuna olumsuz etkisini kanıtlamaktadır.

5.1.2.2 Ticari Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin TG/DTA analizleri;

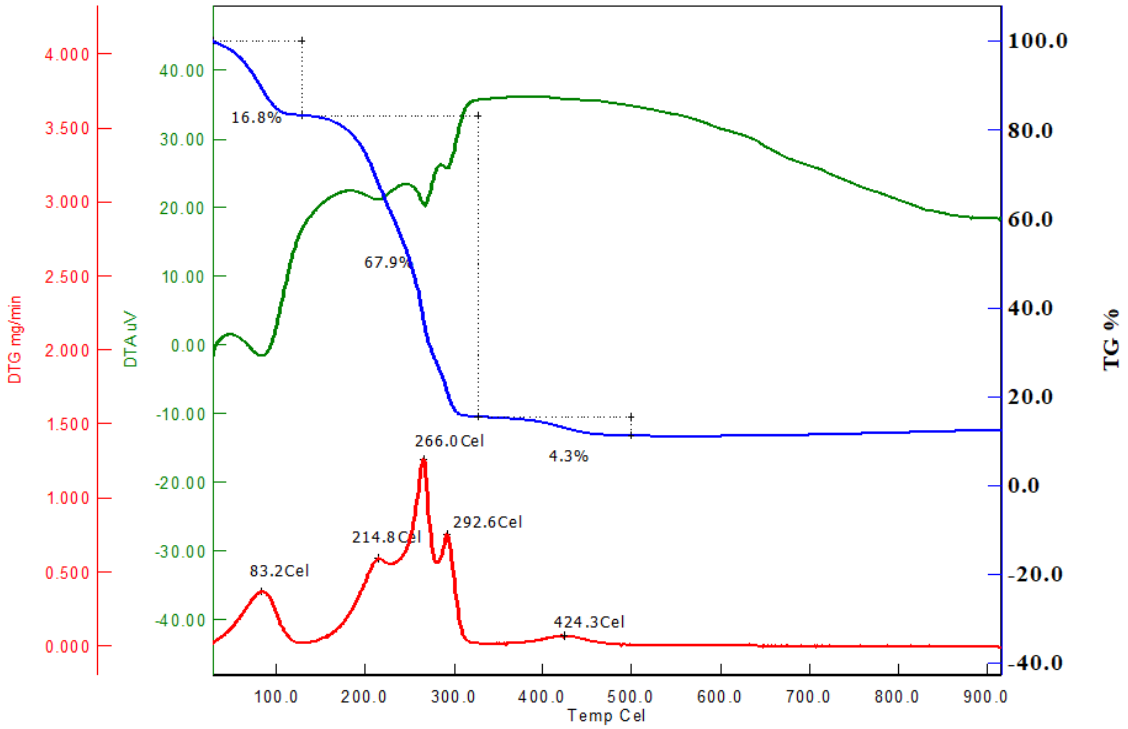


Şekil 5.13 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

Ağırlıkça 1wt% B_4C(T) 1/PVA kodlu kompozisyondan elde edilen ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TG/DTA analizi Şekil 5.13'te verilmiştir. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi 4 bölümden oluşmaktadır. Ticari bor karbür polimerik zincire edemeyecek kadar büyük boyutlu olması nedeniyle

PVA nanofiberin TG/DTA analizine benzer çizgiler ortaya koymaktadır. İlk bölümdeki kütlece azalma %18,1 olarak bulunmuştur. Bu kütlece azalma fiberlerde biriken nem ve safsızlıklarının miktarının göstergesidir. DTG analizinde ise ilk bölüme denk gelen 80 ^{0}C'de görülen pik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. Önceki bor takviyeli PVA nanofiberlerle kıyaslandığında ilk bölümdeki kütlece azalma gliserin katkılı bor takviyeli olanlardan bile daha yüksek çıkarken bu işlemin gerçekleştiği sıcaklık çok daha yüksektir. İkinci bölümde ise %69,3 gibi TG/DTA analizindeki en büyük kütle azalması görülmektedir. Yan zincirlerin bozulması ile gerçekleşen bu kütle bozulması bor takviyeli olanlarla eşdeğer bir aralıkta hareket etmektedir. Fakat DTG ve DTA analizleri ayrı ayır incelendiğinde ise büyük farklılıkların oluştuğu görülmektedir. DTG analizinde yüksek şiddetli 3 adet pik 219,1 – 266- 297,5^{0}C'lerde kütle kaybının üç farklı enerji çıkış değerlerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Ardından üçüncü bölüme bakıldığında kütlede %5,3'lük bir azalma DTG analizinde görülen 427,1 ^{0}C'deki ana zincirin bozulduğu pik ile sunulmuştur. Son olarak dördüncü bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %6,3 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %8,9 olarak bulunmuştur.

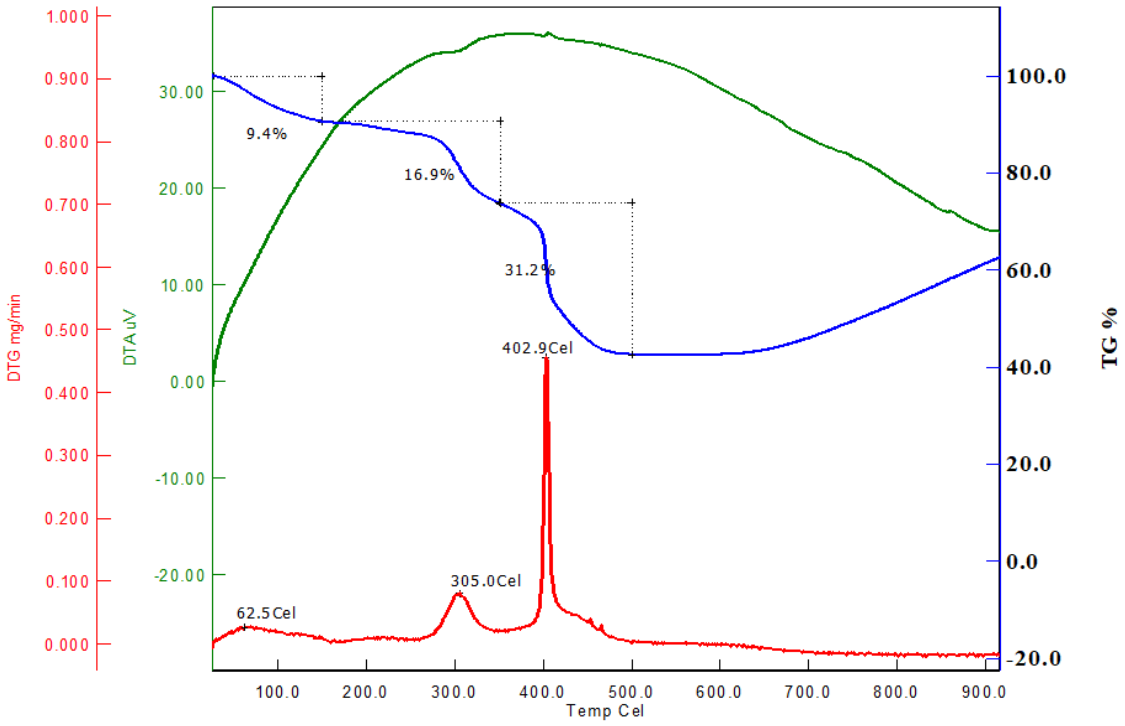
Gliserin katkılı B_4C(T) 2/PVA kodlu kompozisyondan elde edilen ağırlıkça 1wt% ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin katkısı ile ısıl işlemde oluşan değişimler TG/DTA analizinde Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiber ile benzer bir TGA çizelgesi görülürken 4 bölümden oluşmuştur. İlk bölümdeki kütlece azalma %16,8 olarak bulunmuştur. Bu kütlece azalma fiberlerde biriken nem ve safsızlıklarının miktarının göstergesidir. DTG analizinde ise ilk bölüme denk gelen 83,2 ^{0}C'de görülen pik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. Daha önceki gliserin katkısız olan ticari bor karbür takviyeli nanofibere göre gliserin katkısı safsızlık ve nem miktarını arttırması beklenirken kütlece azalmada düşüş görülürken işlemin gerçekleştiği sıcaklıkta ise artış gözlenmektedir.



Şekil 5.14 B_4C(T)2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

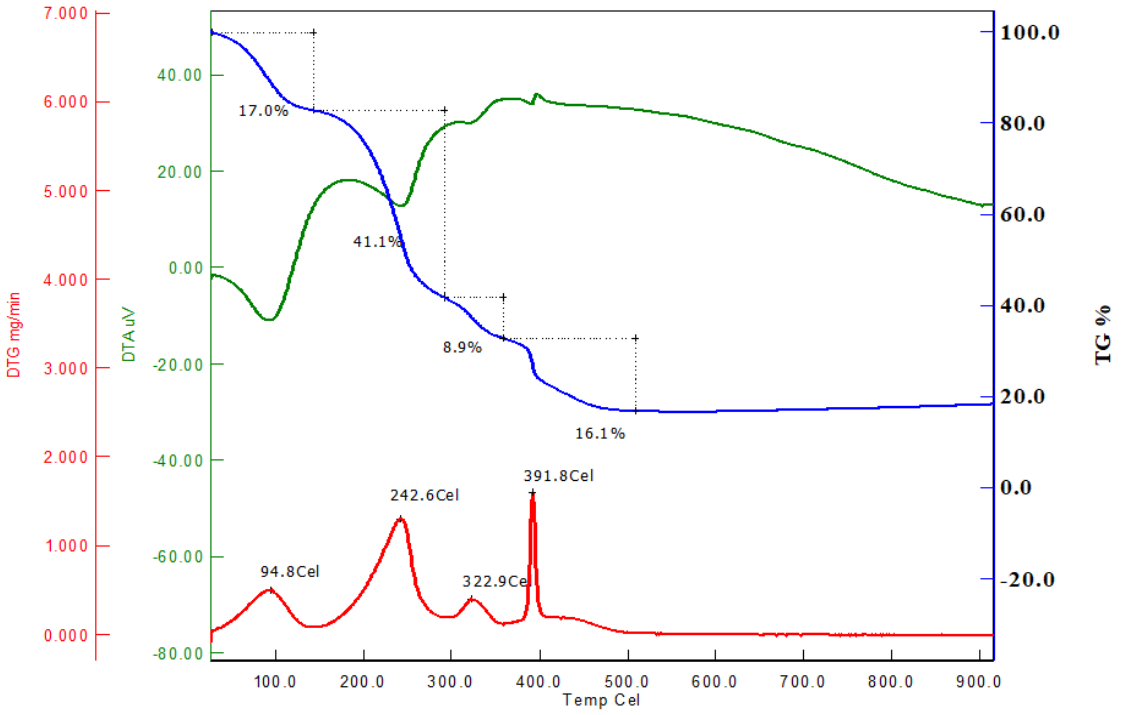
İkinci bölümde ise %67,9 gibi TGA analizindeki kütledeki en büyük azalmayı ortaya koyarken önceki ticari bor karbür analizi gibi yan zincirin yanması 3 farklı pikle mümkün olmuştur. DTG analizinde üç farklı yüksek şiddetli 214,8 – 266 – 292,6^{0}C'de pik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkları göstermektedir. Ardından üçüncü bölüme bakıldığında kütlede %4,3'lük bir azalma DTG analizinde görülen 424,3 ^{0}C'deki ana zincirin bozulduğu pik ile sunulmuştur. Son olarak dördüncü bölümdeki 900 ^{0}C'ye kadar çıkan sıcaklıkla çok az miktarda bir artışla karşılaşılmaktadır. Artış miktarı gliserin katkısı ile azalmıştır.

Borik asit katkısı ile B_4C(T) 1.1/PVA kodlu kompozisyondan elde edilen 1wt% ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TG/DTA analizinde ise borik asidin camsı fazı oluşturma sıcaklığı ve bu durumun fiber ısıl işlemine etkilerini Şekil 5.15'te bakılmıştır. Borik asit katkılı ve ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi de 4 bölümden oluşmaktadır. Borik asit katkısı TGA çizelgesini tamamen etkileyerek kalan kütle oranını ve 500 ^{0}C'den sonra artan kütle miktarını da ciddi oranda arttırmaktadır. İlk bölümdeki kütlece azalma %9,4 olarak bulunmuştur. Bu kütlece azalma fiberlerde biriken nem ve safsızlıklarının miktarının göstergesidir.



Şekil 5.15 B_4C(T)1.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

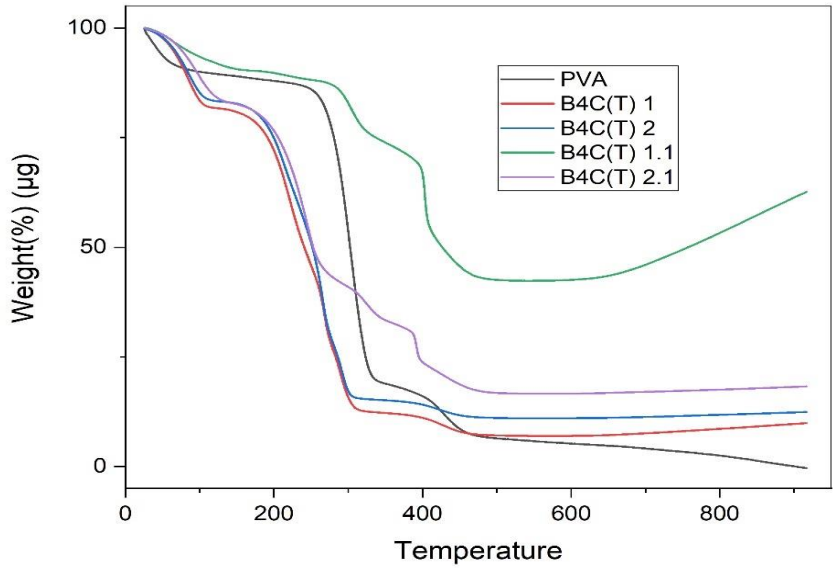
DTG analizinde ise ilk bölüme denk gelen 80 ^{0}C'de görülen pik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. Önceki bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerle kıyaslandığında ilk bölümdeki kütlece azalma kısmında düşüş olurken işlemin gerçekleştiği sıcaklıkta da düşüş olmuştur. İkinci bölümde ise %16,9 gibi TG/DTA analizindeki en büyük kütle azalması görülmektedir. Borik asit katkılı olan takviye çalışmalarında gözlenen ani ısı değişimi veren pik bu kompozisyondan üretilen fiberlerde de görülmüştür. Yan zincirlerin bozulması ile ana zincirin bozulmasını birbirine karıştıran bu ani değişim tüm TGA analizini değiştirmektedir. DTG analizinde yüksek şiddetli 305 ^{0}C'lerde kütle kaybının gerçekleştiğini göstermektedir. Ardından üçüncü bölüme bakıldığında kütlede %31,2'lik bir azalma DTG analizinde görülen 402,9 ^{0}C'deki ana zincirin bozulduğu pik ile sunulmuştur. Son olarak dördüncü bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %42,5 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %60'ın üzerine kadar çıktığı bulunmuştur. Daha önce de borik asit katkısı ile PVA nanofiberlerin bir kısmının PVB nanofiberlere dönüştüğü için kütle kalıntı miktarı çok fazla olmaktadır.



Şekil 5.16 B_4C(T)2.1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

Borik asit ve gliserin katkısı ile B_4C(T) 2.1/PVA kodlu kompozisyondan elde edilen 1wt% ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit ortak katkısından nasıl etkilendiği ve bu etkinin ısıl işlemde ortaya koyduğu değişimler Şekil 5.16'da TG/DTA analizinde verilmiştir. Borik asit ve gliserin katkılı ve ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi diğerlerinin aksine 5 bölümden oluşmaktadır. Borik asit katkısı TGA çizelgesini tamamen etkileyerek kalan kütle oranını ve 500 ^{0}C'den sonra artan kütle miktarını da ciddi oranda arttırmaktadır. Fakat gliserin katkısı ile bu oran daha düşük seviyelere çekildiğini burada olduğu gibi daha önce de görmüştük. İlk bölümdeki kütlece azalma %17 olarak bulunmuştur. Bu kütlece azalma fiberlerde biriken nem ve safsızlıklarının miktarının göstergesidir. DTG analizinde ise ilk bölüme denk gelen 94,8 ^{0}C'de görülen pik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. Önceki bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerle kıyaslandığında ilk bölümdeki safsızlık ve nemin uzaklaştığı sıcaklık çok yüksek olmuştur. Genel olarak kütlece azalma ne kadar büyükse o kadar yüksek bir sıcaklıkta bozulduğunu varsaymak mümkündür. İkinci bölümde ise %41,1 gibi TG/DTA analizindeki en büyük kütle azalması

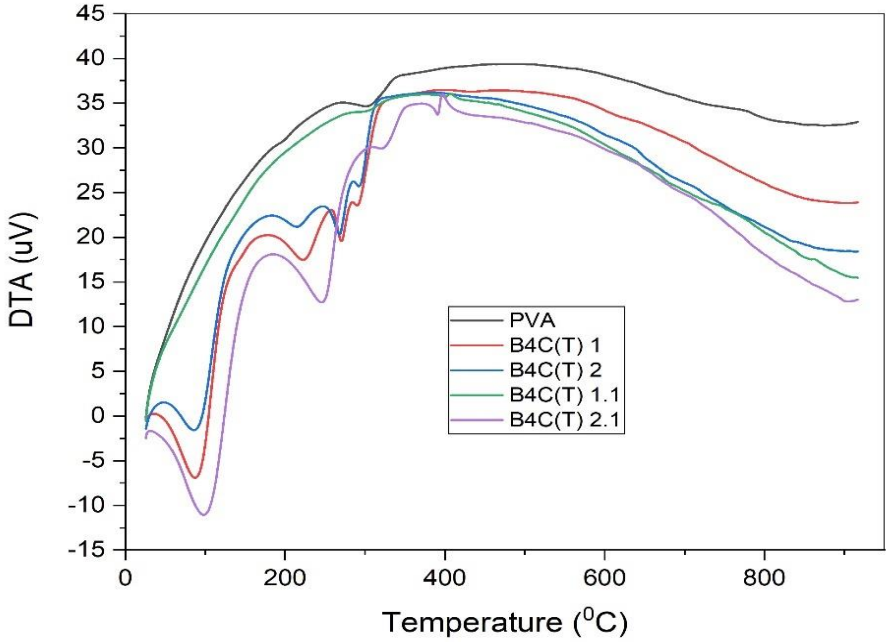
görülmektedir. Borik asit katkılı olan takviye çalışmalarında gözlenen ani ısı değişimi veren pik gliserin katkısı olsa bile yine de görülmüştür. Yan zincirlerin bozulması ile ana zincirin bozulmasını birbirine karıştıran bu ani değişim gliserin katkısı ile daha düşük bir şiddette gerçekleşirken tüm TGA analizini değiştirmektedir. Daha önceki DTG analizlerinde görülen yüksek şiddetli üçlü pik borik asit ve gliserin karışımı ile iki pike düşmüştür. 242,6 – 322,9 ^{0}C'lerde kütle kaybının gerçekleştiğini göstermektedir. Son bölüme bakıldığında ise 450 ^{0}C üzerindeki sıcaklıklarda 900 ^{0}C'ye kadar incelendiğinde kalan kütle 500 ^{0}C' de %16,9 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %20'ın üzerine kadar çıktığı bulunmuştur.



Şekil 5.17 B_4C(T)1, B_4C(T)2, B_4C(T)1.1, B_4C(T)2.1 kompozisyonlarından üretilen fiberlerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması

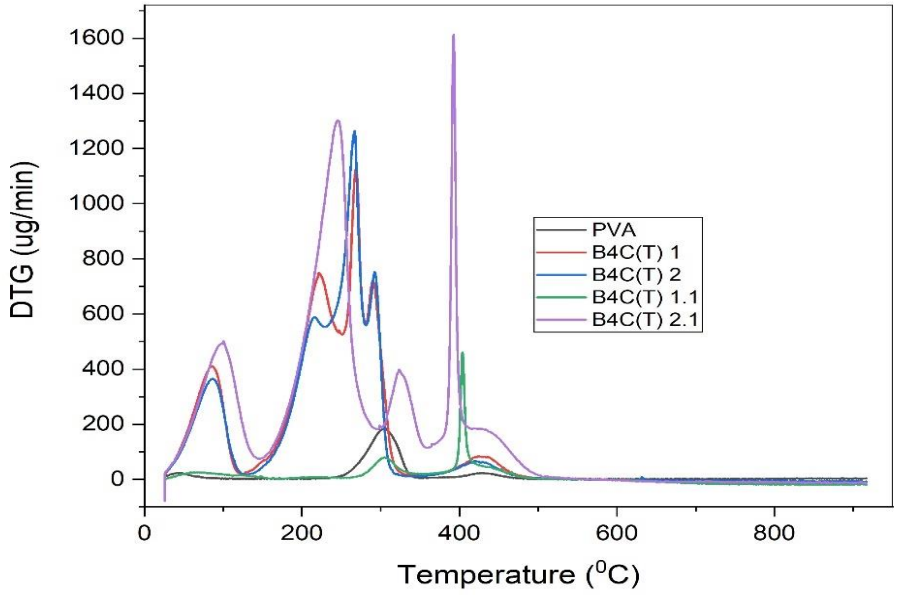
Ticari bor karbür takviyeli PVA kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin saf PVA nanofibere göre karşılaştırmalı TGA analizleri Şekil 5.17'de verilmiştir. B_4C(T)1, B_4C(T)2 ve B_4C(T)1.1 nanofiberlerin TGA analizi PVA nanofiberin TGA analizi gibi 4 bölümden gerçekleşirken B_4C(T)2.1 kompozisyonundan üretilen nanofiberler 5 bölümden gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar göstermiştir ki gliserin veya borik asit katkısı TGA analizini tamamen değiştirmektedir. Daha önce söylendiği gibi PVA analiz sonucu tamamen tükenirken B_4C(T)1'in %9,9'u, B_4C(T)2'nin %12,45'i, B_4C(T)1.1'in %62,61'i ve B_4C(T)2.1'in %18,27'si geriye

kalmaktadır. 500 ^{0}C'den sonra B_4C(T)1, B_4C(T)2 ve B_4C(T)2.1 kütlece çok az artış gösterirken B_4C(T)1.1'in kütlece çok büyük artışlara maruz kalmıştır. Borik asit etkisinin daha önceden kanıtlandığı gibi kütlece kalıntı miktarının artmasına neden olduğu görülmüştür.



Şekil 5.18 B_4C(T)1, B_4C(T)2, B_4C(T)1.1, B_4C(T)2.1 kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTA grafiklerinin karşılaştırılması

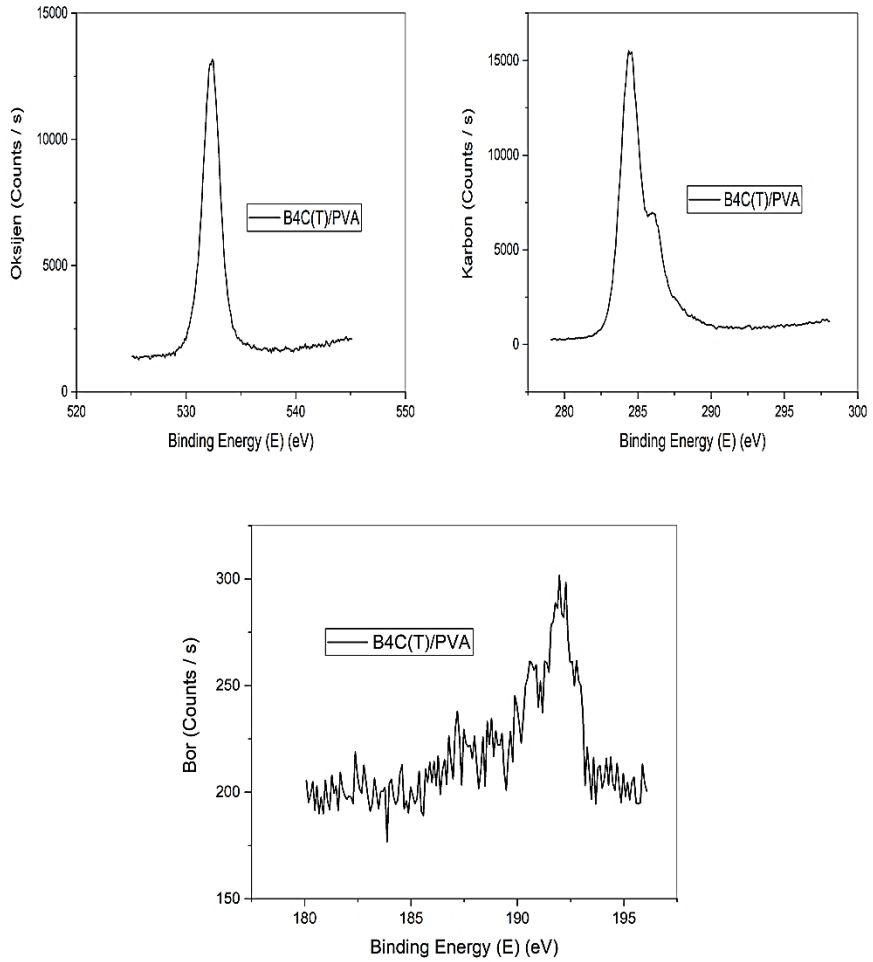
PVA ve Ticari bor karbür takviyeli PVA'ların solüsyonlarından elektro eğirme ile üretilen nanofiberlerin karşılaştırmalı DTA analizleri Şekil 5.18'de verilmiştir. Tüm yapılan analizlerde B_4C(T)1.1 grafik olarak diğerlerinden ayrışırken sadece gliserin katkısı eğrinin doğrusallığını bozmakla kalmadı B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen nanofiberler de gliserin etkisi yaratmıştır. Borik asit katkılı B_4C(T)1.1 hariç tüm polimerik nanofiberler 400 ^{0}C'ye kadar safsızlık, nem ve yan zincirlerin bozulması kısımlarında büyük dalgalanmalar yaşamaktadır. PVA nanofiberdeki DTA eğrisindeki azalma sabit bir düzleme girerken ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de ise çekirdeklenme etkisi ile azalma oranları çok daha fazladır. En büyük azalmayı en yüksek bor oranına sahip ve gliserin katkılı olan B_4C(T)2.1'in sahiptir.



Şekil 5.19 B_4C(T)1, B_4C(T)2, B_4C(T)1.1, B_4C(T)2.1 kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTG grafiklerinin karşılaştırılması

1wt% ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların DTG analizine etkileri verilmiştir. DTG analizinde PVA ve B_4C(T)1.1 dışındaki nanofiberler çok karmaşık piklere sahiptir. Borik asit katkıları sonucu ani değişimin olduğu 400 ^{0}C sıcaklıklarda borik asit katkısının etkisi görülmektedir. Gliserin katkısının ve saf bor karbür takviyesinin olduğu nanofiberler ise 0 – 400 ^{0}C arasında daha önce de bahsedilen B_4C(T)2 ve B_4C(T)1'de üç zirve ile B_4C(T)2.1'de ise iki zirve ile gösterilen piklerin oluşması safsızlık ve yaz zincirlerin yanması sırasında oluşan ani ısı değişimlerine yol açmıştır. Diğer kompozisyonlara göre gliserin fiber çevresini saran bir kaplama gibi hareket ettiği için analiz sırasında birden fazla noktada ani değişimlere neden olmaktadır. Çünkü fiber yapısı diğer kompozisyonlardan üretilen fiberlere göre çok daha fazla değişmektedir.

5.1.2.3 Ticari Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin EDX analizleri;

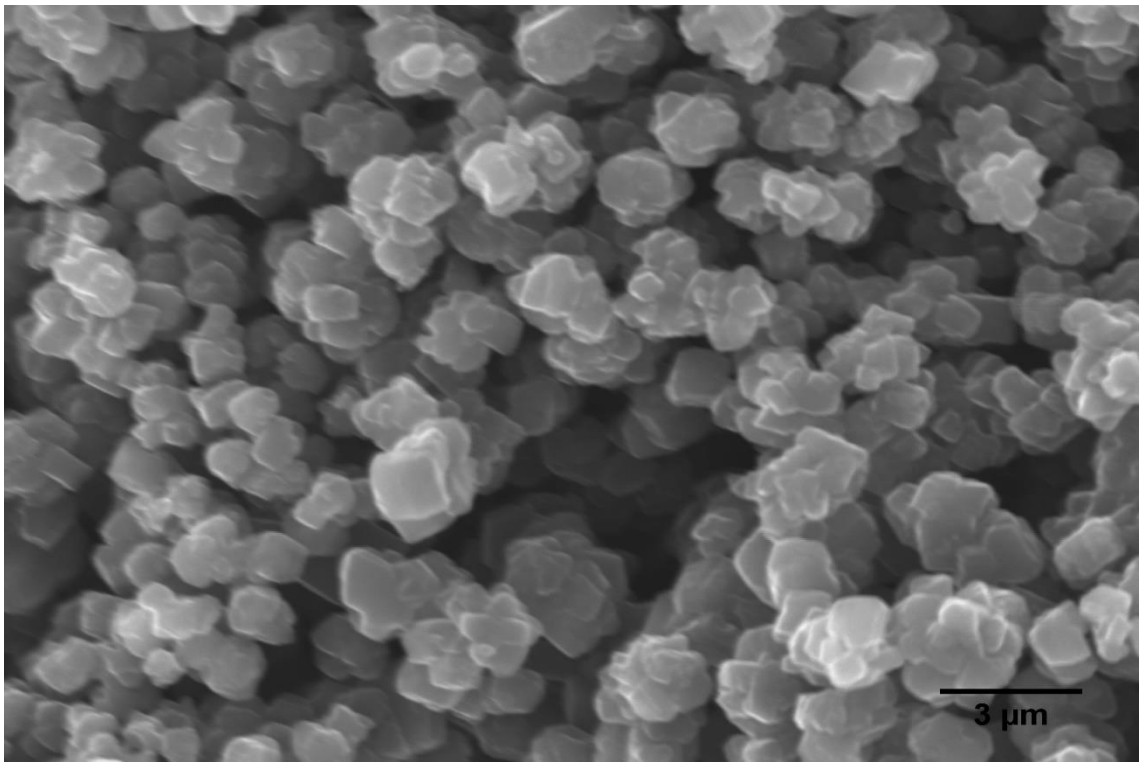


Şekil 5.20 B_4C(T)1 kompozisyonundan üretilen fiberlerin XPS analizleri

Şekil 5.20'de B_4C(T)1/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor bağlarının pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 13.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV değerinde 15.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. Bu değerler fiber tabaka oluştuğunu kanıtlamıştır. 187 eV 225 counts/s değerinde elementel bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 300 counts/s bor karbürün fiber yapıya katıldığını gösterirken B-O bağının oluşması da artık bor oksitlerinde fiber yapıda olduğunu göstermiştir.

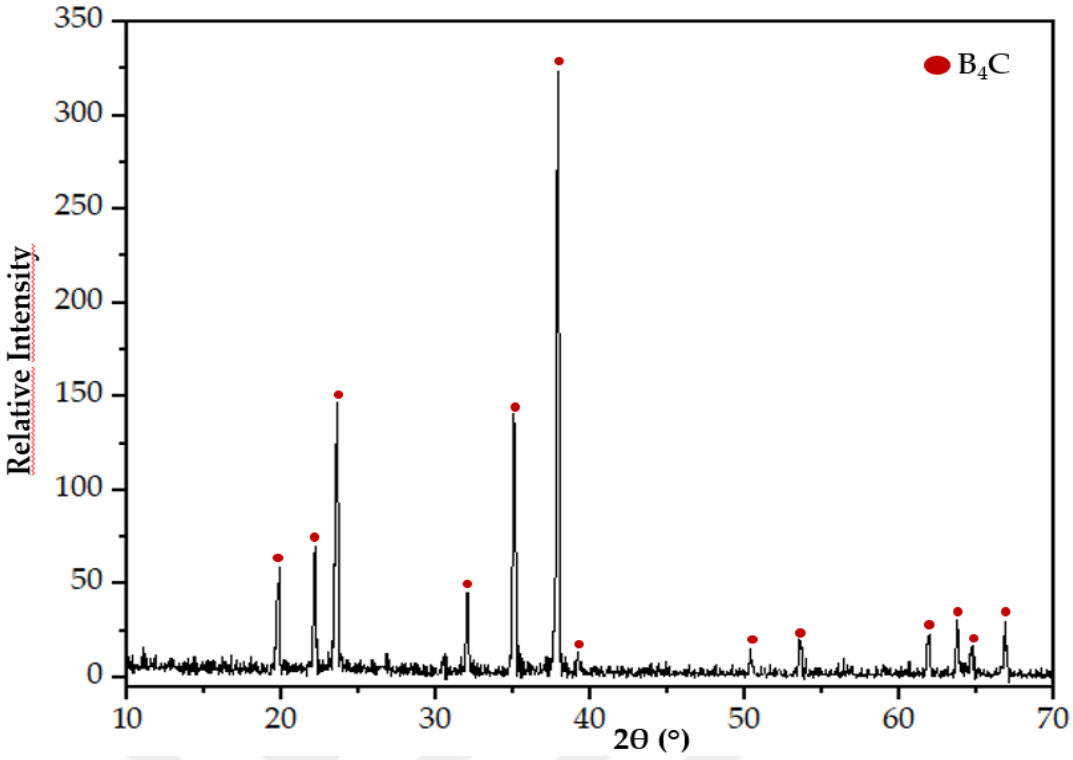
5.2 Elektro Eğirme Yöntemi ile Nano Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Üretilmesi Karakterizasyon Sonuçları

Grubumuz tarafından daha önce sentezi gerçekleştirilen bor karbür nano/mikro partiküller bu bölümde PVA nanofiberlere takviye yapılmıştır. Bor karbür nanoparçacıkların SEM görüntüsü Şekil 5.21' de verilmiştir. Nano boyutlu ve mikron boyutlu parçacıkların karışık olarak bulunduğu bor karbür parçacıkları PVA ile karıştırılarak daha önce üretilen ticari bor karbüre göre daha kaliteli ve yüksek yoğunlukta nanofiberlerin üretilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 5.21 Mikro/nano bor karbür parçacık SEM görüntüsü

Boyut olarak birbirinden farklı parçacıklar olsa da şekil olarak bir homojenlik sağlandığı için nano bor karbür takviyeli PVA nanofiber üretiminde homojen fiberlerin oluşmasına yardımcı olacaktır. Fiber yapı oluşturulurken tüm takviye parçacıklarında uygulandığı gibi yine etanol ile pozitif yüklenen bor karbür parçacıklar elektro eğirme ile nanofiber üretiminde kullanılmıştır. Pozitif yüklenmiş partiküller belirli bir desende dizilerek fiber matların aralarına ve içine yerleşmektedir.



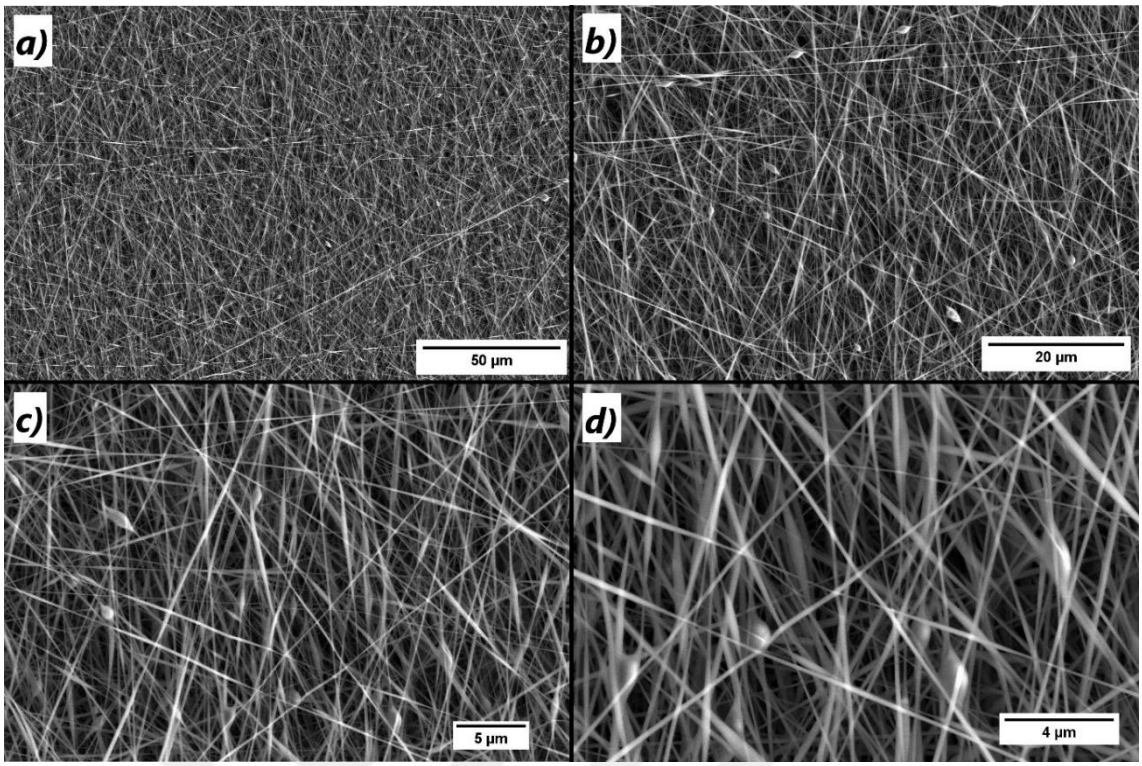
Şekil 5.22 Mikro/nano bor karbür parçacık XRD analizi

B_4C(N) tozlarının düzlemleri ve faz içerikleri XRD yöntemi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuç grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.22'de verilmiştir. 1500°C ısıl işlem sıcaklığında üretilen numunede artık bor oksite ya da amorf karbona rastlanmamıştır. Elementel bor içeren nano bor karbür parçacıklarda az miktarda grafit olduğu görülmüştür. Bor karbürün (104) ve (021) düzlemlerine ait iki karakteristik zirvesi Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu piklerin konumu ve zirve şiddeti üretilen bor karbür tozların stokiyometrik olarak oldukça bor karbüre yakın olduğunu göstermektedir. Bor karbür miktarının ticari bor karbüre göre daha yüksek olması nano bor karbür ile yapılacak fiber çalışmalarında kolaylık sağlayacaktır. Farklı birkaç malzeme karışımı yerine tek bir içeriğe sahip bir malzeme kullanılması gereksiz etkileşim ve reaksiyonları engelleyerek daha uzun ve düzenli fiber yapıları oluşturacaktır. İçeriğinde atık grafit ve bor oksit minimum düzeyde olması fiber kalitesinde ciddi iyileşmelere neden olmuştur. Ticari bor karbürün içeriğindeki istenmeyen safsızlıkların neden olduğu bozuk fiber yapılar ve katılaşmış solüsyon artıklarının da tamamen yok olmasına sebep olmuştur.

Tablo 5.3 Mikro/nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ve solüsyon parametreleri

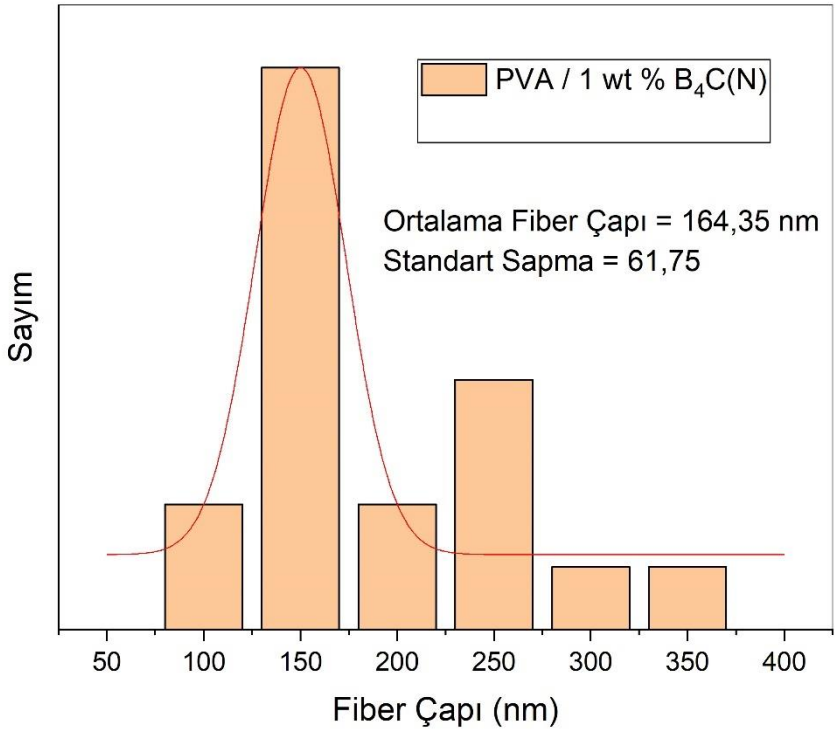
Kod	Kompozisyon	Ağırlıkça kompozisyon (wt%)	Uygulanan Voltaj (kV)	Besleme hızı ml/dk	Yoğunluk (d)g/ml
$B_4C(N)$ 1	Saf Su + Etanol + PVA + $B_4C(N)$	PVA=5 $B_4C(N)$=1	15	0,01	1,107
$B_4C(N)$ 1.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + $B_4C(N)$	PVA=5 H_3BO_3=1.25 $B_4C(N)$=1	15	0,01	1,160
$B_4C(N)$ 2	Saf Su + Etanol + PVA + Gliserin + $B_4C(N)$	PVA=5 Gliserin=1.25 $B_4C(N)$=1	15	0,01	0,968
$B_4C(N)$ 2.1	Saf Su + Etanol + PVA + H_3BO_3 + Gliserin + $B_4C(N)$	PVA=5 H_3BO_3=1.25 Gliserin=1.25 $B_4C(N)$=1	15	0,01	1,066

$B_4C(N)$ ile sol jel yönteminde hazırlanan solüsyonların özellikleri ve elektro eğirme sırasındaki çalışma parametreleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi 5wt% PVA solüsyonu etanol ile pozitif yüklenmiş 1wt% oranında $B_4C(N)$ mikro/nano tozları katılmıştır. 1wt% borik asit ve 1wt% gliserin katkısı ile fiber kalitesi arttırılmak istenmiştir. Tüm kompozisyonlarda 15 kV voltaj uygulanırken besleme hızı 0,01 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Bu sabit değerlerde malzeme içerik ve katkılarının fiber yapı üzerine etkisi araştırılmıştır.



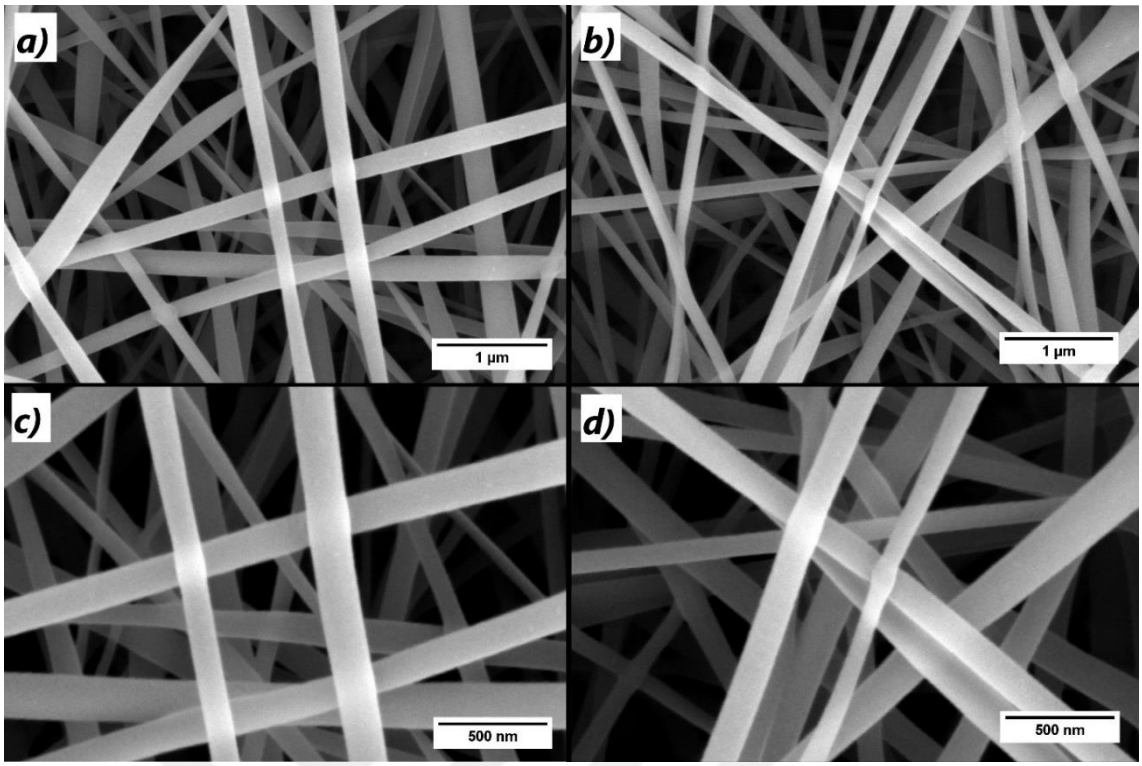
Şekil 5.23 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

$B_4C(N)$/PVA kompozisyonundan üretilen ağırlıkça %1 nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri Sekil 5.23'te verilmiştir. 2000X – 5000X – 10000X – 20000X büyütmelerde görüntüler alınan nanofiberlerin yüksek kalitede ve yüksek yoğunlukta fiberlerin oluştuğu görülmüştür. Fiber yapıların genelinde düz ve stabil olması mikro/nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Fiber içerisinde irili ufaklı boncuk formasyonlarının oluştuğu da göz ardı edilmemelidir. Bor karbür nano parçacıklar fiber içinde sıkışarak boncuk formasyonları oluştuğunu daha önce bor parçacık katkılı fiberlerde de görülmüştür. Ticari bor karbüre göre kıyaslama yapıldığında arada morfolojik olarak çok büyük farklar oluştuğu görülmektedir. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerde fiber kalınlıkları nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerden yaklaşık 10 kat daha fazla olmasına ek olarak da fiber yoğunluğu %80 olarak daha azdı. Bu artış bizlere ticari bor karbür yerine grubumuzun ürettiği bor karbürler kullanıldığında fiber kalitesinin gözle görülür şekilde artış gösterdiğini kanıtlamıştır.



Şekil 5.24 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin boyut analizi

Image J ile yapılan ölçümlerde ortalama fiber kalınlığı 70 nm ila 150 nm arasında değişiklik gösterse bile yer yer oluşan boncuk formasyonları fiber kalınlığını 350nm değerlerine kadar çıkarabilmektedir. 5ağ. % PVA ve 1wt% $B_4C(N)$ ile takviyelenen fiberlerin ortalama fiber boyutu 164,35nm bulunurken standart sapma değeri 61,75 olmuştur. Standart sapmanın düşük olması fiber kalitesinin bir göstergesidir. Düşük fiber kalınlık ortalaması ile ticari bor karbür fiberlerine göre fiber yapının iyi yönlü değiştiği anlaşılmıştır. Ortalama fiberlerin çoğunluğu 150nm boyut civarında toplanırken bazı fiberlerin ise boyutlarının 250nm etrafında toplanmış olması Şekil 5.24'te görülmektedir. Çok düşük boyutlu bor karbür partiküllerin fiber tabaka içinde sıkışması ile fiberler boncuk dediğimiz formasyonları oluşturdukları için fiber kalınlıklarında artış olmuştur. Fakat bazı bor karbür partiküllerin fiber yapılardan çok daha büyük olması nedeniyle fiberin içinde değil fiber yapıların arasında sıkışıp kaldığına işarettir.



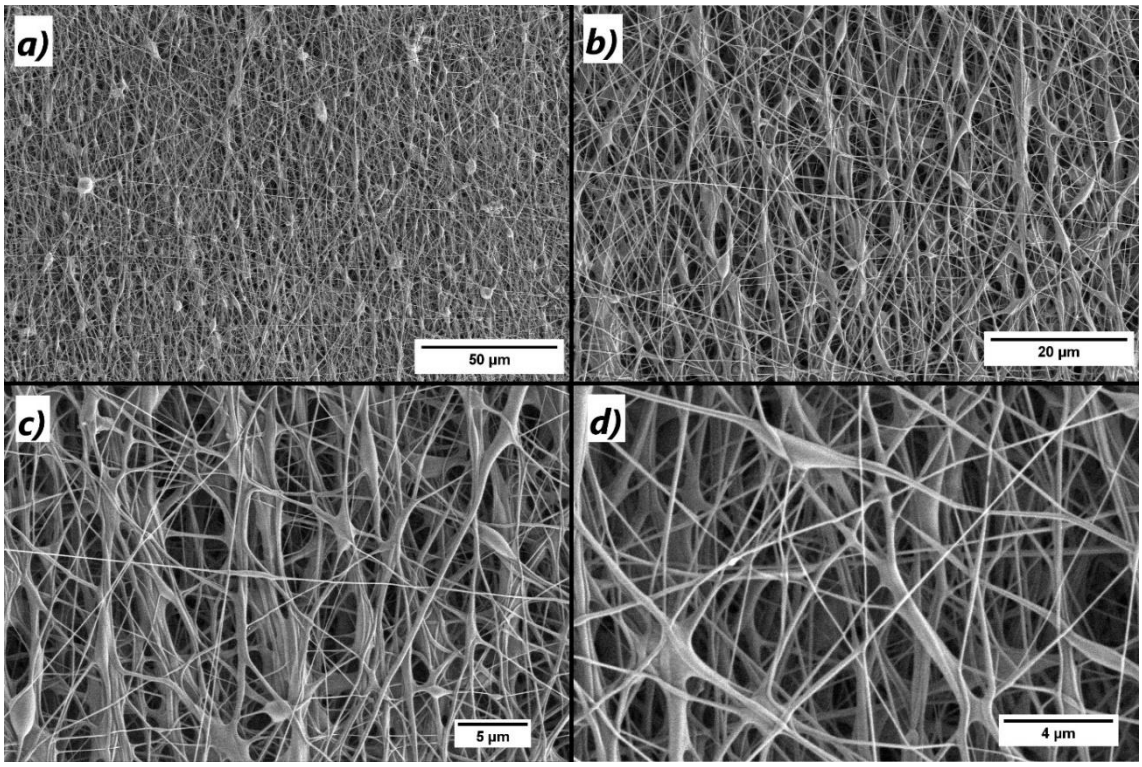
Şekil 5.25 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin HR-SEM görüntüleri

$B_4C(N)$/PVA kompozisyonundan üretilen 1wt% ağırlıkça nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin fiber yapılarını daha iyi anlayabilmek için fiberler altın kaplanarak yaklaşık 160.000X büyütmelere kadar çıkılarak HR-SEM ile alınan görüntüler Şekil 5.25'te verilmiştir. $B_4C(N)$/PVA nanofiberleri $B_4C(T)$/PVA nanofiberlerine göre çok daha düzenli ve sıralı dizilmiş bir görüntü vermektedir. Bu yapısıyla daha çok 1ağ.% nano bor takviyeli PVA nanofiberleri andıran $B_4C(N)$/PVA nanofiberler Şekil 5.25 (c) ve (d) incelendiğinde 160.000X büyütmede yaklaşık 70nm ve altında fiberler de oluşabildiğini kanıtlamıştır. Fiberlerin yüzeylerine bakıldığında pürüzsüz görülmektedir. Ticari bor karbür katkılı fiberler ile kıyaslandığında ticari bor karbür katkılı olanların yüzeyinde pul görünümlü ayrılmalar görülürken nano bor karbür ile hazırlanan numunelerde ise fiber yapıları düz ve pürüzsüz olarak görülmektedir. Bu farklılığın en önemli sebebi partikül boyutunun ticari bor karbür de çok büyük olması nedeniyle düzenli fiberlerin oluşamamasından kaynaklanmaktadır. Ticari bor karbür de fiber içine sıkışan büyük boyutlu partiküller fiberlerin çatlamasına sebep olurken nano bor karbür

katkılı olanlar fiberlerin arasına dahil olduğu için PVA nanofiberlerde bozulma olmamıştır.

5.2.1 Nano Bor Karbür Akviyeli PVA Nanofiberlerin Borik Asit Ve Gliserin Katkısı Morfoloji Değişimleri;

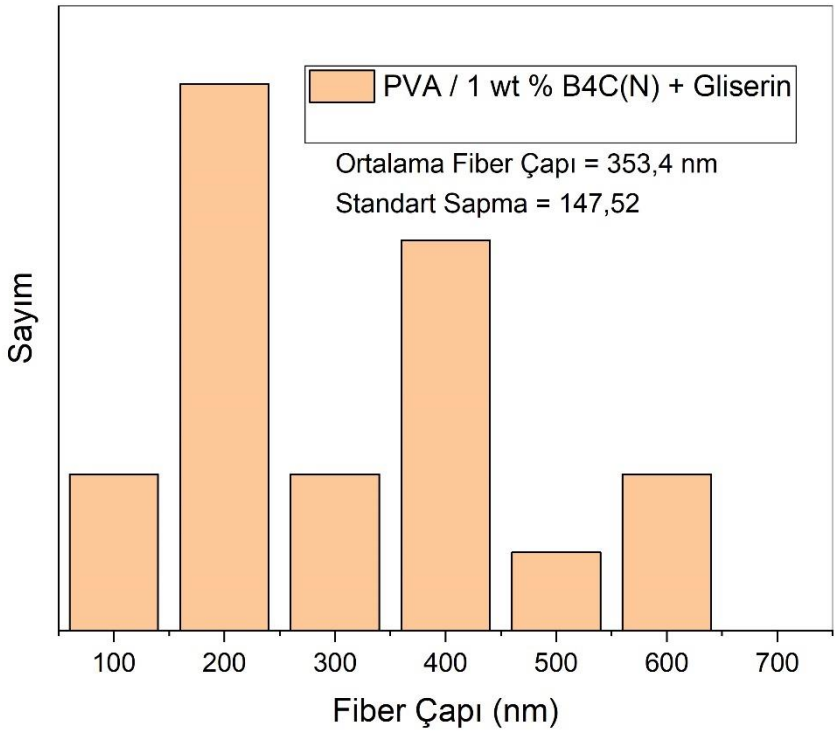
Elementel bor ve ticari bor karbürde olduğu gibi gliserin ve borik asit katkısı fiber kalitesini geliştirmek için mikro/nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerde de kullanılmıştır.



Şekil 5.26 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Gliserin katkılı $B_4C(N)$/PVA kompozisyonundan üretilen ağırlıkça %1 nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri Sekil 5.26'da verilmiştir. Daha önce elementel bor parçacıkları ve ticari bor karbür parçacıkları takviyeli PVA nanofiberlerin üretimine etkisi incelenen gliserin bu seferde nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin üzerine etkisi incelenmek istenmiştir. Muadillerine kıyasla daha ince fiber yapılara sahip olması dışında genel olarak gliserin yine fiberlerin üzerinde aynı etkiyi yapmıştır. Önceki çalışmalarda gözlendiği gibi fiber aglomerasyonu dediğimiz fiber bozulması görülmüştür. Bu bozulma fiberler oluşurken düşük iletkenlik nedeniyle oluşan fiberlerin birbirleriyle çaprazlanması

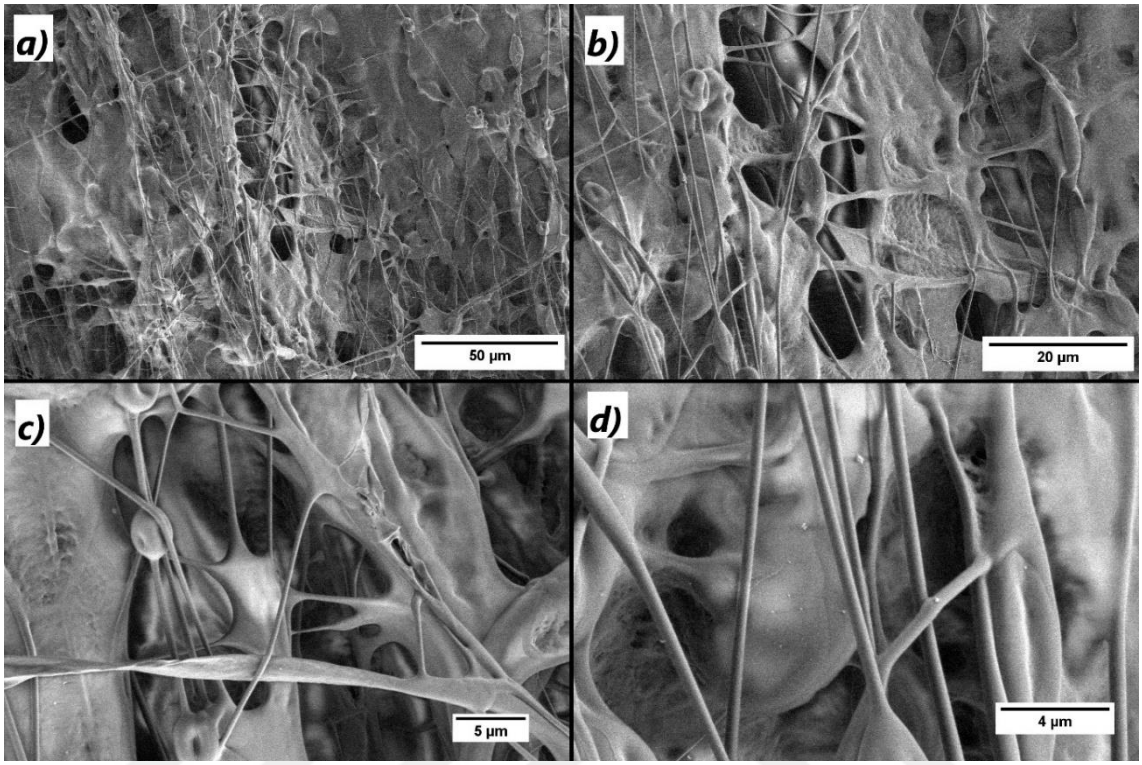
sonucu ve fiberlerin üst üste binerek birkaç fiberin tek fiberde toplanması ile oluşmaktadır. Bu olumsuzluklar fiber yapının bozulmasına ve fiberlerin kalınlıklarının artmasına neden olmuştur.



Şekil 5.27 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin boyut analizi

Fiber kalınlığı 50nm ila 650nm arasında değiştiği Image J programı ile yapılan kalınlık ölçümlerinde Şekil 5.27'de verilmiştir. 5ağ. % PVA, 1wt% $B_4C(N)$ takviyesi ve 1ağ. % Gliserin katkısı ile hazırlanan fiberlerin ortalama fiber boyutu 353,4nm bulunurken standart sapma değeri 147,52 olmuştur. Gliserin katkısı olmayan orijinal kompozisyonla hazırlanan fiberlerin boyutlarına göre neredeyse 2 katlık bir kalınlık artışı görülmektedir. Gliserin katkısı fiber yapıda fiber dolaşıklığı olarak adlandırılan birkaç fiber aynı yerde germe kuvvetlerine maruz kalması ile oluşan tek bir kalın fiber görünen fiber yapıları ortaya çıkmıştır. Bu nedenle fiber kalınlıkları bazı noktalarda ortalama fiber kalınlığının çok üstüne çıkarak 600nm civarında fiberlerin görülmesine sebep olmuştur. Gliserin genel olarak fiber yapı üzerinde iki farklı değişikliğe sebep olmaktadır. İlkini fiber dolaşıklığı olarak

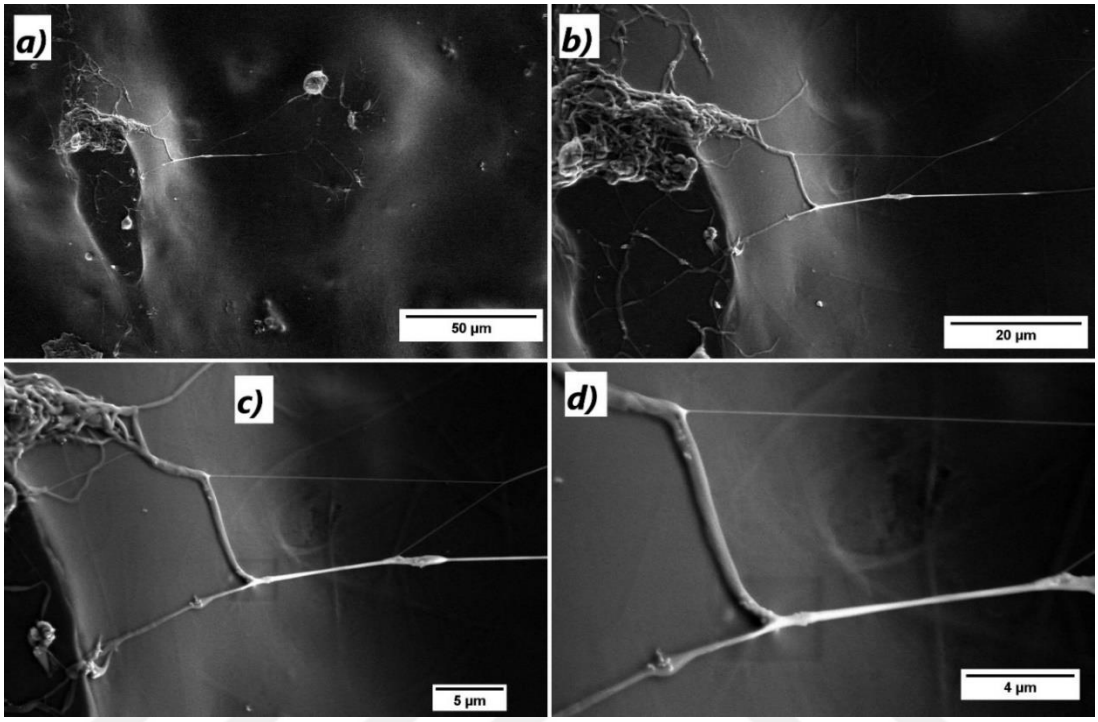
yukarıda anlatılmıştı. İkincisi ise fiber yapının gliserinle kaplanarak gerilme sırasında gerilme kuvvetlerinin direk fibere etkimesi de fiberlerin oluşmasını sağlayan etkidir.



Şekil 5.28 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

Borik asit katkılı $B_4C(N)$/PVA kompozisyonundan üretilen 1ağ. % ağırlıkça nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri Sekil 5.28'de verilmiştir. İlk çalışmamızdan itibaren borik asit PVA yapısını değiştirdiği ve PVB molekül zinciri oluştuğu bu nedenle PVA nanofiber yapısının bozulduğu görülmüştür. $B_4C(N)$/PVA kompozisyonuna borik asit eklenmesi ile muadilleri gibi fiber yapıda tamamen bir bozulma oluşarak bazı bölgeler dışında fiber oluşumu bulunamamıştır. Fiberler $B_4C(N)$/PVA solüsyonu fibere dönüşmeden hedefe hareket etmektedir. Normal şartlarda solüsyon fibere dönüşürken borik asit katkısı ile PVB fiber oluşumu zorlaşmaktadır. Bu nedenle solüsyon direk olarak sertleşerek hedefteki Al folyo üzerine yapışmaktadır. Çok az bölümde oluşan PVB fiberler ise solüsyon içinde sıkışıp kalmaktadır. Bu durum çok fiber oluşumu için olumsuz bir örnek oluştursa bile kalkanlama çalışmalarında pozitif etki yapabilir. Ticari bor karbürde olduğu gibi nano bor karbür takviyeli çalışmalarda da bor oksit camsı fazlar fiberleri kapsayarak

gözenek ve fiber oluşumuna izin vermemiştir. Normal şartlarda daha yüksek sıcaklık ile oluşan camsı faz yüksek voltajın etkisi ile PVB solüsyonundan fibere dönüşürken bor karbür içindeki artık bor oksitlerin etkisi ile camsı faz oluşturmaktadır.



Şekil 5.29 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

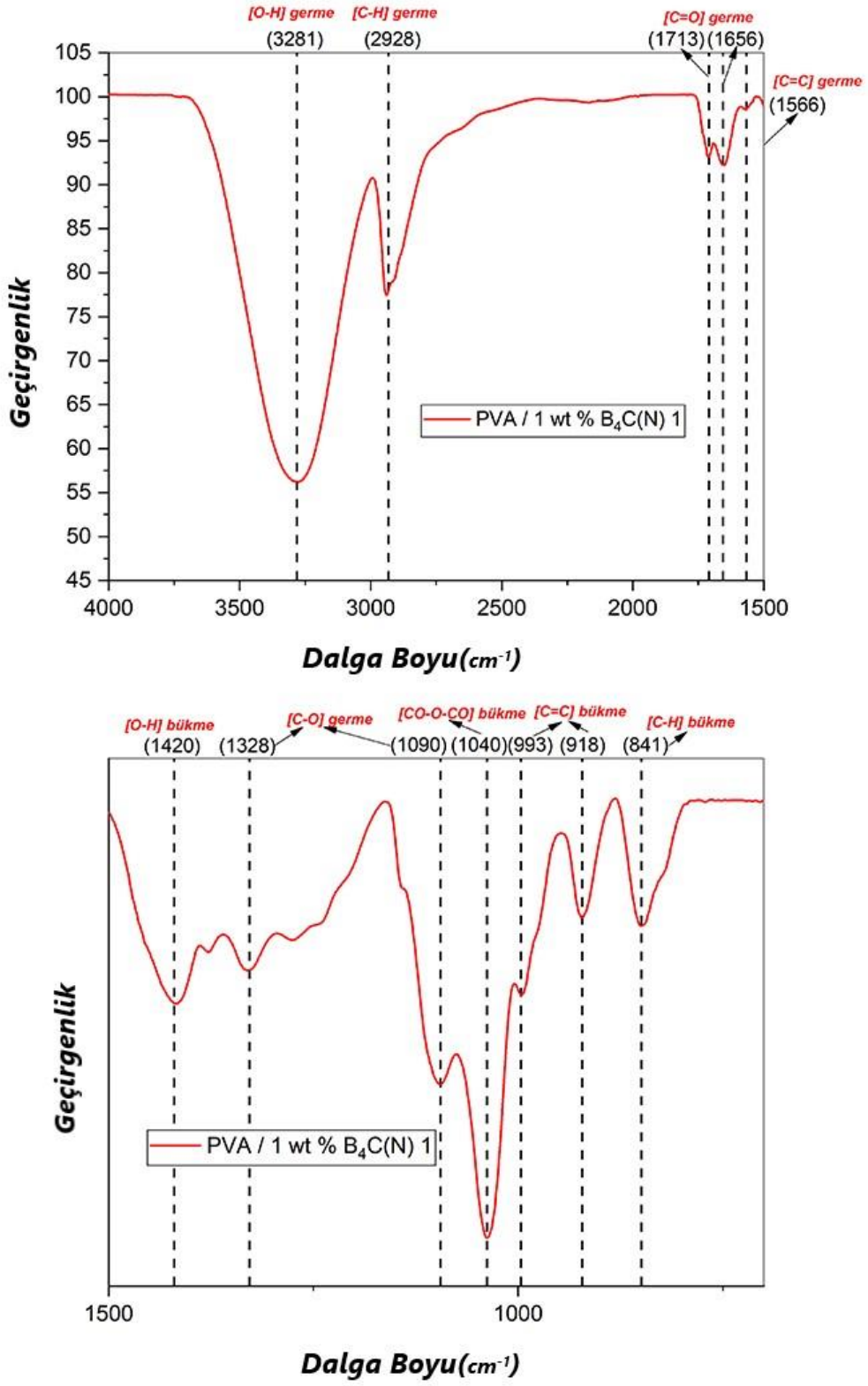
Borik asit ve gliserin katkılı $B_4C(N)$/PVA kompozisyonundan üretilen %1 ağırlıkça nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin SEM görüntüleri verilmiştir. (Şekil 5.29) Diğer nano bor karbür çalışmalarına göre bu kısımda oluşan fiberler tamamen yapısını kaybetmiştir. Çok küçük bir bölgede fiber yapıya benzer oluşumlar görülse bile yaklaşık %98 bölgede Al folyo üzerinde çok ince bir solüsyon tabakası oluştuğu için fiber oluşumunda söz etmek doğru olmaz. Borik asit önceki örneklerde de gördüğümüz gibi solüsyonun fibere dönüşememesi sonucu fiber yapının bozulmasını sağlarken gliserin ise fiberlerin birleşmesi ile fiber aglomerasyonunu tetiklemiştir. Her ikisinin de aynı kompozisyonda kullanılması ile elde edilen solüsyonun elektro eğirme işlemi sonucu ise fiber yapının oluşmadığı görülmüştür.

5.2.2 Mikro/Nano Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin Karakterizasyonu;

$B_4C(N)$ kompozisyonlarının FT-IR analizleri nano/mikro bor karbür takviyesinin PVA molekül zincirini nasıl etkilediği ve zincir yapısında değişikliğe sebep olup olmadığı üzerine oluşan piklerin detaylı incelenmesi yapılmıştır. FT-IR analizinde elektro eğirme ile fibere dönüştürülen numunelerin saf PVA'ya göre ticari bor karbür takviyeli PVA'nın yeni bağ oluşumlarına yol açıp açmadığı ve mevcut bağların şiddetindeki değişimleri belirlenmektedir. Nano bor karbür borik asit gibi PVA ile etkileşime girmediği için PVB molekül yapısı oluşmamıştır. Bu nedenle nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberler PVA nanofiberlerin karakteristik piklerine benzer pikler vermiştir.

5.2.2.1 FT-IR Analizleri;

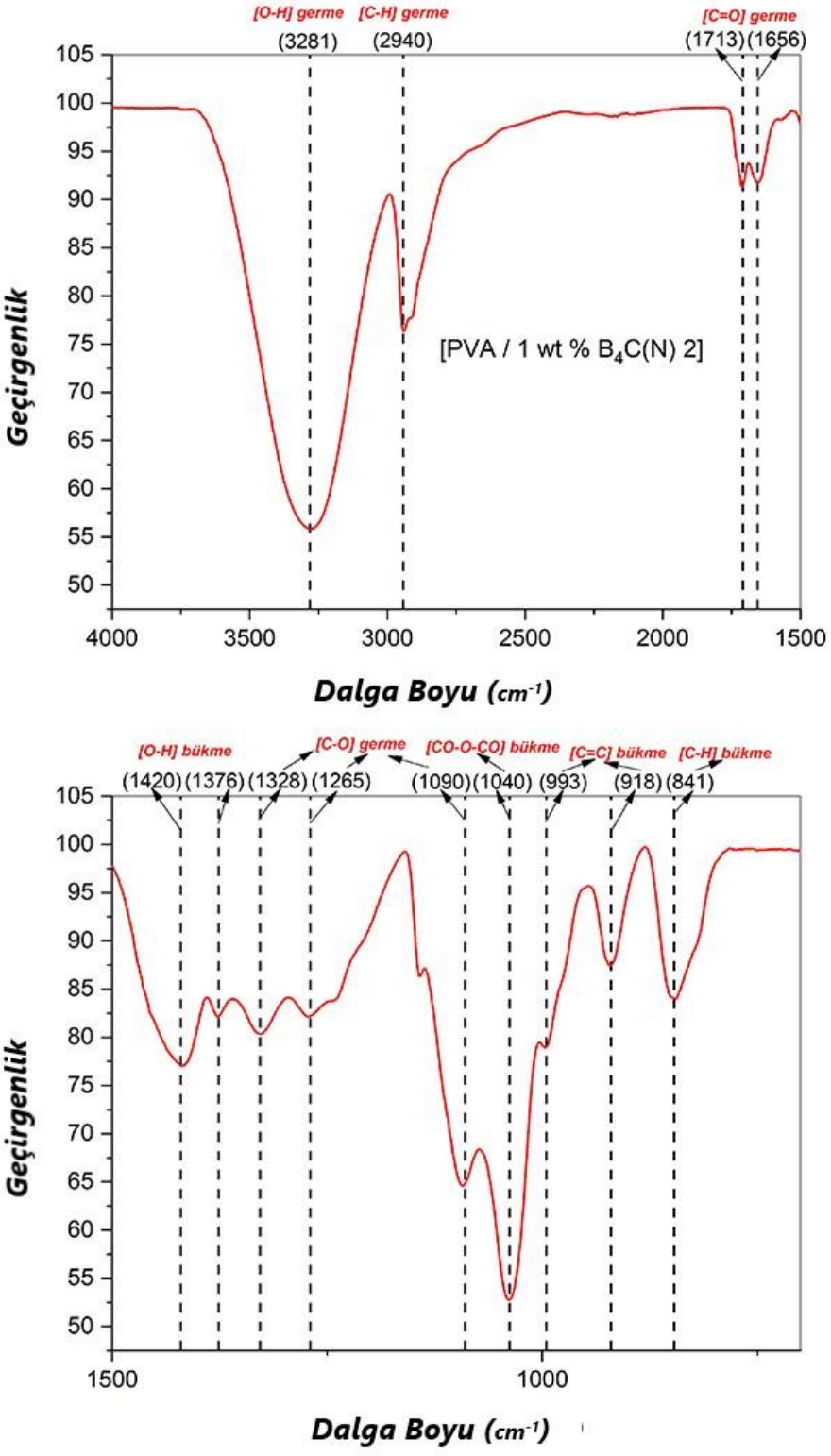
Ağırlıkça %1 nano bor karbür, ağ.% 5PVA saf su içerisinde sol ile hazırlanan solüsyonun elektro eğirme sonucu fibere dönüşmüş halleri FT-IR analizi ile incelenmiştir. $B_4C(N)$ kompozisyonlarının analiz grafikleri incelendiğinde bor karbür ve PVA'ya ait pikler görülmüştür. Bütün $B_4C(N)$ kompozisyonlarından 5ml ayrılarak analiz yaptırılmıştır. Mikro/nano bor karbür ve PVA içeriklerinden oluşan kompozisyonlar saf PVA ve saf nano bor karbür FT-IR verileri ile karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda saf suda çözünen PVA ardından nano bor karbür takviyesi ile oluşan solüsyonların fibere dönüşümünden sonra hangi bağların aktif olarak bulunmaya devam ettiği ve yeni olarak hangi bağların oluştuğu anlaşılmıştır. Nano bor karbürün FT-IR analizinde öne çıkan en önemli pik B-O-C piki olan 1090 cm^{-1} frekansında görülmektedir. PVA fiberin sahip olduğu orijinal pikler olan 3281 cm^{-1} 2928 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1} frekanslarına denk gelen O-H, C-H ve C-O bağlarının pikleri nano bor karbür takviyelenmesine rağmen yine yapıda görülmektedir. Nano bor karbür takviyeleri az da olsa PVA ile artık grafit ve artık bor oksit ile etkileşim vermektedir. Bu nedenle sadece B-O-C bağı değil 1656 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} frekanslarındaki B-OH ve B-O bağları da görülmektedir.



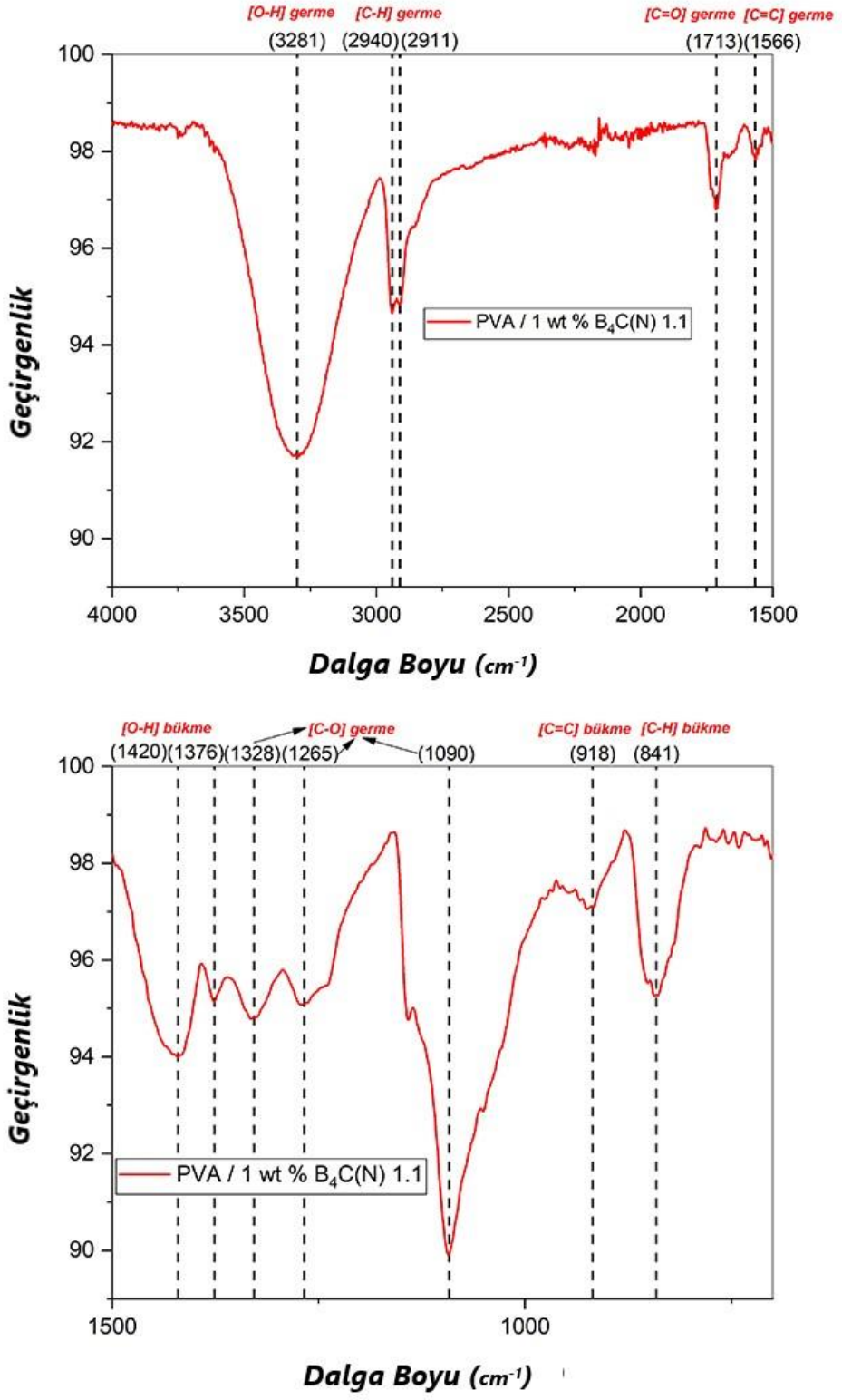
Şekil 5.30 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

Etanol ile pozitif yüklenmiş nano bor karbür parçacıkları ile PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin FT-IR analizi Şekil 5.30'da incelendiğinde 3281 cm^{-1}, 2928 cm^{-1}, 1713 cm^{-1}, 1656 cm^{-1}, 1566 cm^{-1}, 1420 cm^{-1}, 1328 cm^{-1}, 1090 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}, 993 cm^{-1}, 918 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} frekanslarına denk gelen (O-H)germe, (C-H)germe, (C=O)germe, (C=C)germe, (O-H)bükme, (C-O)germe, (CO-O-CO)bükme, (C=C)bükme ve (C-H)bükme bağları gibi piklerin yüksek şiddetlerde nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerde görüldüğü anlaşılmıştır. Ticari bor karbür ile neredeyse aynı pikleri veren nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberler kimyasal bir reaksiyon etkisinin çok düşük miktarda bor karbür yapı etkileştiğini göstermiştir. Bor karbür ve atık bor oksit etkisi ile 1090 cm^{-1} frekansında B-O-C bağı, 1420 cm^{-1} ve 1328 cm^{-1} frekanslarında B-O bağı ve 1656 cm^{-1} frekansında ise B-OH bağlarının da pikleri normal PVA pikleri ile üst üste gelerek saf PVA'ya göre çok daha yüksek pik değerleri vermektedir. Ticari bor karbür de olduğu gibi nano bor karbür analizinde de CO-O-CO bağı bor karbür etkisi ile karboksil grubun değişimine sebep olmaktadır.

1wt% gliserin katkısı ile 5wt% PVA ve 1wt% mikro/nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin FT-IR analizleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Gliserin katkısı orijinal kompozisyona göre bulunduğu tüm solüsyonlarda fazladan birkaç reaksiyona neden olduğu için FT-IR analizine ekstradan birkaç pik daha eklemiştir. $B_4C(N)2$ isimli kompozisyonunda gliserin katkılı nano bor karbür takviyeli solüsyonlardan üretilen PVA nanofiberlerin FT-IR analizi Şekil 5.31'de verilmiştir. Şekil 5.30'daki $B_4C(N)$ fiber FT-IR analizi ile Şekil 5.9'daki gliserin katkılı $B_4C(N)2$ Fiber FT-IR analizi karşılaştırıldığında 1566 cm^{-1} frekansındaki C=C bükme bağına ait pikin yok olduğu ve 1376 cm^{-1} ve 1265 cm^{-1} frekanslarındaki (C-O) germe bağı piklerinin oluştuğu görülmektedir. 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının daha belirginleşmesi gliserinin artık bor oksitlerin yapıya katılmasını hızlandırdığı ve oranı arttırdığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte 994 cm^{-1} ve 921 cm^{-1} frekanslarındaki C=C bağlarının da belirginleşmesi gliserin yapısındaki çiftli karbon bağlarının etkisinden kaynaklanmaktadır.



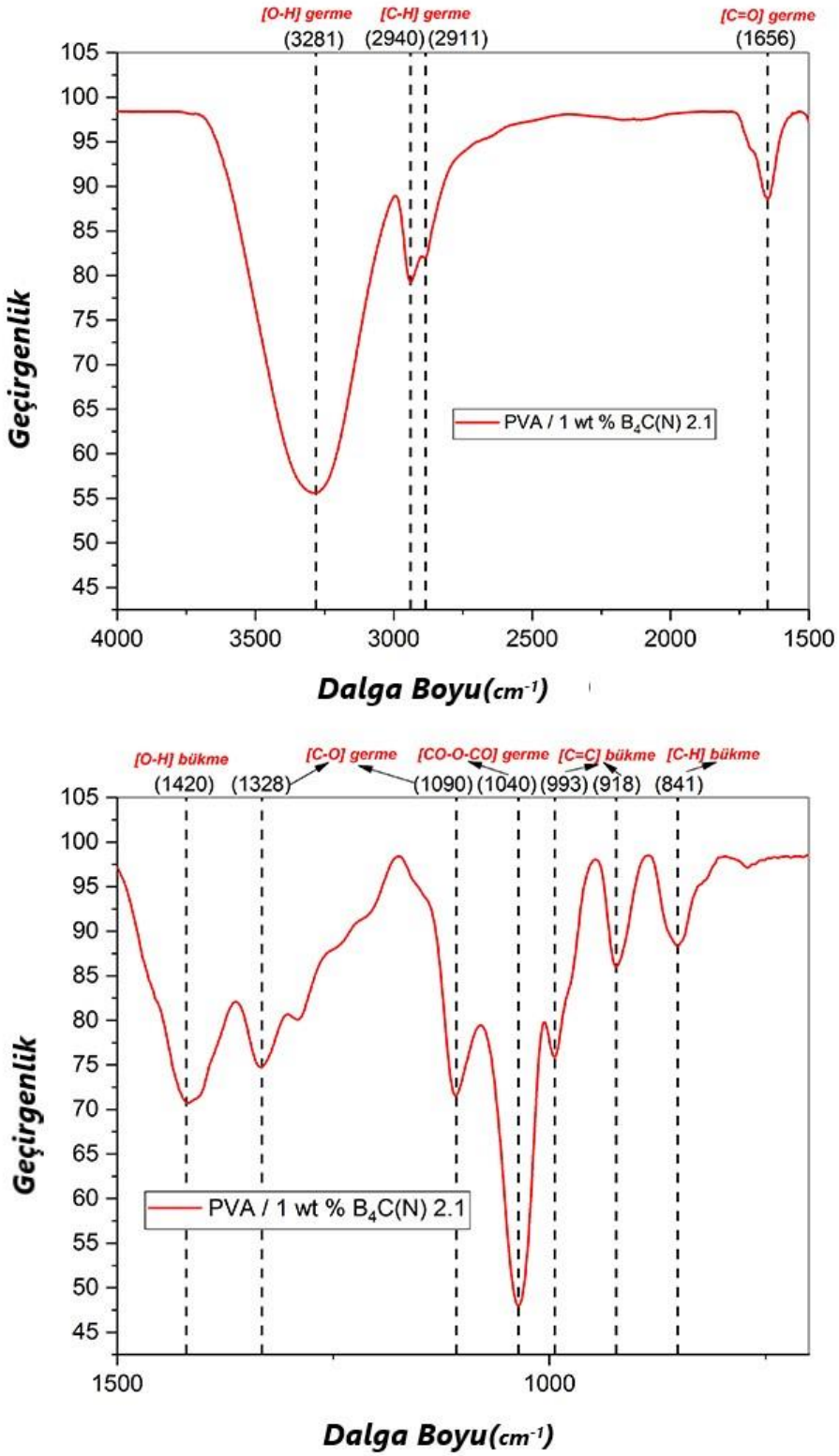
Şekil 5.31 $B_4C(N)2$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



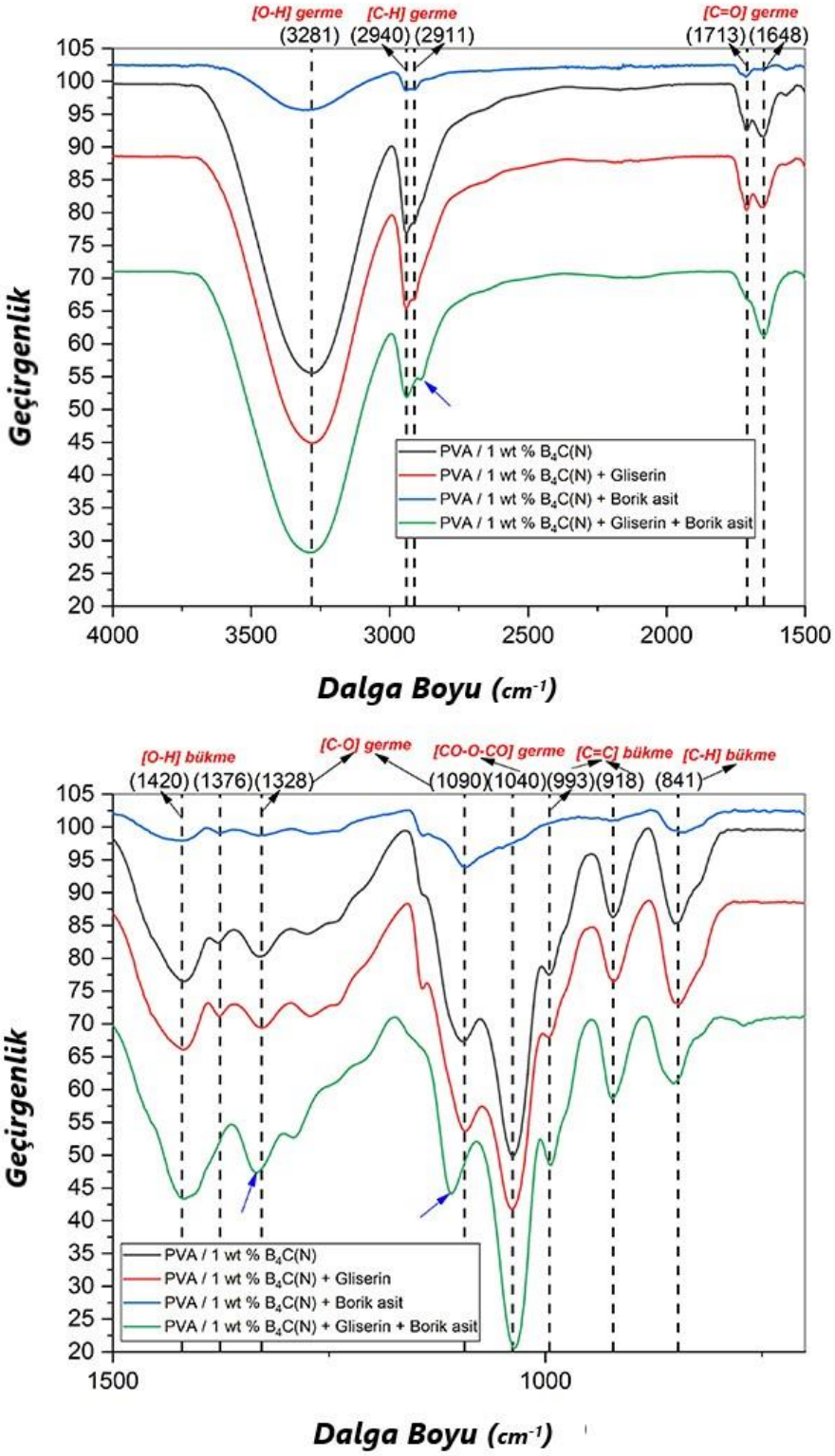
Şekil 5.32 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri

5wt% PVA, 1wt% nano bor karbür ve 1wt% Borik asit katkısı kullanılarak saf suda sol jel ile hazırlanan solüsyondan elektro eğirme yöntemi üretilen fiberlerin FT-IR analizleri Şekil 5.32'de verilmiştir. Grubumuzun ürettiği nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin FT-IR analizinde farklı olarak borik asit katkılılarda fazladan pikler oluştuğu diğer analizlerle kıyaslandığında açığa çıkmaktadır. Üretilen mikro/nano bor karbür takviyesi ile borik asit katkısı birlikte 1656 cm^{-1} frekansında bulunan B-OH bağının ve 1420 cm^{-1} frekansındaki B-O bağlarının şiddetlerinde artış ve yerlerinde küçük değişikliklere neden olmuştur. Borik asit katkısı PVA ile etkileşime girerken nano bor karbür çok daha önceden sinterlendiği ve kimyasal inert olduğu için herhangi bir değişikliğe uğramadan yapıya katılmaktadır. Fakat borik asidin PVA ile etkileşiminden molekül yapısını değiştirerek PVB dönüştüğünü öğrenmiştik. Yine aynı şekilde nano bor karbür PVA fiberlerine değil PVB nanofiberlerine takviye edilmiş olmaktadır. Bu nedenle borik asit katkısı FT-IR analizlerinde çok büyük değişimlere neden olmaktadır.

Şekil 5.33'te ise sırasıyla ağırlıkça %5 PVA, %1 mikro/nano bor karbür takviyeli, %1 borik asit ve %1 gliserin katkılı hazırlanan fiberlerin FT-IR analizi verilmiştir. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de olduğu gibi nano bor karbür takviyeli PVA nanofiber üretiminde de gliserin ve borik asit katkıları ayrı ayrı solüsyonda farklı reaksiyonlara ve bağ yapılara neden olurken aynı zamanda da fiber yapıyı tamamen bozmaktadır. B_4C(N) 1.1 ve B_4C(N) 2.1'in SEM görüntüleri incelendiğinde nano bor karbür katkısının da fiber yapının elektro eğirme için uygun hale gelmesine yardımcı olamamıştır. Ticari bor karbür katkılılarda olduğu gibi gliserin katkısı viskozite ve yoğunluğu arttırması ile borik asit katkısı ise viskozite artışı ve akışkanlık azalması ile bilindiğine göre her ikisinin aynı solüsyonda kullanılması sonucu çok yüksek viskozitelerde solüsyonlar üretilmiştir. İki farklı takviye malzemesi kullanıldığı için ikisi de aynı yönde solüsyon özelliklerini yönlendirirse fiber oluşmayacağını tekrar görülmektedir.



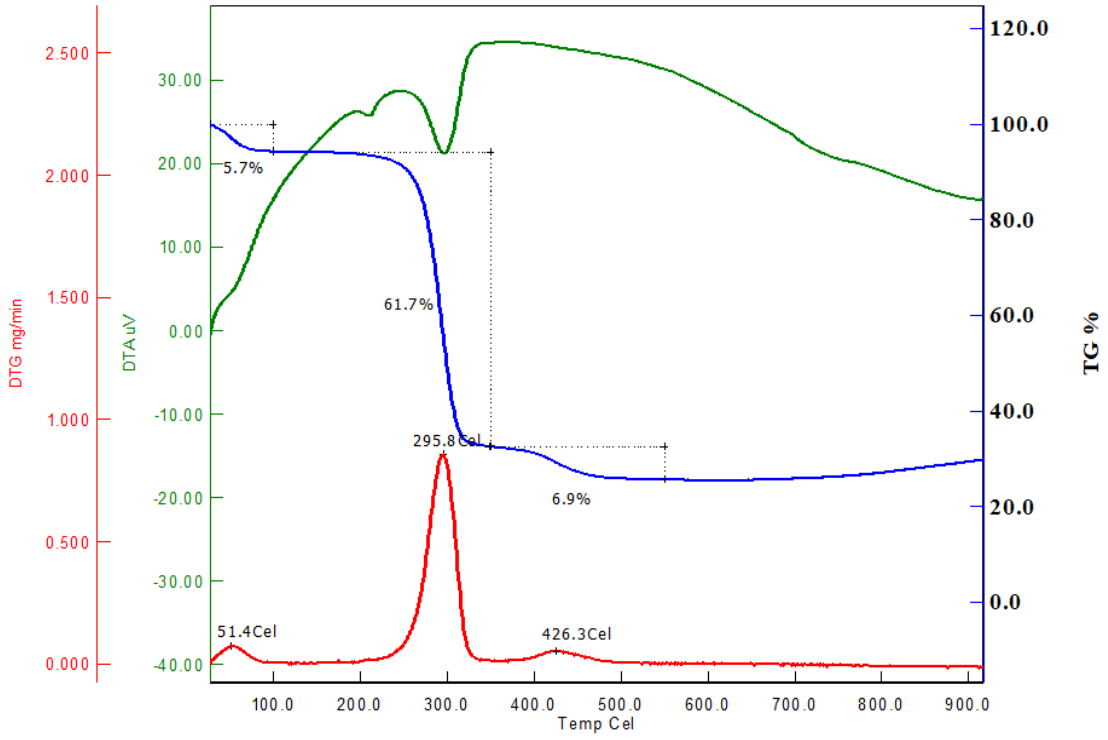
Şekil 5.33 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin FT-IR analizleri



Şekil 5.34 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması

$B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$ ve $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından oluşan nanofiberlerin FT-IR analizlerinin benzer olduğu bu grafikte çok daha iyi anlaşılmaktadır. Sadece $B_4C(N)2.1$'in pik şiddeti olarak diğerlerine göre daha fazladır. Fakat borik asit katkılı $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin FT-IR analizinin şiddeti PVA nanofiberin karakteristik piklerinkinden bile daha az bulundu. Bu oluşum borik asidin bağ oluşumlarına etkisini direk ortaya koymaktadır. 1656 cm^{-1} frekansındaki B-OH bağı borik asit katkılı olanlarda daha çok belirginleşirken gliserin katkılı olanlarda pik şiddeti azalmaktadır. Gliserin katkılı olanlarda ise karbon bağı yapan piklerin şiddetinde artışlar görülmektedir.

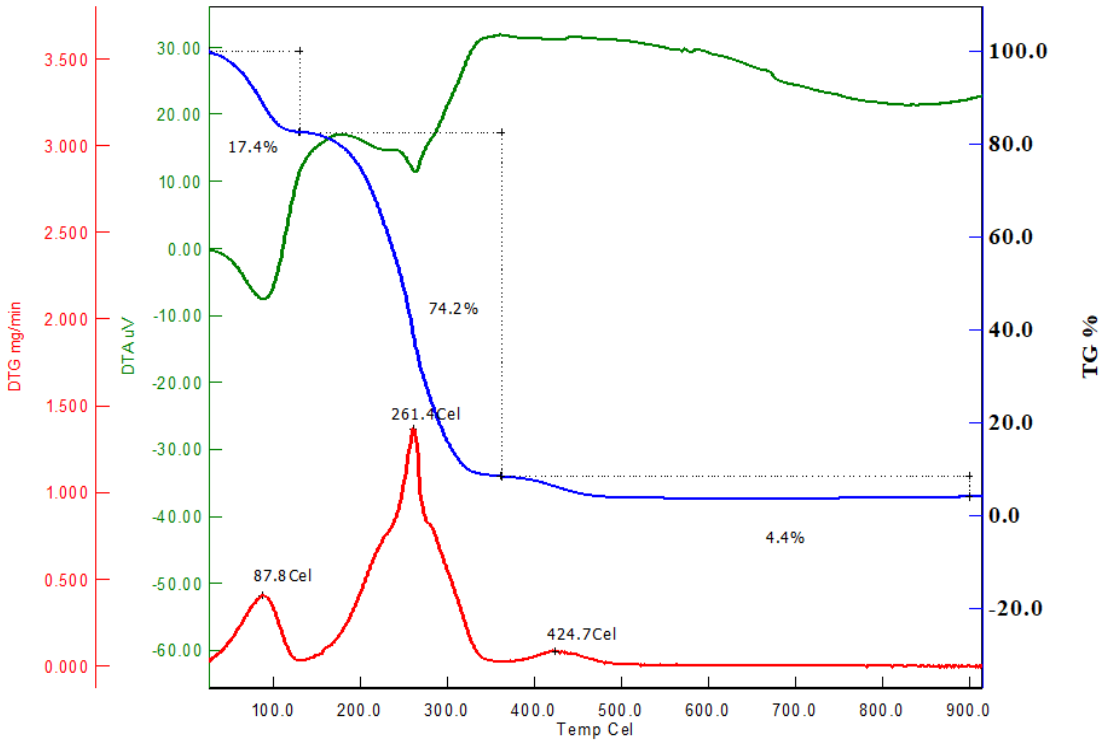
5.2.2.2 Mikro/Nano Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin TG/DTA Analizleri;



Şekil 5.35 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

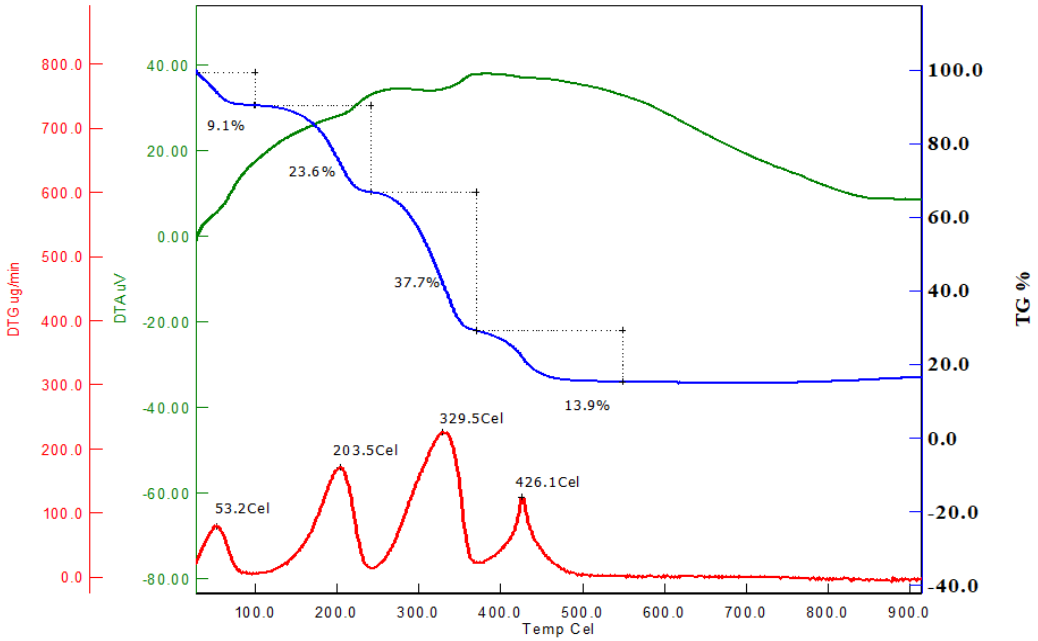
$B_4C(N)$/PVA kompozisyondan elde edilen 1wt% nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TG/DTA analizine bakılmıştır. (Şekil 5.35) PVA TGA analizi ile kıyaslandığında Daha önceki analizlerde olduğu gibi bor karbür artışı TGA analizine farklı bir bölme eklemek yerine bölümler içerisindeki yüzdece payları etkilemektedir. 1wt% Bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi 4

bölümden oluşmuştur. Bor karbür nano parçacık takviyesi polimerik zincire katılmadığı için PVA nanofiberin TGA analizine benzer olması çok normaldir. İlk bölümdeki kütlece azalma %5,7 olarak bulunmuştur. Kütledeki bu azalma nem ve safsızlıkların göstergesidir. DTG analizinde ise TGA analizinin ilk bölüme denk gelen 51,4 ^{0}C'deki işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. İkinci bölümde ise %61,7 gibi TGA analizindeki en büyük kütle azalmasının görüldüğü bölümdür. Yan zincirlerin bozulması DTG analizinde yüksek şiddetli bir pik ile 295,8 ^{0}C'de gösterilen kütle kaybının gerçekleştiği bölgeyi göstermektedir. Ardından üçüncü bölüme bakıldığında kütlede %6,9'luk bir azalma DTG analizinde görülen 426,3 ^{0}C'deki ana zincirin parçalandığı pik ile sunulmuştur. Dördüncü bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C'den 900 ^{0}C'ye kadar kalan kütle 500 ^{0}C' de %25,7 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %29,77 olarak bulunmuştur. Bor takviyeli PVA nanofiberlerin TGA analizinde görülen yüzdece büyük artışlar B_4C(N)/PVA nanofiberlerin de görülmemesinin sebebi B_4C'nin PVA ile çok düşük oranda reaksiyon vermesinden kaynaklanır.



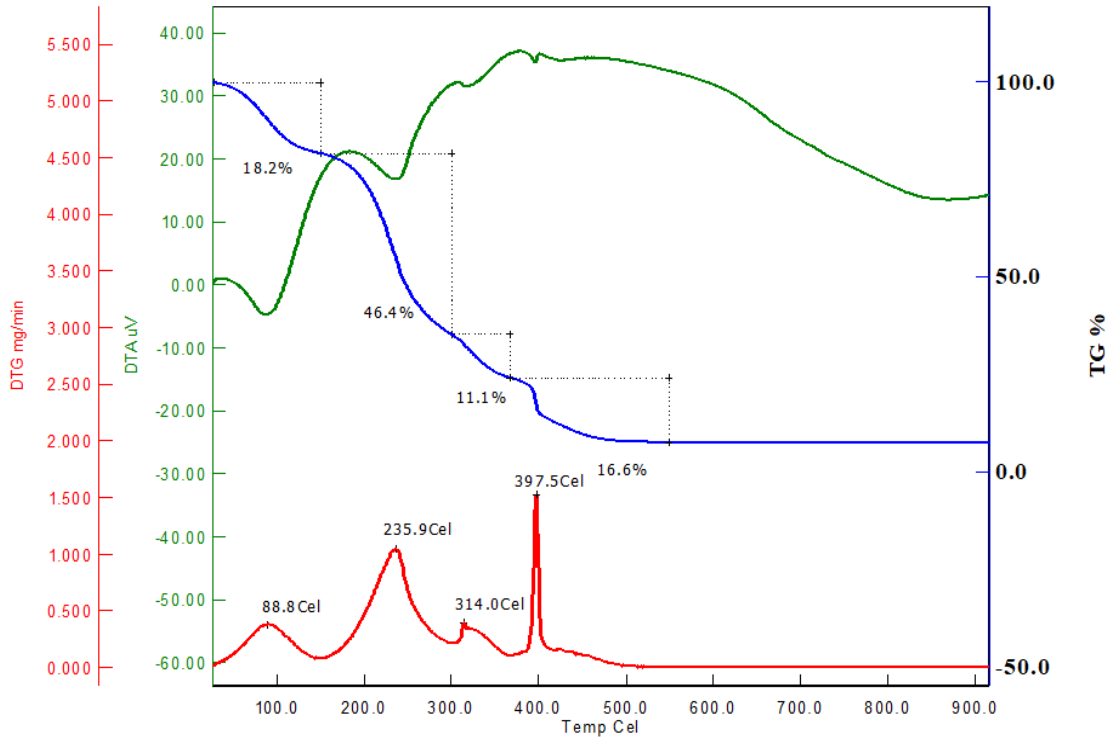
Şekil 5.36 B_4C(N) 2 kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

Gliserin katkılı $B_4C(N)$ 2/PVA kompozisyondan elde edilen 1wt% nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin katkısı sonucu yapısında oluşan değişimlerin TG/DTA analizine etkisine bakılmıştır. (Şekil 5.36) 1wt% Bor karbür takviyeli gliserin katkılı PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi 3 bölümden oluşmuştur. Gliserin katkısı yan zincirin ve ana zincirin bozulduğu bölümü birleştirmiştir. İlk bölümdeki kütlece azalma gliserin katkılı diğer analizlerdeki gibi ortalamanın üstünde %17,4 olarak bulunmuştur. Kütledeki bu azalma gliserin katkısı ile artan nem ve safsızlıkların göstergesidir. DTG analizinde ise TGA analizinin ilk bölüme denk gelen 87,8 ^{0}C'deki işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığının gliserin katkısı ile arttığını ortaya koymaktadır. İkinci bölümde ise %74,2 gibi TGA analizindeki en büyük kütle azalmasının görüldüğü bölümdür. Yan zincirlerin ve ana zincirlerin bozulması gliserin katkısı ile aynı bölümde DTG analizinde yüksek şiddetli bir pik ile 261,4 ^{0}C'de gösterilen kütle kaybının gerçekleştiği bölgeyi göstermektedir. Üçüncü bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C'den 900 ^{0}C'ye kadar kalan kütle 500 ^{0}C' de %8,4 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %4 olarak bulunmuştur. İlk defa parçacık takviyeli bir nanofiberde 500 ^{0}C'den sonra kütle azalması gösteren ilk nanofiber TGA analizi olmuştur.



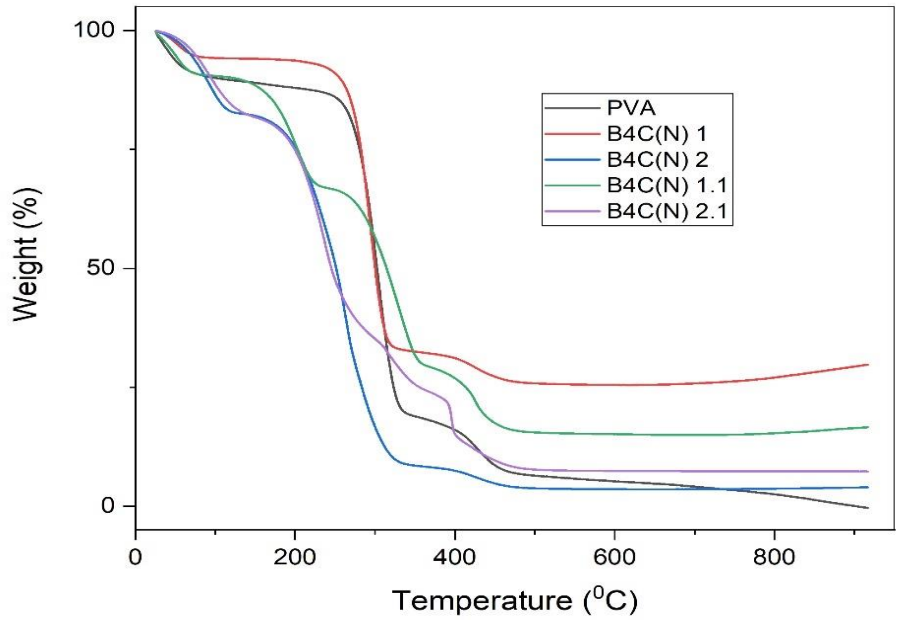
Şekil 5.37 $B_4C(N)1.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

Borik asit katkılı $B_4C(N)$ 1.1/PVA kompozisyondan elde edilen 1wt% nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin borik asit katkısı ile ısıl işlem sırasında fazladan verdiği pikler ve hal değişimleri Şekil 5.37'de TG/DTA analizinde verilmiştir. 1wt% Bor karbür takviyeli borik asit katkılı PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi borik asit katkısı yan zincir bozulmasını iki bölüme ayırmasından dolayı 5 bölümden oluşmuştur. İlk bölümdeki kütlece azalma nem ve safsızlıkların uzaklaşması ile %9,4 olarak bulunmuştur. DTG analizinde ise TGA analizinin ilk bölüme denk gelen 53,2 ^{0}C'deki işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. İkinci ve üçüncü bölümde ise %23,6 ve 37,7 gibi TGA analizindeki en büyük kütle azalmasının görüldüğü ayrı ayrı iki bölümdür. Yan zincirlerin bozulması borik asit katkısı DTG analizinde yüksek şiddetli iki pik ile 203,5 ve 329,5 ^{0}C'de kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkları göstermektedir. Dördüncü bölümde ise ana zincirin bozulduğu ve %13,9'luk DTG analizine göre 426,1 ^{0}C'de yaşanan kütle kaybını göstermektedir. Beşinci bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C'den 900 ^{0}C'ye kadar kalan kütle 500 ^{0}C' de %15,7 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %16,59 olarak bulunmuştur. Borik asit katkılı diğer parçacık takviyeli PVA fiberlerde çok daha büyük artışlar olsa da gliserin katkılı $B_4C(N)$ 2'ye az da olsa bir artış vardır.



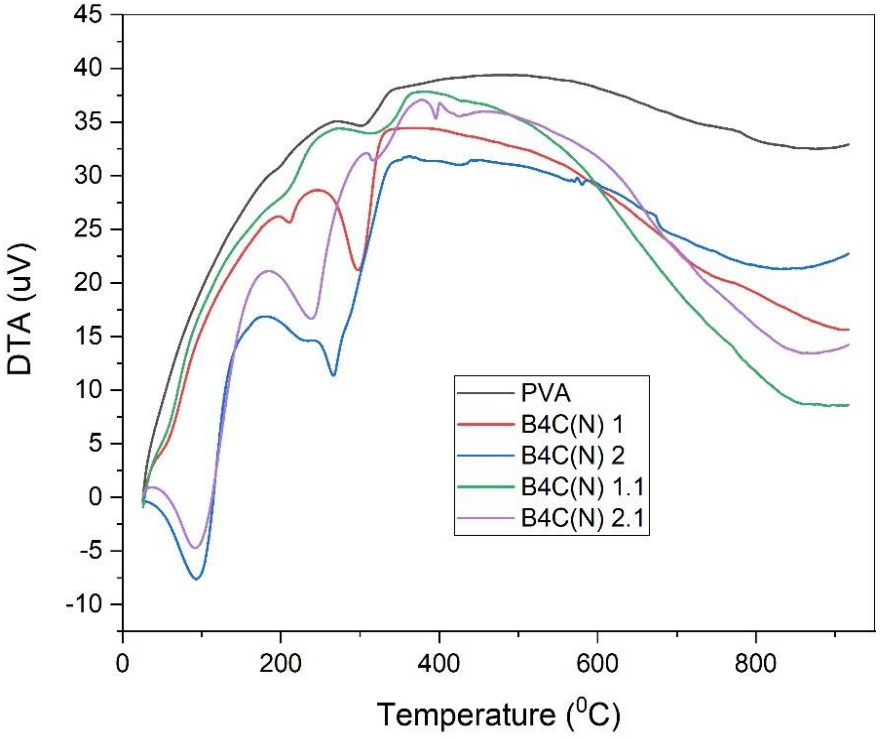
Şekil 5.38 $B_4C(N)2.1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin TG/DTA analizleri

Borik asit ve gliserin ortak katkısının aynı anda kullanılması ile üretilen $B_4C(N)$ 2.1 nanofiberlerinin diğer nanofiberlere göre daha farklı TG/DTA analizinin neden oluştuğu tartışılmıştır. (Şekil 5.38) 1wt% Bor karbür takviyeli 1wt% borik asit ve 1wt% gliserin ortak katkılı PVA nanofiberlerin TGA çizelgesi borik asit ve gliserin katkısı ile 5 bölümden oluşmuştur. İlk bölümdeki kütlece azalma nem ve safsızlıkların uzaklaşması ile %18,2 olarak bulunmuştur. DTG analizinde ise TGA analizinin ilk bölüme denk gelen 88,8 ^{0}C'deki işlemlerin gerçekleştiği sıcaklığı ortaya koymaktadır. İkinci ve üçüncü bölümde ise %46,4 ve 11,1 gibi TGA analizindeki en büyük kütle azalmasının görüldüğü ayrı ayrı iki bölümdür. Yan zincirlerin bozulması borik asit ve gliserin ortak katkısı ile DTG analizinde yüksek şiddetli iki pik ile 235,9 ve 314 ^{0}C'de kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkları göstermektedir. Dördüncü bölümde ise ana zincirin bozulduğu ve %16,6'luk DTG analizine göre 397,5 ^{0}C'de yaşanan kütle kaybını göstermektedir. Beşinci bölüm incelendiğinde 450 ^{0}C'den 900 ^{0}C'ye kadar kalan kütle 500 ^{0}C' de %7,7 iken 900 ^{0}C'ye gelindiğinde %7,3 olarak bulunmuştur. Borik asit ve gliserin katkısı, sadece gliserin katkısında olduğu gibi yüzdece azalma ile devam etmiştir.



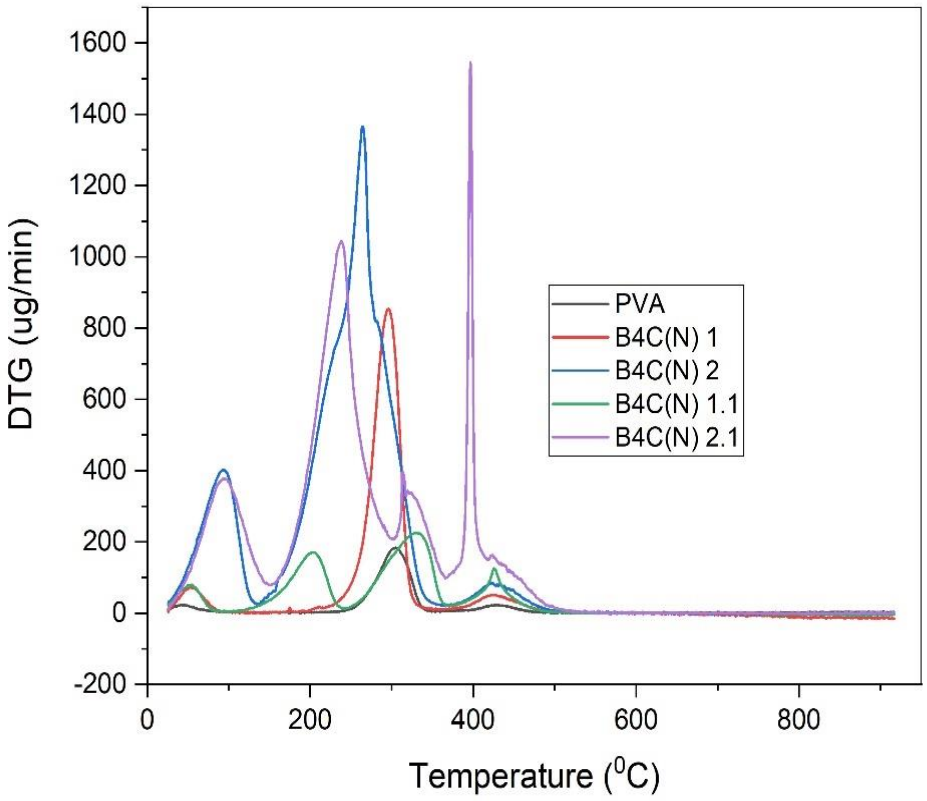
Şekil 5.39 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin TGA grafiklerinin karşılaştırılması

$B_4C(N)$ 1 ve $B_4C(N)$ 1.1 nanofiberlerinin TGA analizinde kütlece artış olurken $B_4C(N)$ 2 ve $B_4C(N)$ 2.1 nanofiberleri ise kütlece azalma görülmektedir. (Şekil 5.39) $B_4C(N)$ 1 TGA analizi 4 bölümden, $B_4C(N)2$ 3 bölümden ve $B_4C(N)$ 1.1 ve $B_4C(N)$ 2.1 ise 5 bölümden oluşmaktadır. PVA TGA analizi ile $B_4C(N)$/PVA analizleri karşılaştırıldığında PVA'nın 900 ^{0}C'ye geldiğinde tamamen yok olurken $B_4C(N)$/PVA nanofiberlerin de belli bir miktar kütle geriye kalmaktadır.



Şekil 5.40 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTA grafiklerinin karşılaştırılması

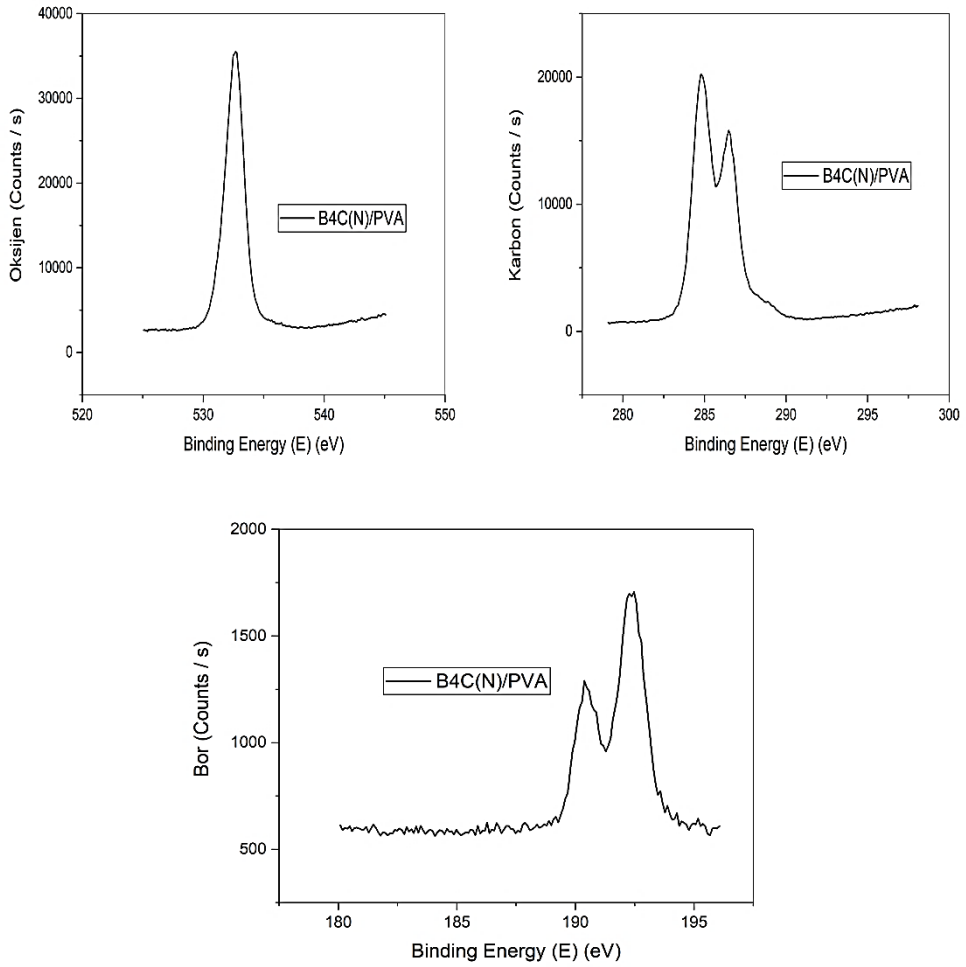
Wt%1 nano bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların DTA analizine etkileri verilmiştir. Gliserin katkısı eğrinin doğrusallığını bozarken, şimdiye kadar alınan en karmaşık DTA analizi olmuştur. Borik asit katkısı ile görülen 400 ^{0}C civarında kıvrılmanın belirginliği azalmıştır. PVA nanofiberdeki DTA eğrisindeki azalma sabit bir düzleme girerken $B_4C(N)$ 1.1 nanofiberler de ise çekirdeklenme etkisi ile azalma oranları dramatik şekilde artmaktadır.



Şekil 5.41 PVA, $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$, $B_4C(N)1.1$, $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilen fiberlerin DTG grafiklerinin karşılaştırılması

1wt% nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin gliserin ve borik asit katkıların DTG analizine etkileri verilmiştir. DTG analizinde PVA ve $B_4C(N)1.1$ dışındaki nanofiberler gliserin katkıları nedeniyle çok karmaşık piklere sahiptir. Borik asit katkıları ile üretilen $B_4C(N)1.1$ ve $B_4C(N)2.1$'de görülen ani değişimlerin olduğu 400 ^{0}C sıcaklıklarda borik asit katkısının etkisi sadece $B_4C(N)2.1$ ile kompozisyonundan üretilen nanofiberlerde görüldü. Gliserin katkısı ile üretilen kompozisyonlarda daha önce görülen ikili ve üçlü tepe yapan DTG analizleri bu sefer sadece nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerde de bulundu.

5.2.2.3 Mikro/Nano Bor Karbür Katkılı PVA Nanofiberlerin XPS Analizleri;



Şekil 5.42 $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilen fiberlerin XPS analizleri

Şekil 5.42'de $B_4C(N)1$/PVA kompozisyonundan üretilen nanofiberlerin XPS analizinin karbon, oksijen ve bor pikleri verilmiştir. 529 eV ila 536 eV arasında 532 eV değerinde 35.000 count/s değerinde bir pik olarak fiber içindeki karbonun atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 281 eV ila 288 eV arasında 284 eV ve 286 eV değerlerinde 20.00 count/s ve 15.000 count/s değerinde iki pik olarak fiber içindeki oksijenin atomik kütlece yüzdesi verilmiştir. 187 eV 1250 counts/s değerinde Elementel Bor piki ve 192 eV'de ise B-O piki 1750 counts/s borun fiber yapı içinde olduğunu kanıtlamaktadır.

6
NÖTRON KALKANLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Nötron kalkanlama çalışmaları nükleer enerjinin yaygın olarak kullanılmaya başlanması sonucunda önem kazanmıştır. Çok uzun yıllardır beton bloklar ve kurşun plakalar nükleer tesislerde nötron kalkanlama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat beton yapıların fazla yer kaplaması ve kurşun plakaların toksik yapıları nedeniyle alternatif olarak bor ve B_4C ve BN gibi bileşikleri kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda ise bor katkılı polimerik yapılar konusunda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Borik asit katkılı PVA nanofiberler ve bor, B_4C(T), B_4C(N) takviyeli PVA nanofiberler nötron kalkanlama çalışmalarında nasıl performans verdiği araştırılmıştır. [1, 16, 18] Bu çalışmada farklı kompozisyonlardan üretilen tüm numuneler Am-Be nötron kaynağı altında 120 saniye tutulmuş ve kalkanlama performanslarını ölçmek için üç defa nötron sayımı yapılmıştır. Numune olmadan ortalama 1653 cnt değerinde alınan ölçüm nötron kaynağının ham gücünü ortaya koymaktadır. İlk olarak tüm çalışmalarda tercih edilmiş olan PVA polimerinin kalkanlama ölçümleri alınmış ve nötron akışı ortalama 1573 çıkmıştır. Sayımlardan net olarak anlaşılmaktadır ki PVA içeriğindeki H, O ve C elementlerinin yüksek oranda bulunması nedeniyle nötron kalkanlama yeteneğine sahiptir. Takviye çalışmalarına geçmeden önce ilk olarak PVA ve PEO çaprazlanması ile kalkanlama özellikleri artar mı sorusuna cevap aranmıştır. PVA/PEO nanofiberlerinin sayımları ortalama 1547 çıkarak bu görüşü destekler bir etki oluşturmuştur. İlk olarak borik asit ve PVA karışımı ile üretilen PVB nanofiberler CN1, CN1-A, CN1-B kompozisyonlarından üretilmiştir. CN1, CN1-A, CN1-B nanofiberlerine ait nötron sayımlarının ortalaması sırasıyla 1533, 1557 ve 1547 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.1 Nötron kalkanlama sayımları

Numune	Sayım 1	Sayım 2	Sayım 3	Toplam	Ortalama
Numune yok	1668	1653	1646	4967	1653
PVA	1573	1577	1569	4719	1573
PVA/PEO	1547	1540	1554	4641	1547
Bor 1	1528	1511	1526	1521	1521
Bor 2	1547	1554	1530	4631	1543
Bor 1.1	1477	1487	1486	4450	1483
Bor 2.1	1469	1482	1468	4419	1473
B_4C(T) 1	1557	1571	1554	4682	1560
B_4C(T) 2	1550	1560	1564	4674	1558
B_4C(T) 1.1	1540	1553	1547	4640	1546
B_4C(T) 2.1	1560	1569	1563	4692	1564
B_4C(N) 1	1538	1528	1534	4600	1533
B_4C(N) 2	1555	1560	1547	4662	1554
B_4C(N) 1.1	1471	1475	1492	4438	1479
B_4C(N) 2.1	1567	1580	1569	4716	1572
CN1	1533	1534	1534	4601	1533
CN1-A	1548	1564	1560	4672	1557
CN1-B	1544	1541	1557	4642	1547

Ergonomiklik ve güvenlik açısından yüksek kalınlıktaki ve zehirli kurşun bloklar yerine alternatif kalkanlama malzemelerinin kullanılması elzemdir. Bu nedenle bor, bor karbür takviyeli ve borik asit katkılı PVA nanofiberler üretilmiştir. Yaklaşık

%10'un üzerinde kalkanlama değerlerine 10 mikrondan az kalınlığı olan malzemeler ile çıkılması çok önemli bir ilerleme olarak görülmüştür. Kalınlığın ve içerikteki borun arttırılması ileriki çalışmalarda çok daha yüksek kalkanlama değerlerinin elde edilmesini sağlayacaktır.

Tüm çalışmaların kalkanlama yüzdeleri incelendiğinde ise PVA ve PVA/PEO polimerik nanofiberlerin kalkanlama yüzdeleri sırasıyla %4,84 ve %5,14 olarak bulunmuştur. Polimerik Çapraz bağlanma etkisi ile %0,30'luk bir artış yaşanması bu konudaki nötron kalkanlama etkisinin gelişeceği durumunu doğrulamaktadır. Borik asit ve PVA kompozisyonundan üretilen CN1 nanofiberinin kalkanlama oranı %7,25, gliserin katkılı CN1-A nanofiberinin %5,81 ve NaCl katkılı CN1-B nanofiberinin ise %6,41 bulunmuştur.

Borik asit kalkanlama yüzdesini arttırırken yapıya katılan gliserin ve NaCl nötron kalkanlama çalışmalarında olumsuz etki yapmıştır. Bor takviyeli PVA nanofiberler de ise Bor 1 kompozisyonundan üretilen nanofiberin kalkanlama oranı %7,56 iken gliserin katkısı ile üretilen Bor 2 nanofiberlerin de bu oran %6,25' kadar düşmektedir. Fakat Bor 1.1 ve Bor 2.1 nanofiberlerinde bulunan borik asit etkisi ile nötron kalkanlama yüzdeleri sırasıyla %10,28 – 10,89 olarak bulunmuştur. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de ise B_4C(T) 1, B_4C(T) 2, B_4C(T) 1.1 ve B_4C(T) 2.1 nanofiberleri sırasıyla %5,63 – 5,75 – 6,47 – 5,38 gibi nötron kalkanlama yüzdelerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de ise B_4C(N) 1, B_4C(N) 2, B_4C(N) 1.1 ve B_4C(N) 2.1 nanofiberleri sırasıyla %7,26 – 5,99 – 10,53 – 4,90 gibi nötron kalkanlama sağlamıştır.

Kompozisyon değişimi, gliserin katkısı, borik asit katkısı, elementel bor takviyesi ve bor karbür takviyesinin nötron kalkanlama performansına etkileri Tablo 6.2'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Fakat katkı ve takviye miktarı değiştirilirse yine kalkanlama miktarı bor içeriği arttığı için artış gösterecektir.

Tablo 6.2 Nötron kalkanlama yüzdeleri

Numune	Nötron Kalkanlama Yüzdesi
Numune yok	%0
PVA	%4,84
PVA/PEO	%5,14
Bor 1	%7,99
Bor 2	%6,65
Bor 1.1	%10,28
Bor 2.1	%10,89
B_4C(T) 1	%5,63
B_4C(T) 2	%5,75
B_4C(T) 1.1	%6,47
B_4C(T) 2.1	%5,38
B_4C(N) 1	%7,26
B_4C(N) 2	%5,99
B_4C(N) 1.1	%10,53
B_4C(N) 2.1	%4,90
CN1	%7,25
CN1-A	%5,81
CN1-B	%6,41

Ergonomiklik ve güvenlik açısından yüksek kalınlıktaki ve zehirli kurşun bloklar yerine alternatif kalkanlama malzemelerinin kullanılması elzemdir. Bu nedenle bor, bor karbür takviyeli ve borik asit katkılı PVA nanofiberler üretilmiştir. Yaklaşık %10'un üzerinde kalkanlama değerlerine 10 mikrondan az kalınlığı olan malzemeler ile çıkılması çok önemli bir ilerleme olarak görülmüştür. Kalınlığın ve içerikteki borun arttırılması ileriki çalışmalarda çok daha yüksek kalkanlama değerlerinin elde edilmesini sağlayacaktır.

Tüm çalışmaların kalkanlama yüzdeleri incelendiğinde ise PVA ve PVA/PEO polimerik nanofiberlerin kalkanlama yüzdeleri sırasıyla %4,84 ve %5,14 olarak bulundu. Çaprazlanma etkisi ile %0,30'luk bir artış yaşanması bu konudaki nötron kalkanlama etkisinin gelişeceği durumunu doğrulamaktadır. Borik asit ve PVA kompozisyonundan üretilen CN1 nanofiberinin kalkanlama oranı %7,25, gliserin katkılı CN1-A nanofiberinin %5,81 ve NaCl katkılı CN1-B nanofiberinin ise %6,41 bulunmuştur.

Borik asit kalkanlama yüzdesini arttırırken yapıya katılan gliserin ve NaCl nötron kalkanlama çalışmalarında olumsuz etki yapmıştır. Bor takviyeli PVA nanofiberler de ise Bor 1 kompozisyonundan üretilen nanofiberin kalkanlama oranı %7,56 iken gliserin katkısı ile üretilen Bor 2 nanofiberlerin de bu oran %6,25' kadar düşmektedir. Fakat Bor 1.1 ve Bor 2.1 nanofiberlerinde bulunan borik asit etkisi ile nötron kalkanlama yüzdeleri sırasıyla %10,28 – 10,89 olarak bulundu. Ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de ise B_4C(T) 1, B_4C(T) 2, B_4C(T) 1.1 ve B_4C(T) 2.1 nanofiberleri sırasıyla %5,63 – 5,75 – 6,47 – 5,38 gibi nötron kalkanlama yüzdelerine sahiptir. Nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberler de ise B_4C(N) 1, B_4C(N) 2, B_4C(N) 1.1 ve B_4C(N) 2.1 nanofiberleri sırasıyla %7,26 – 5,99 – 10,53 – 4,90 gibi nötron kalkanlama yüzdelerine sahiptir.

Kompozisyon değişimi, gliserin katkısı, borik asit katkısı, elementel bor takviyesi ve bor karbür takviyesi kalkanlama yüzdelerini değiştirdiği Tablo 6.2 incelendiğinde anlaşılmaktadır. Fakat katkı ve takviye miktarı değiştirilirse yine kalkanlama miktarı bor içeriği arttığı için artış gösterecektir.

Tablo 6.3 Yüzdece gözeneklilik hesabı

Numune/Gözenek Ölçümü	Gözenek UO (%)	Malzeme UO (%)	Gözenek BW (%)	Malzeme BW (%)	Gözenek Red (%)	Malzeme Red (%)
PVA	7.13	92,87	9.72	90,28	12,68	87,32
PVA/PEO	12,68	87,32	9,72	90,28	19,37	80,63
Bor 1	17,20	82,8	19,05	80,95	15,38	84,62
Bor 2	35,86	64,14	40,55	59,45	35,86	64,14
Bor 1.1	9,37	90,63	9,37	90,63	12,83	87,17
Bor 2.1	-	-	-	-	-	-
B_4C(T) 1	-	-	-	-	-	-
B_4C(T) 2	-	-	-	-	-	-
B_4C(T) 1.1	-	-	-	-	-	-
B_4C(T) 2.1	-	-	-	-	-	-
B_4C(N) 1	31,68	68,32	29,32	70,68	24,61	75,39
B_4C(N) 2	35,86	64,14	31,68	68,32	27,34	72,66
B_4C(N) 1.1	-	-	-	-	-	-
B_4C(N) 2.1	-	-	-	-	-	-
CN1	22,16	77,84	24,43	75,57	29,51	70,49
CN1-A	38,68	61,32	36,63	63,37	48,04	51,96
CN1-B	5,32	94,68	5,32	94,68	8,33	91,67

Elementel bor takviyesi 0,1ağ. %'den 4ağ. %'ye kadar çıkarılarak üretilmiş nanokompozit fiberlerde kalkanlama miktarının bor miktarı artışı ile de artış gösterdiği görülmektedir. Borik asit ve elementel borun beraber kullanıldığı kompozisyonlardan üretilen fiber tabaka sistemlerinde ise yine bor içeriğinin artması nedeniyle kalkanlama yüzdelerinde artış görülmektedir. Bor, borik asit ve

bor karbür takviyelerinden en yüksek kalkanlama değerlerini elementel bor ile elde edilmiştir. Bu durumun nedeni ise asıl nötron kalkanlama işlevi göre B11 izotopu en çok elementel bor içerisinde bulunmasından kaynaklanmıştır. Son olarak ise fiber tabakalardaki gözenek miktarının yüksekliği nedeniyle bazı fiber tabaka ölçümlerinde düşük kalkanlama değerleri elde edildiği için tüm kompozisyonlar için gözenek tayini yapılmıştır.

Nötron kalkanlama işleminde fiber arası boşlukların büyük değişiklik yaratması nedeniyle tüm fiber yapıların eşik gözenek değerleri tespit edilmiştir. Gözenek tayininde Image J programı ile 3 farklı teknik kullanılmıştır. Bw, Underover ve Red eşik tayini tekniklerinde her bir yöntemin kendine avantaj ve dezavantajları olduğu için gerçek gözenek hesabı için tüm teknikler de ölçümler alınmıştır. Eşik değerlerinin sınırlarına yakın aşırı düşük gözeneklerin tespitini geliştirerek underover yöntemi çok daha hassas gözenek değerlerinin elde edilmesine imkân tanımaktadır. SEM görüntüleri içindeki mavilikler boşlukları görmemizi sağlar. Fakat büyük boşluklara sahip yapılar da boşluk ve fiber yapıyı ayırt edememesi kötü bir dezavantaj olarak görülmektedir. Bu nedenle düşük gözenekli yapılar için tercih edilir.

Red yönteminde ise underover yönteminde farklı olarak düşük gözeneklilik değerine sahip yapılar yoğun kırmızı tonu ile kapatılabilir. Gözenekleri siyah gösterirken diğer tüm görsel içeriklerini kırmızıya çevirmesi eşik noktalarındaki gözenek yapıların da kırmızıya dönüşmesine neden olmaktadır. Her zaman ortalama bir değer için tercih edilen bir tekniktir.

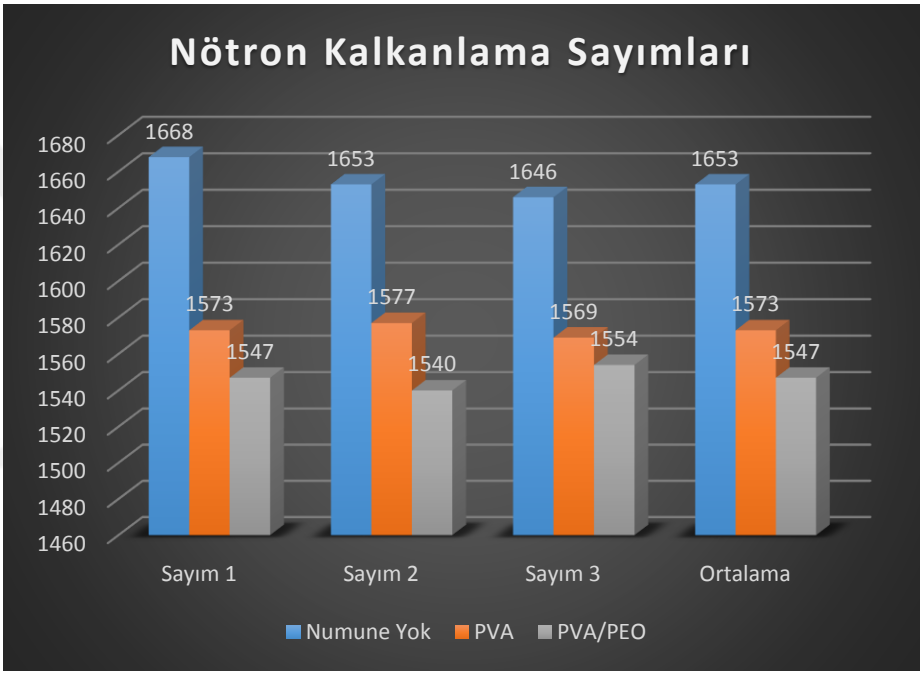
Tüm görselin siyah ve beyaz tonlara ayrılarak gözenek tayini yapılan Bw yöntemi ise yüksek gözeneklilik değerine sahip numuneler için uygundur. Çünkü tüm görseli siyah-beyaz görsel haline çevirdiği için açık griler beyaz, koyu griler ise siyah sayılacak böylece çok küçük boşlukları ve çok küçük fiber yapıları olduğundan farklı gibi gösterecektir.

Tüm bu imaj analiz yöntemleri ile elde edilen sonuçlar tablo 6.3'te verilmiştir. Gözenek miktarının artmasının kalkanlama performansını olumsuz etkilediği, gözenek olmayan tabakalarda çok daha yüksek kalkanlama görüldüğü anlaşılmıştır. Bu nedenle kalkanlama için fiber kalınlıklarının arttırılması ya da gözenek

yüzdesinin azaltılması gibi ekstra çalışmalar ileriki çalışmalarda detaylı olarak incelenecektir.

6.1 PoliVinilBorat Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi

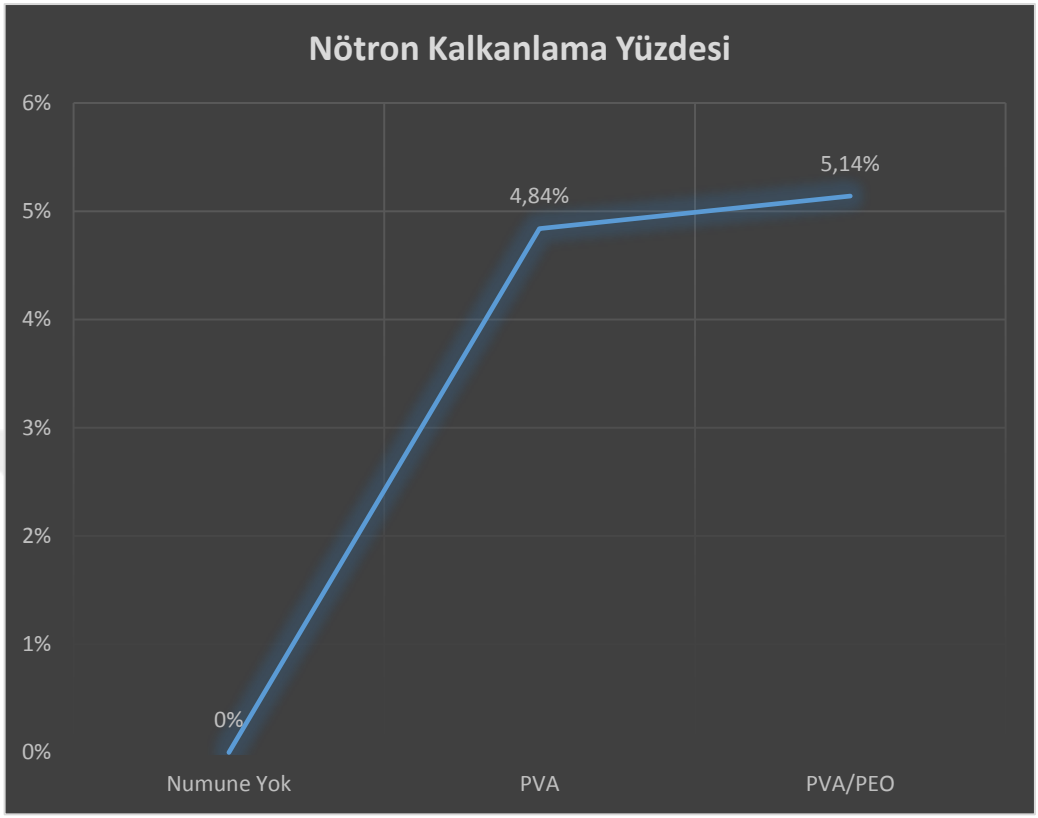
PVB nanofiberlerin ve PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama sayımları Şekil 6.1'de verilmiştir. Toplam 3 sayım alınarak bu sayımların ortalaması üzerinde kalkanlama oranları ile ilgili yorumlanmaktadır. Her bir sayım 120 saniye süre ile nötron kaynağı önünde tutularak dedektör ile ölçülmüştür.



Şekil 6.1 PVA ve PVA/PEO polimer karışımının nötron kalkanlama ölçüm verileri

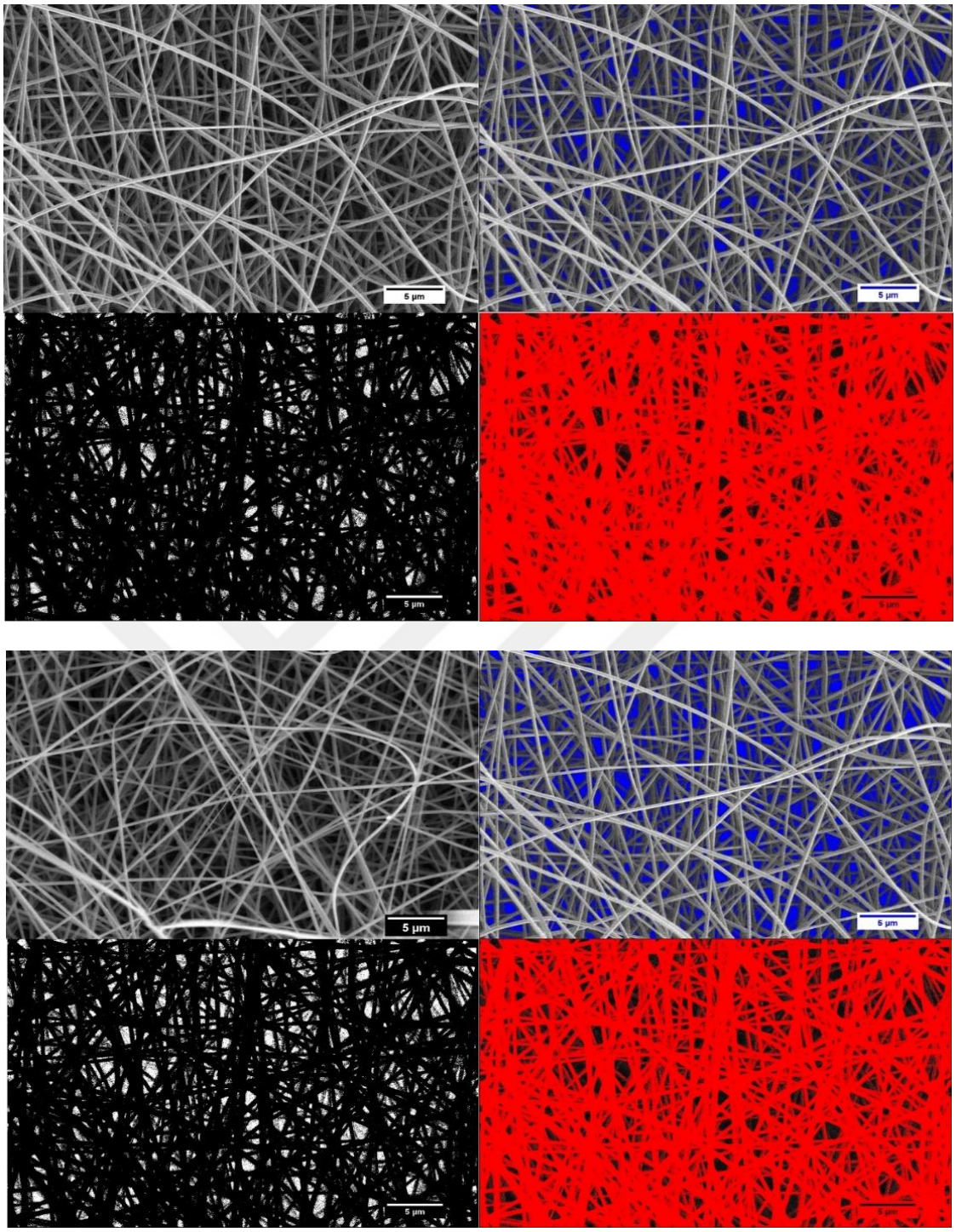
Numune olmadan, PVA nanofiber ve PVA/PEO nanofiber numunelerinin nötron kaynağı karşısında kalkanlama sonrası dedektör tarafından okunan sayımlar verilmiştir. Numune olmadan yapılan sayımlarda 1653 ortalamadan PVA $(C_2H_4O)_x$ nanofiber kaplamaya geçildiğinde 1573 değerlerine kadar düşüş görülmektedir. Bu düşüşün temelnedeni PVA yapısındaki C, H elementlerinin yüksek oranda bulunması, özellikle nötron kalkanlama konusunda başarılı olduğunu bilinen H elementinin polimer içerisinde oldukça yoğun bulunmasıdır. PVA/PEO $((C_2H_4O)_x/(C_2H_4O)_x)$ nanofiberini oluşturan polimerlerin benzerliği nedeniyle tercih edilmiştir. PVA 'nın nötron kalkanlama konusundaki başarısı nedeniyle benzer bir

polimerle çaprazlanması bu kalkanlama yüzdesini arttıracağı öngörülmüştür. PVA/PEO ve PVA nanofiberleri arasında belirgin bir sayım farklılığı görülmektedir. Her üç sayımda da çaprazlanmış numune PVA polimerine göre üstünlük sağlamıştır.



Şekil 6.2 PVA ve PVA/PEO polimer karışımının nötron kalkanlama yüzdeleri

Tüm kalkanlama yüzdelerinde kalkanlama olmadan alınan sayım verileri dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. PVA nanofiberin üç sayım sonunda ortalama nötron kalkanlaması %4,84 bulunmuştur. 5 saatlik elektro eğirme çalışması sonrasında bu değer elde edilirken daha önce yapılan 2 saatlik çalışmalarda bu değer yaklaşık %2'ye yakın bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kalınlık artışı ile kalkanlama yüzdesinin de arttığını göstermektedir. Sade polimer çalışmalarında ek olarak denenen PVA/PEO çaprazlanması için nötron kalkalama %5,14 bulunarak polimer zincirlerin birleştirilmesi kalkanlamaya H artışı nedeniyle katkı sağladığı kanıtlanmıştır.

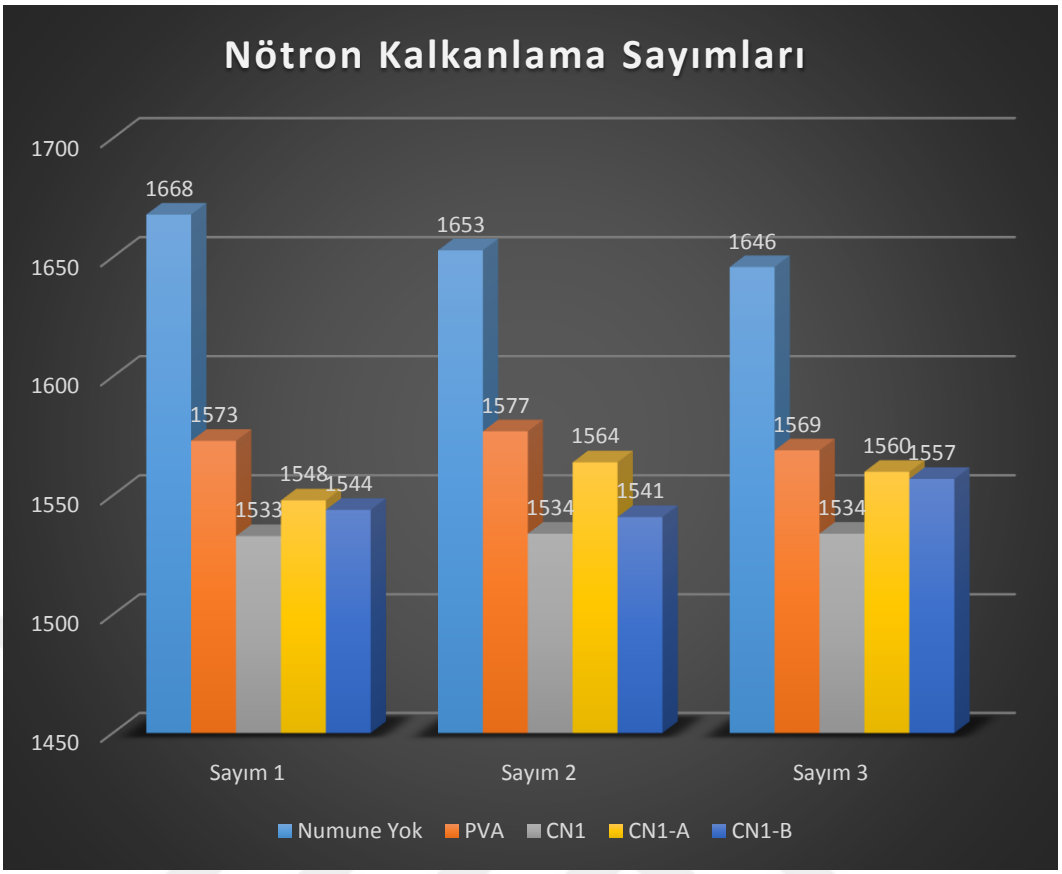


Şekil 6.3 PVA ve PVA/PEO polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri

İki saatlik elektro ergitme işlemi ile üretilen PVA nanofiberlerin gözenek hesaplamaları sonucu tespit edilen boşluk oranı %30 çıkmıştır. Elektro eğirme işleminin 5 saate çıkarılması sonucu fiber doku sıklaşmış ve gözenek oranı %10'a

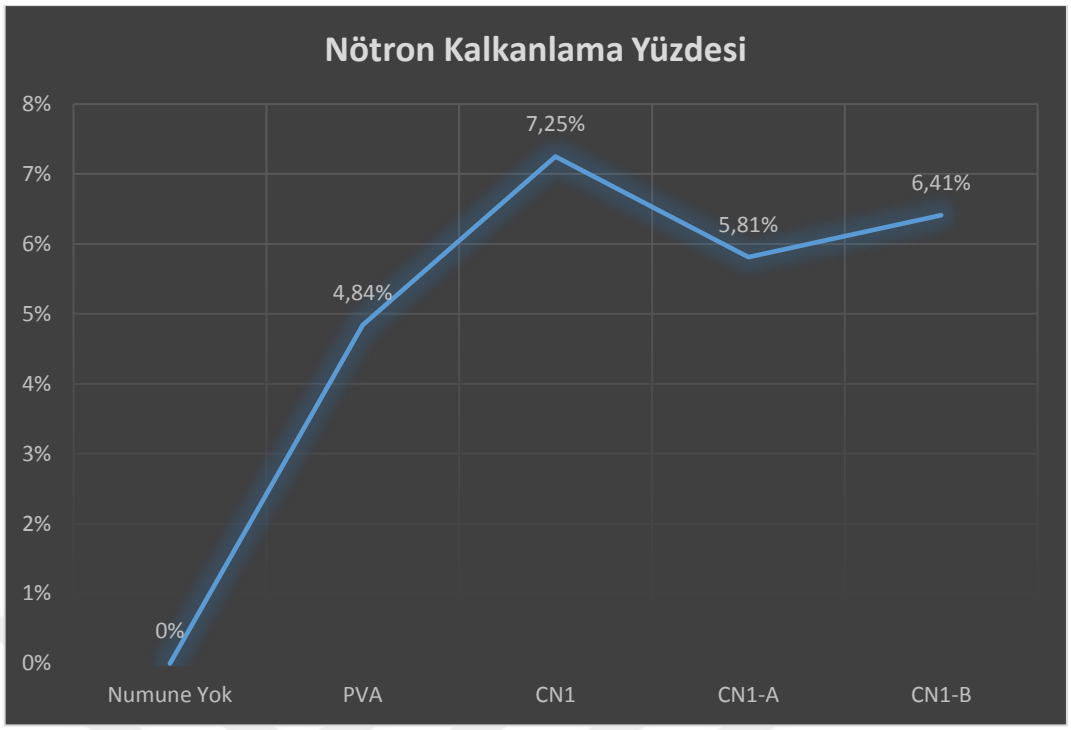
indirilmiştir. Elektro ergitme işlem süresi değişimi sonucu gözenek miktarının da tespit edilen azalma toplanan fiber miktarının atmasından kaynaklanmaktadır. Fakat işlem süresinin artışı ile birlikte fiber tabaka kalınlığının da doğru orantılı olarak artacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

PVA fiberlerin gözenek değerleri incelendiğinde farklı teknikler ile%7,13(underover), %9,72(Bw), %12,68(Red) gözenek değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Tezin önceki bölümlerinde sunulmuş bulgular herhangi bir katkı malzemesi olmadan üretilen PVA fiberlerin tek tip düz fiber oluşumunda iyi performans sergilediğini göstermiştir. Bu nedenle düşük gözenek değerlerinin görülmesi çok normaldir. Aynı şekilde PVA/PEO fiberin gözenek değerleri incelendiğinde %12,68(underover), %9,72(Bw), %19,37(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır. Gözenek değerlerinde bir miktar artış olması PVA ve PEO polimer yapılarının karışımı sonucu fiber oluşum kabiliyetinin azalması ile açıklanabilir. Gözenek değişim verilerindeki farka göre PVA, PVA/PEO fiberine göre daha çok nötron kalkanlama performansı sergilemesi gerekirken PVA ve PEO karışımı ile üretilen fiberlerde polimerik ağ yapıda meydana gelen çapraz bağlanmalar saf PVA fiberlere göre daha yüksek kalkanlama performansına ulaşmasına neden olmuştur. Sonuç olarak nötron kalkanlama kabiliyeti sadece bir bölgede toplanan malzeme miktarına ya da gözenek yapısına göre değerlendirilemeyeceği ve fiberlere katılan ek katkıların da etkisinin büyük oldu tespit edilmiştir.



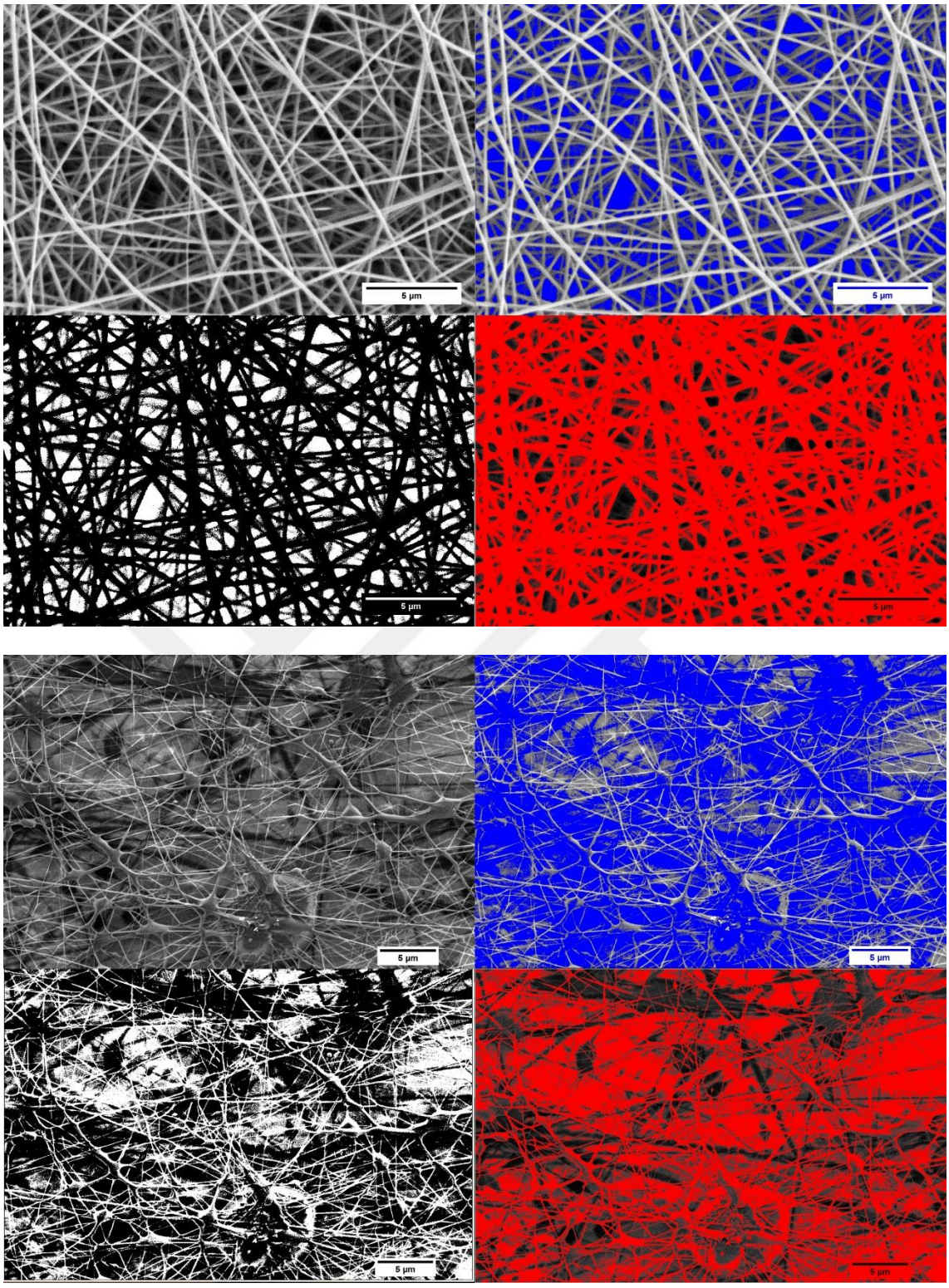
Şekil 6.4 PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri

Şekil 6.4'te PVA polimerin nötron kalkanlama analiz sonuçları sunulmuştur. Borik asit katkılı bir PVA solüsyonu sonucu oluşan PVB nanofiberlerin nötron kalkanlama sayımları verilmiştir. Numune olmadan ve PVA nanofiberle yapılan ölçümler daha önce tartışılmıştı. Fakat PVB nanofiberleri yani CN kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin daha fazla radyasyon kalkanladığı bu sayımlardan da bulunmuştur. PVA ve borik asit karışımı olan CN1 nanofiberlerinin nötron kalkanlaması diğer CN1-A ve CN1-B nanofiberlerden daha yüksek çıkmıştır. Gliserin ve NaCl katkısı ile yapıdaki borik asidin ve PVA'nın ağırlıkça daha az bulunması ve etkinliğinin azalması nedeniyle kalkanlama sonrası yapılan sayımlar daha kötü çıkmaktadır. CN1 nanofiberlerinin bir sayımında yaklaşık 1533 değerlerine kadar düşülürken CN1-A'da bu değer 1564'lere kadar çıkmaktadır.

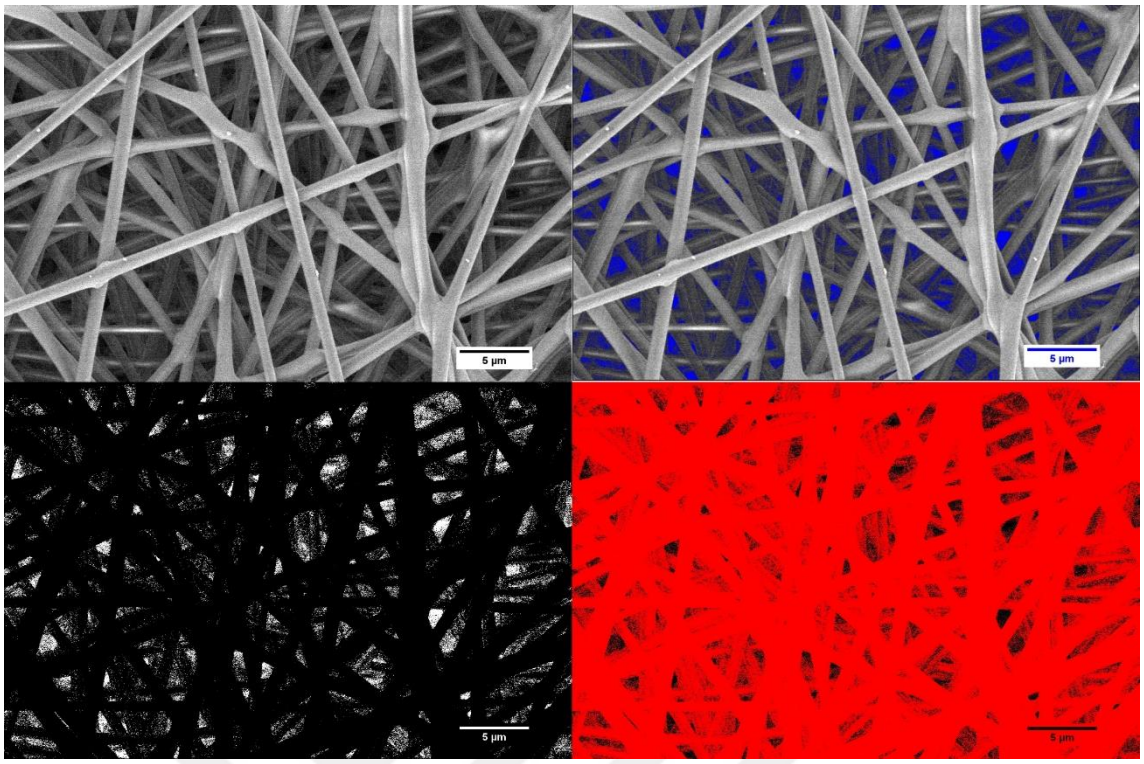


Şekil 6.5 PVA, CN1, CN1-A ve CN1-B solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri

PVA nanofiberler %4,84 nötron kalkanlama performansına sahipken CN kompozisyonlarında bu oran %7'lerin üstüne kadar çıktığı görülmektedir. Borik asit katkısı PVA molekül zincirlerini değişerek daha kompleks olan PVB molekül zincir yapısına dönüşmüştür. Bu zincirin merkez bileşenleri bor olmakla birlikte H bulunma oranı PVA'ya göre daha yüksek hale gelmiştir. Bor ve hidrojenin yüksek nötron kalkanlama kabiliyetleri nedeniyle CN1 kompozisyonundan elektro eğirme ile üretilen nanofiberler %7,25'lik bir kalkanlama sağlamıştır. Gliserin katkısı PVB nanofiberleri yerine tekrar PVA nanofiber oluşumuna katkı sağladığı için teknik olarak gliserin katkısı ile PVB-PVA kompozit fiberi oluşması nedeniyle kalkanlama yüzdesi bor eksilmesi nedeniyle %5,81'e düşmüştür. Gliserin yerine NaCl eklendiğinde ise fiber yapıda NaCl partikülleri nedeniyle bozulmalar ve topaklanmalar gerçekleşse bile gliserin kadar yapıya etki etmediği için PVB molekül yapısı korumaktadır. Bu nedenle nötron kalkanlama yüzdesi %6,41 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.6 PVA, CN1 ve CN1-A polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri



Şekil 6.7 CN1-B polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri

PVA gözenek datalarını daha önce Şekil 6.3'te paylaşmıştık. Borik asit ve PVA karışımından üretilen CN kompozisyonlarında yapılan gözenek tayini sonucu önemli veriler elde edilmiştir. CN1 kompozisyonunun gözenek değerleri incelendiğinde farklı teknikler de %22,16(underover), %24,43(Bw), %29,51(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır. Borik asit katkısı PVA fiber yapısını bozduğu için fiber yoğunluğunda ve tek tip oluşunda azalmalar Şekil 6.7'de görülmektedir. Bu nedenle gözenek miktarında büyük düşüş gözlenmiştir. Fakat borik asit gibi yapısında B10 izotopu bulundurun bir katkı malzemesinin eklenmesi ile nötron kalkanlama değerlerinde artış olmuştur. Bu sonuçlardan nötron kalkanlama da katkı malzemesinin gözenek miktarından daha çok etkili olduğu anlaşılmıştır. Aynı şekilde CN1-A fiberin gözenek değerleri incelendiğinde %38,68(underover), %36,63(Bw), %48,54(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır.

Fiber yapısının nerdeyse tamamen değişmesi nedeniyle çok yüksek gözenek değerlerine ulaşılması ile sonuçlanmaktadır. Red gözenek tayin tekniği diğerlerine göre büyük farklılıklar oluşturması ise teknik sisteminde çok küçük yapıların boşluk

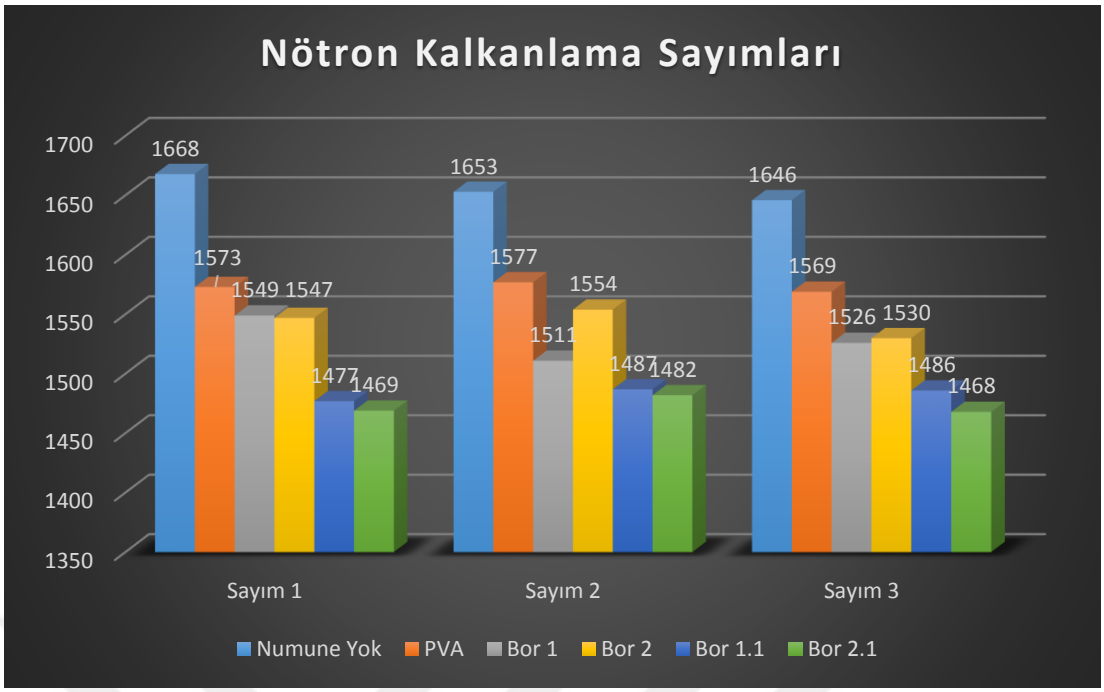
gibi görülmesinden kaynaklanmaktadır. CN1-B fiberin gözenek değerleri incelendiğinde ise %5,32(underover), %5,32(Bw), %8,33(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır. Gözenek değerlerindeki dramatik düşüş tamamen CN1-B fiber yapılarının çok kalın olması ile ilişkilidir.

6.2 Elemental Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi

Tez kapsamından çok araştırılan kısım olan bor takviyeli PVA nanofiberler nötron kalkanlama da gösterdikleri üstünlük nedeniyle bu denli geniş çalışma bölümü olmuştur. Bor miktarı değiştirilerek 0,1ağ.%'den 4ağ.%'ye kadar olan kompozisyonlar denenmiş fakat 1ağ.% değerinden sonra fiberler bozulduğu için daha yüksek değerler de nötron kalkanlama çalışmaları yapılmamıştır. Bor miktarı artışı ve azalışının nötron kalkanlama performansına etkileri haricinde ek olarak gliserin ve borik asit katkılarının da kalkanlama performansına etkileri incelenmiştir.

Bor takviyeli PVA nanofiberlerin kalkanlama sonrası nötron sayımları Şekil 6.8'de verilmiştir. Bor 1, Bor2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 kompozisyonlarından üretilen nanofiberlerin 5 saatlik kaplama sonucunda Al folyo üzerine biriken nanofiberlerin nötron kalkanlama performansları üzerinden bir çalışma yapılmıştır. Tüm sayımlar dikkate alındığında Bor 2.1 ve Bor 1.1 diğer bor takviyeli PVA nanofiberlere göre çok daha yüksek kalkanlama değerleri sağlamıştır. Bor 1 nanofiberler üzerinden geçen nötron akısı ilk sayımda 1549 çıkarken ikinci ve üçüncü sayımda 1511 ve 1526 çıkarak hata payının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

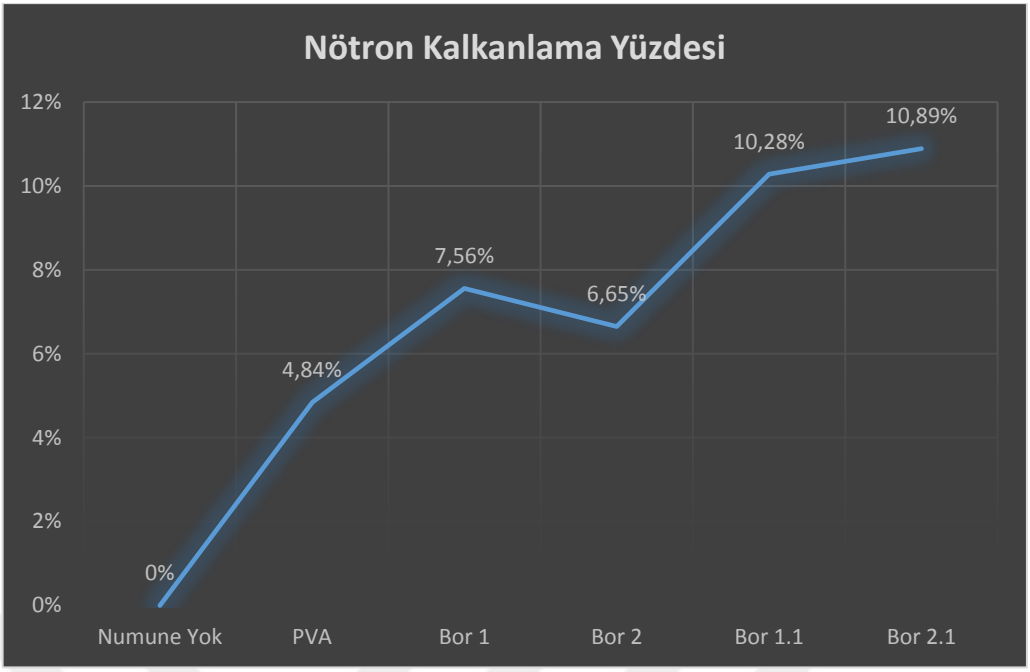
Gliserin katkılı Bor 2 ise kalkanlama performansı olarak tüm bor takviyeliler içinde en düşük değerleri veren nanofiberdir. Gliserin katkısı bor takviyeli PVA nanofiber yapısını belli oranda bozduğu için bu nötron kalkanlama değerlerinde azalma görülmektedir.



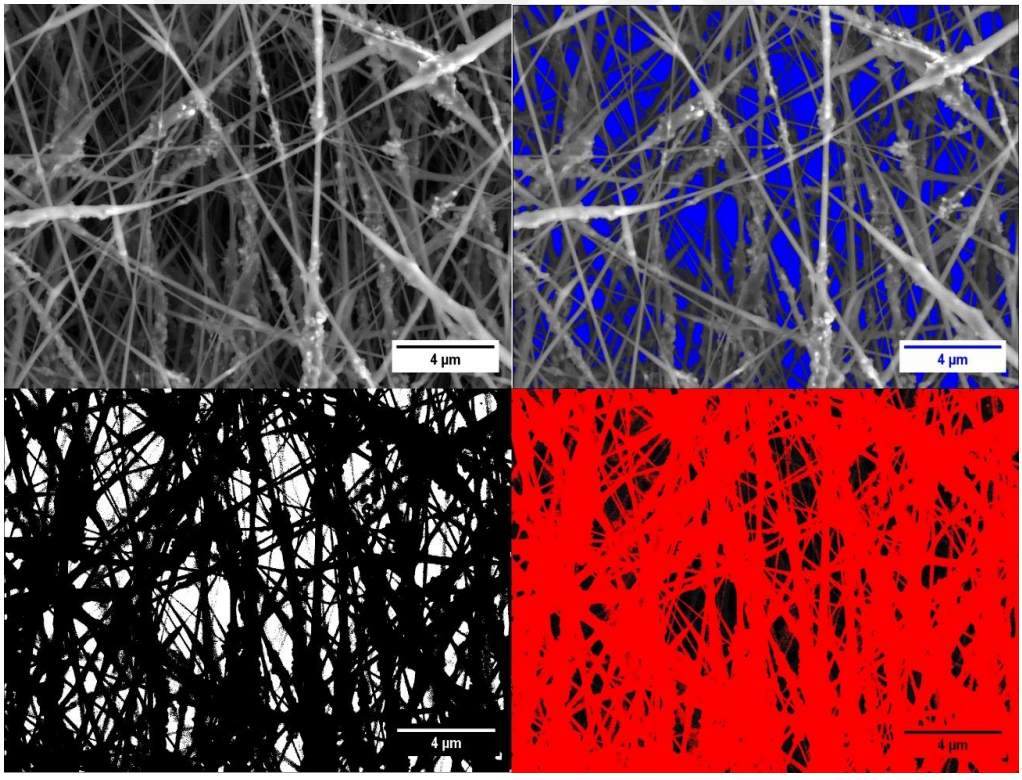
Şekil 6.8 PVA, Bor 1, Bor 2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri

Borik asit katkılı Bor 1.1 ve Bor 2.1 kompozisyonlarından üretilen fiberler ise bor açısından çok zengin oldukları için nötron kalkanlama değerlerinde beklendiği gibi büyük artışlar gerçekleşmiştir

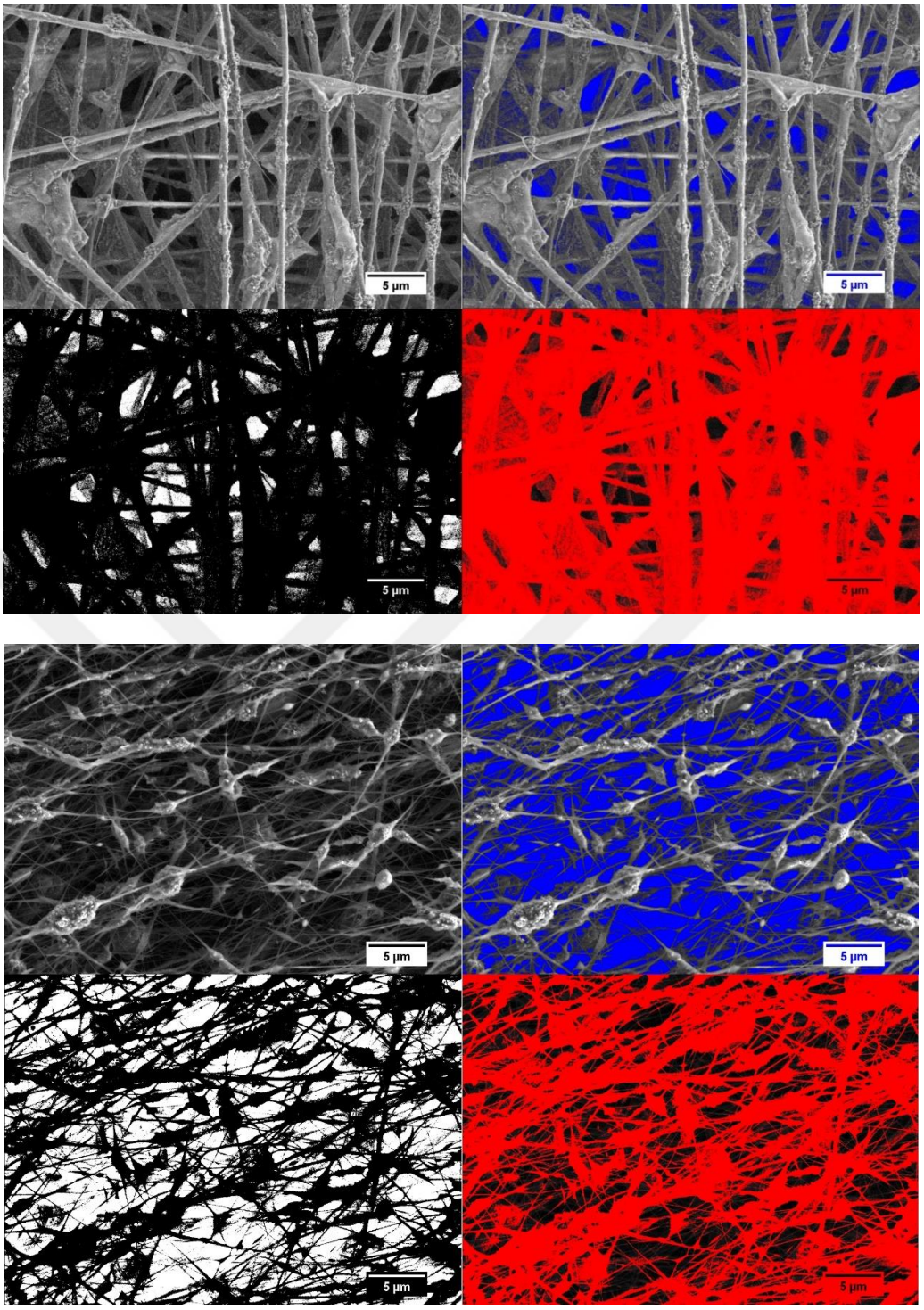
Kalkanlama oranı %4,84 olan PVA nanofiberler ile bor takviyeli nanofiberler kıyaslandığında büyük bir artış görülmektedir. Bor1 kompozisyonunda ethanol kullanılarak bor takviyeli PVA nanofiberler üretilirken eski tekniğe göre bu yapılarda çok daha fazla bor bulunduğu kesindir. Nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin kalkanlama miktarı %7,56'ya kadar yükselmiştir. Gliserin katkısı ile üretilen Bor 2 nanofiberleri ise gliserinin nötron kalkanlamadaki olumsuz etkisi nedeniyle nötron kalkanlama yüzdesi de %6,65 değerlerine kadar gerilemiştir. Fakat borik asit etkisi daha önce CN kompozisyonlarında görüldüğü gibi bor katkılı PVA nanofiberlerin yapısına da eklendiğinde nötron kalkanlama yüzdelerini yaklaşık %10'a kadar arttırmıştır. Borik asit PVA yapısına girerek daha önce bahsedilen PVB nanofiberlerine dönüşmektedir. Bu nedenle Bor 1.1 ve Bor 2.1 kompozisyonlarından üretilen PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri sırasıyla %10,28 – 10,89 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.9 PVA, Bor 1, Bor 2, Bor 1.1 ve Bor 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri



Şekil 6.10 Bor 1 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri



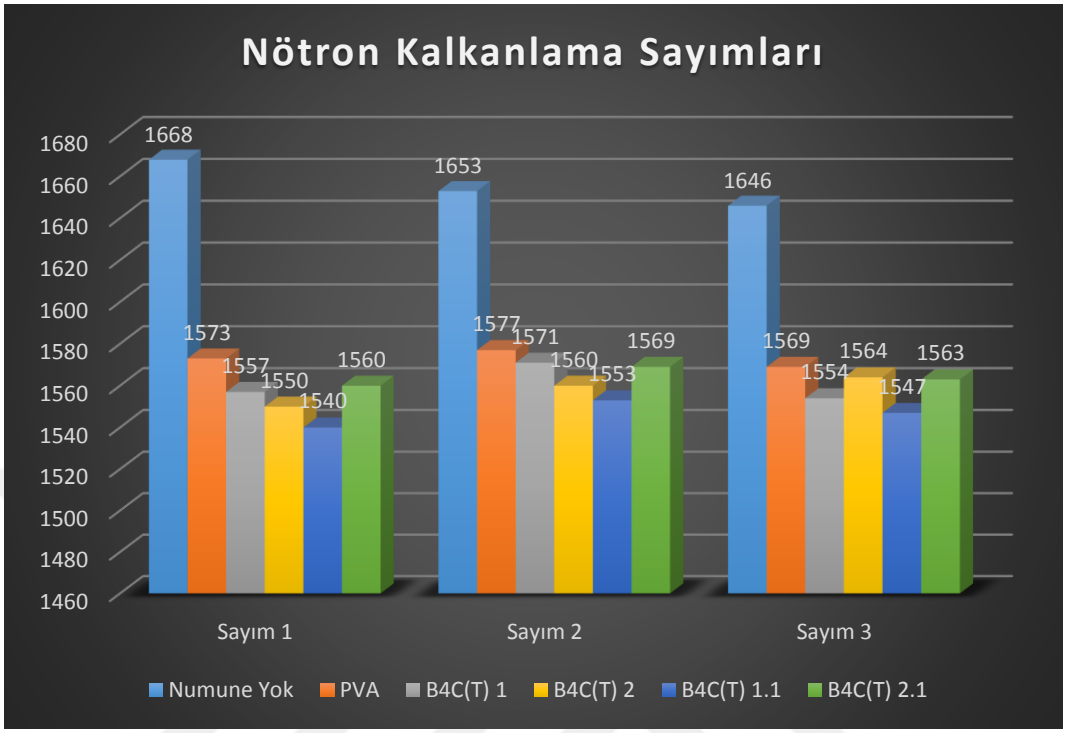
Şekil 6.11 Bor 1.1 ve Bor 2 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW- UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri

Bor 1 kompozisyonundan üretilen fiberin gözenek değerleri incelendiğinde ise %17,20(underover), %19,05(Bw), %15,38(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır. Bor 1 fiberleri PVA'ya göre çok daha yüksek gözenek değerlerine sahip olsa bile kalkanlama değerlerinde büyük artışlar gözlemlenmektedir. Elde edilen sonuçlar bor elementinin çok az bir miktarının bile nötron kalkanlama üzerine etkisinin ne kadar yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.

Bor 1.1 kompozisyonundan üretilen fiberin gözenek değerleri incelendiğinde ise %9,37(underover), %9,37(Bw), %12,83(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır. Gözenek değerlerinin düşmesi kalınlaşan fiber kalınlıkları ve yer oluşan polimerik topaklanmalar nedeniyle oluşmuştur. Bor ve borik asidin aynı PVA fibere katılması çok daha yoğun tabakasının oluşmasına neden olmasının yanında yapı içindeki bor miktarının arttırmaktadır. Bu nedenle hem gözenekliliğin düşük olması hem de bor içeriğinin çok yüksek olması en iyi nötron kalkanlama değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

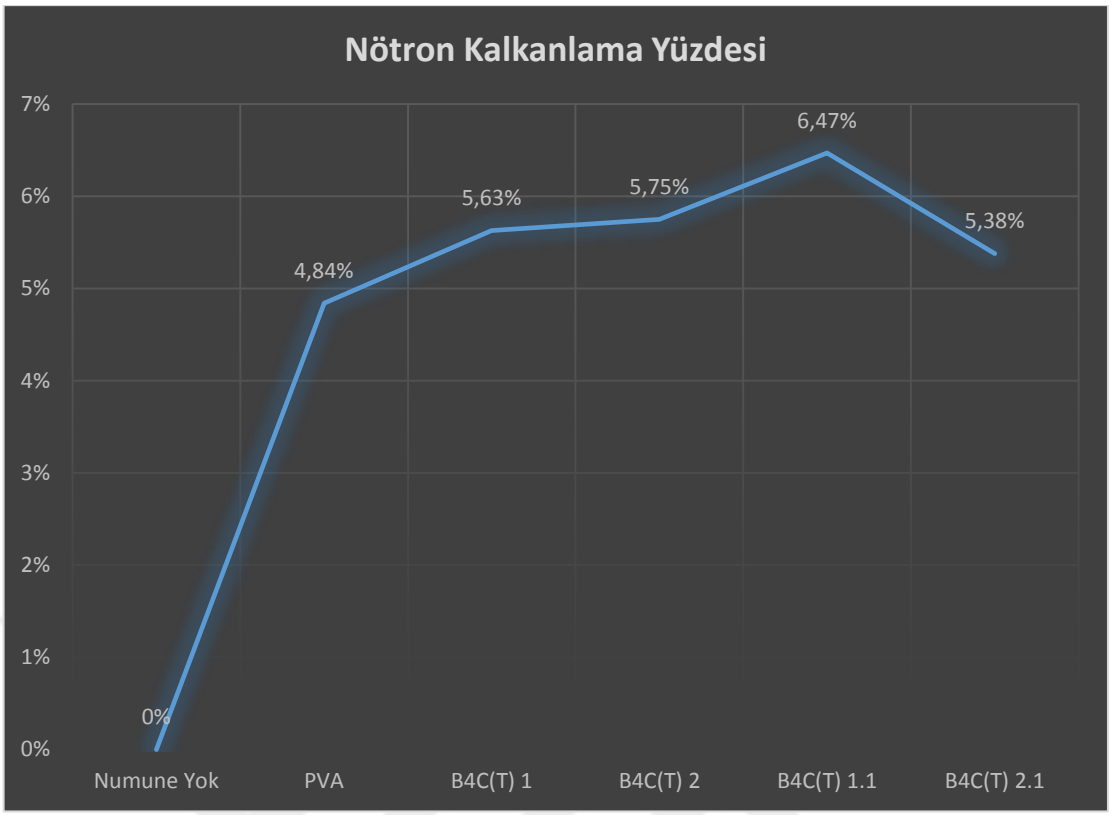
Bor 2 kompozisyonundan üretilen fiberin gözenek değerleri incelendiğinde ise %35,86(underover), %40,55(Bw), %35,86(Red) gözenek değerlerine ulaşılmıştır.

6.3 Ticari Bor Karbür ve Nano Bor Karbür Takviyeli PVA Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Performansının İncelenmesi



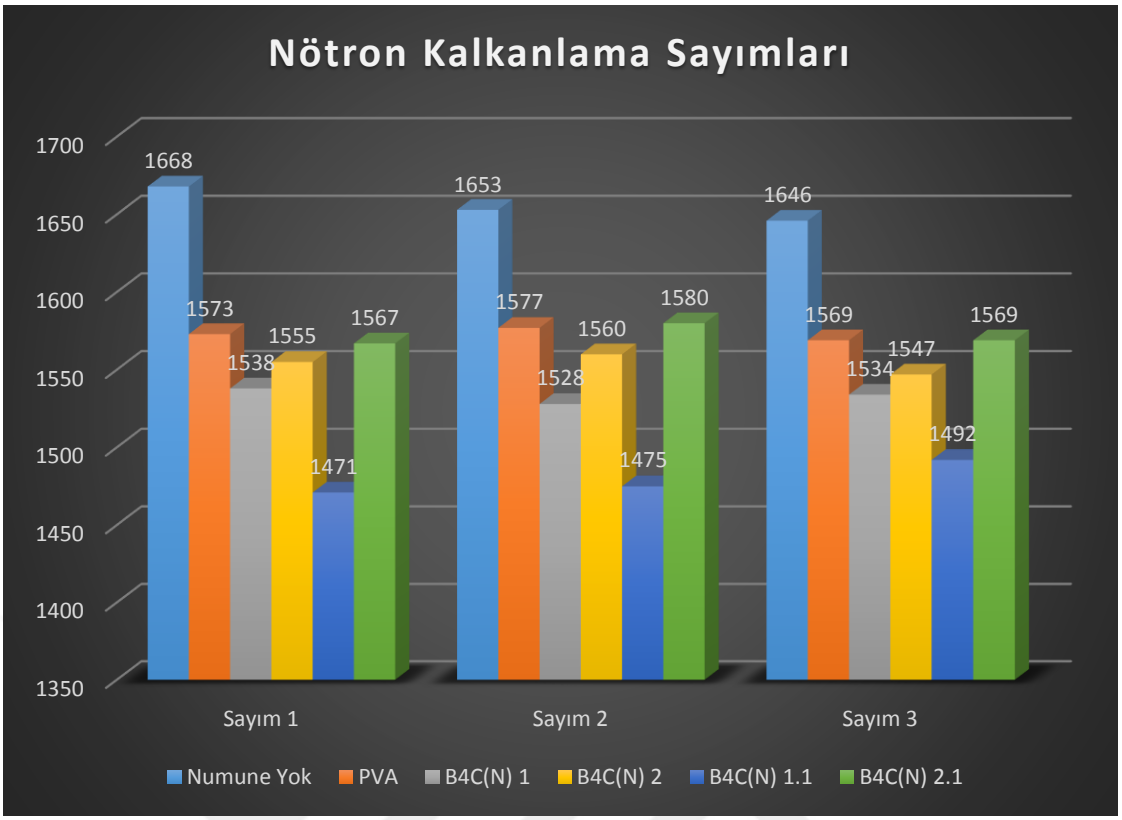
Şekil 6.12 PVA, B_4C(T) 1, B_4C(T) 2, B_4C(T) 1.1ve B_4C(T) 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri

İlk olarak ticari bor karbür ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde kalkanlama sayımlarının 1577 – 1540 arasında değişen birbirine benzer sonuçlar olduğu tespit edilmiştir. Bu ölçümler sonunda ticari bor karbür takviyeli kaplamalar diğer muadillerine göre çok daha az kalkanlama değerleri elde edilmiştir. B_4C(T)1 ve B_4C(T)2.1 nanofiberleri diğerlerine göre yüksek nötron sayımları almasının nedeni fiber yapıların kalınlıklarının artmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle B_4C(T)2.1 kompozisyonundan fiber değil de parçacıkların hedefe gittiği bir kaplama oluşturması ve fiberlerin olmaması kalkanlama performansını azaltmıştır. B_4C(T)2 'de ise gliserin katkısı çok kalın olan fiber çaplarında azalmaya neden olduğu için küçük bir kalkanlama artışı gözlenirken B_4C(T)1.1 'deki borik asit katkısı diğer kompozisyonlarda olduğu gibi kalkanlama yüzdesini en çok yükselten etken olduğu tespit edilmiştir.



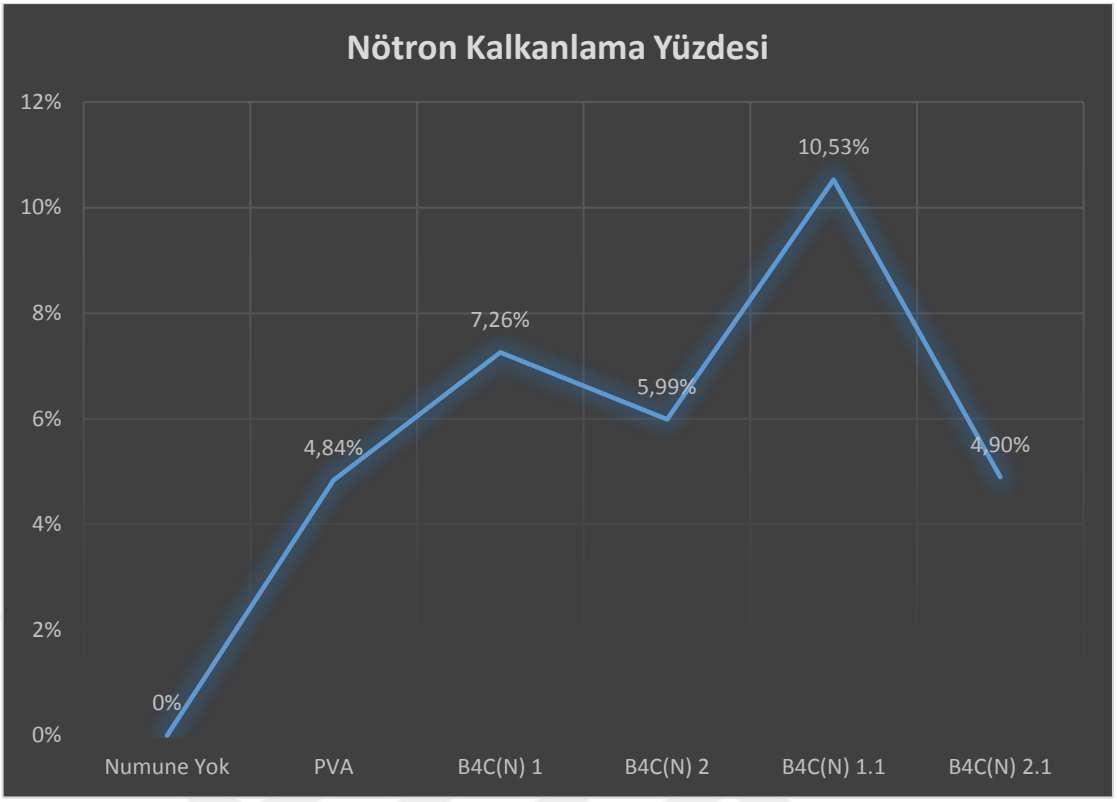
Şekil 6.13 PVA, B_4C(T) 1, B_4C(T) 2, B_4C(T) 1.1ve B_4C(T) 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama yüzdeleri

Ticari bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama kabiliyetleri göz önüne alındığında B_4C(T)1 nanofiberlerin %5,63 oranında kalkanlarken gliserin katkısı ile üretilen B_4C(T)2 nanofiberlerin ise %5,75 kalkanlama performansı sergilediği tespit edilmiştir. Borik asit katkısı ile üretilen ticari bor takviyeli PVA nanofiberler ise %6,47 ile en yüksek değere ulaşan nanofiber olmuştur. B_4C(T)2.1 nanofiberler gliserin ve borik asidin beraber katkılandığı kompozisyonlar olduğu için fiber oluşum mekanizması bozulmuştur. Bu nedenle %5,38 gibi tüm ticari bor takviye ürünler arasında en düşük oran bu numunede elde edilmiştir.



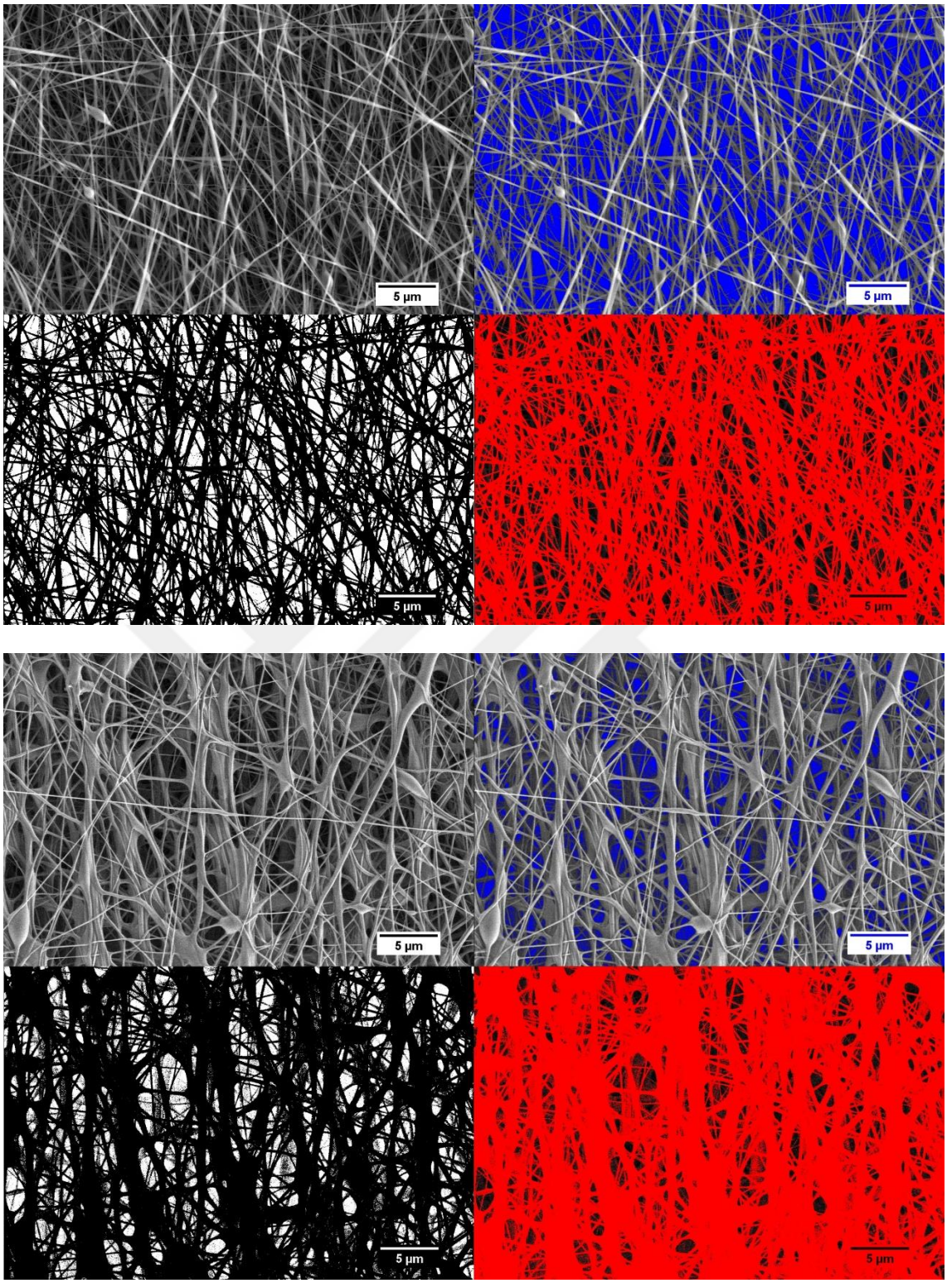
Şekil 6.14 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri

Nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerde ticari bor karbür takviyeli nanofiberler gibi kalkanlama değerleri tek bir kompozisyon haricinden düşük çıkmıştır. 1580 – 1530 arası değişen sayımlar elde edilen $B_4C(N)1$, $B_4C(N)2$ ve $B_4C(N)2.1$ haricinde $B_4C(N)1.1$ nanofiberlerinde yaklaşık 1471 nötron akışı elde edilmiştir. Borik asit katkısı ile bor takviyeli PVA nanofiberler seviyesinde bir kalkanlama sağlayan $B_4C(N)1.1$ muadillerine göre çok daha güçlü nötron kalkanlama özelliğine sahiptir.



Şekil 6.15 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 solüsyonlarından üretilen fiberlerin nötron kalkanlama ölçüm verileri

Nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin $B_4C(N)1$ kompozisyonundan üretilenleri %7,26 nötron kalkanlaması sağlarken gliserin katkılı $B_4C(N)2$ ve $B_4C(N)2.1$ kompozisyonlarından üretilenler ise sırasıyla %7,26 – 4,90 olarak bulunmuştur. Aslında borik asit katkılı olan $B_4C(N)2.1$'in $B_4C(N)2$'ye çok daha iyi kalkanlama performansı sergilemesi beklenirken daha düşük kalkanlama gözlenmesi sadece fiber yapının bozulması ile açıklanabilir. Tüm bu ölçümlerin arasında en iyi sonuç $B_4C(N)1.1$ bulunurken borik asit katkısı bir kez daha nötron kalkanlamada kompozisyona yaptığı katkıyı ortaya koymuştur.



Şekil 6.16 PVA, $B_4C(N)$ 1, $B_4C(N)$ 2, $B_4C(N)$ 1.1ve $B_4C(N)$ 2.1 polimerik nanofiber yapıların 5 saat elektro eğirme sonucunda gözenek eşik tayinlerinin BW-UNDEROVER–RED tekniğinde üretilen SEM görselleri

7
NANOFİBERLERİN ISIL İŞLEMLERİ

7.1 Elemental Bor, Bor Karbür ve Borik Asit Takviyeli PVA Nanofiberlerin Yüksek Sıcaklıklarda Morfolojik ve Kimyasal Değişimi

Tez çalışmasının bir diğer amacı öncü polimer yapıdan bor karbür üretiminde olduğu gibi B-O-C bağına sahip polimer yapılarla yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ile bor karbür fiberleri elde etmektir. Bu nedenle PVA solüsyonu içerisine borik asit, elementel bor ve bor karbür takviyesi yapılarak B-O-C bağları oluşturulmuştur. Fakat PVA solüsyonlarından elektro eğirme ile nanofiber yapılar üretmek polimer yapıya üstün özellikler kazandırsa bile fiberlerin sahip olduğu çok düşük özgül ağırlık nedeniyle ısıl işleme karşı dayanımları düşük olmuştur. Bor, bor karbür ve borik asit ile güçlendirilen PVA nanofiberler ısıl işleme alındığında CO_2, H_2O ve BO olarak yapıdan uçarak uzaklaşmasına neden olmuştur.

Öncü polimer malzemeden bor karbür üretiminde bor içeriği yaklaşık 50ağ. % olurken tez çalışması kapsamında üretilen fiberlerin bor içeriği en fazla 4ağ. % olmaktadır. Yüksek bor içeriği fiber yapının bozulmasına ve solüsyon viskozitesinin azalarak fiber oluşumu ve kaplama tutunma kabiliyetini olumsuz etkilemesinden dolayı daha fazla PVA solüsyonuna bor içeriği yüklemesi yapılamamıştır. Bu nedenle bor karbür dönüşümü için yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan bor, bor karbür ve borik asit takviyeli PVA nanofiberler dönüşümlerini tamamlayacak kadar bor içeriğine sahip olamamaktadır.

Bor karbür üretimi için yaklaşık 1500 ^{0}C sıcaklıklara çıkılması ve en az 5 saat o sıcaklıkta stokiyometrik dönüşüm için beklenmesi gerekmektedir. Argon ortamında bile 1000 ^{0}C üstü sıcaklıklarda tüm fiber yapının yok olması nedeniyle B_4C dönüşümü yerine 1000 ^{0}C ile 500 ^{0}C arasında Bor oksit dönüşümleri üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 7.1 Üretilen katkılı ve katkısız fiberlerin atmosfer veya argon ortamında gerçekleştirilecek ısıl işlemler

Atmosfer Etkisinde Kalsinasyon	**Argon Etkisinde Kalsinasyon**
At – 250 (2 saat) At – 300 (2 saat) At – 350 (2 saat) At – 400 (2 saat) At – 450 (2 saat) At – 500 (2 saat) At – 600 (2 saat)	Ar – 500 (2 saat) Ar – 600 (2 saat) Ar – 700 (2 saat) Ar – 800 (2 saat) Ar – 900 (2 saat)
Atmosfer etkisinde 600 ^{0}C üstü sıcaklıklarda ısıl işleme yapının tamamen uçması nedeniyle devam edilmemiştir.	Ar – 1000 (2 saat) Ar – 1100 (2 saat) Ar – 1200 (2 saat) Ar – 1300 (2 saat) Ar – 1400 (2 saat)

Bor takviyeli PVA nanofiberlerin TG/DTA analizleri incelendiğinde 500 ^{0}C'den sonra toplam kütlede artış başladığı hatta %30-40 arası bir artış görülmektedir. Bu artıştan yola çıkarak 500 ^{0}C'den sonra çekirdeklenme yaşandığı ve farklı yapıların ve kompozisyonların oluştuğu kanısı oluşmuştur. Bu nedenle hem atmosfer hem de argon ortamlarında 250 ^{0}C ile 1500 ^{0}C arasında ısıl işlemler yapılmıştır.

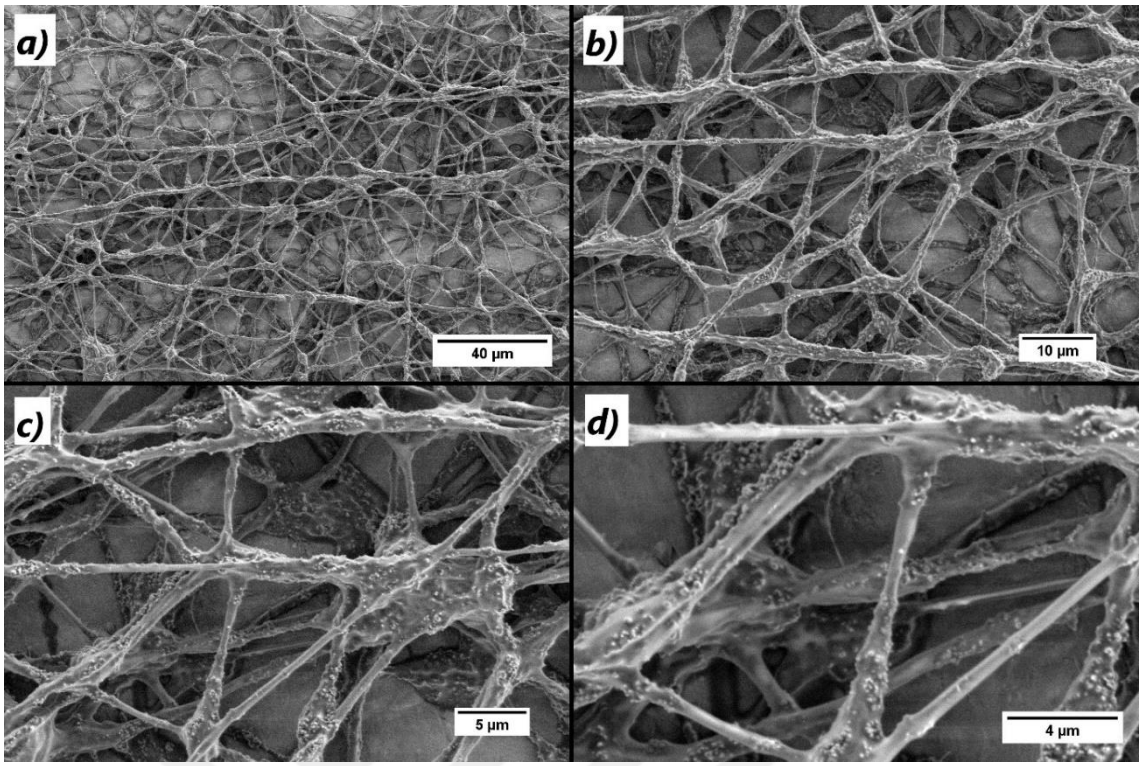
7.2 Üretilen Elemental Bor, B_4C(T) ve B_4C(N) Katkılı Nanofiberlerin Atmosfer Etkisinde Kalsinasyonu;

Polimer zincirlerinin atmosfer ortamında 200-600 ^{0}C arası sıcaklıklarda tamamen parçalandığı oksijen ile yanarak CO_2 ve H_2O olarak ortama salındığı görülmüştür. 250 – 300 – 350 – 400 – 450 – 500 – 600 ^{0}C'lerde atmosfer ortamında bor katkılı PVA nanofiberler ısıl işleme maruz bırakılmıştır Daha önce TG/DTA grafiğinde tespit edilen pik noktaları bu ısıl işlem belirleyici değişim ve dönüşüm noktaları olmuştur. 150 ^{0}C'ye kadar fiberlerin üzerindeki artık nem uçarken 200 ^{0}C'den sonra ilk parçalanmaların başladığı özellikle nano boyutlu fiberlerin parçalandığı tespit edilmiştir. 350 ^{0}C'den sonra ise PVA yan zincirlerinin parçalandığını ana zincirlerde ise gözeneklerin giderek büyümeye başladığı görülmüştür. 500 ^{0}C'den sonra ise tüm polimerik zincir yapısının dağıldığı ve folyo üzerinde fiberlerin C ve B atığı olarak toplandığı tespit edilmiştir.

Bor karbür takviyeli fiberlerde ise sinterlenmiş bor karbür kullanıldığı için ısıl işlemler sırasında herhangi bir değişim gözlenmezken borik asit katkılı olanlarda 1400 ^{0}C üstünde küresel bor oksit morfolojik yapıları oluştuğu ve bu küresel yapıların aslında bor karbür oluşumunda büyüme noktası olarak çalıştığı düşünülmektedir. Bor karbür takviyeli olanların yüksek sıcaklık sonrası tüm fiber yapının uçtuğu geriye sadece büyük bor karbür partiküllerinin altlık üzerinde kaldığı anlaşılmıştır.

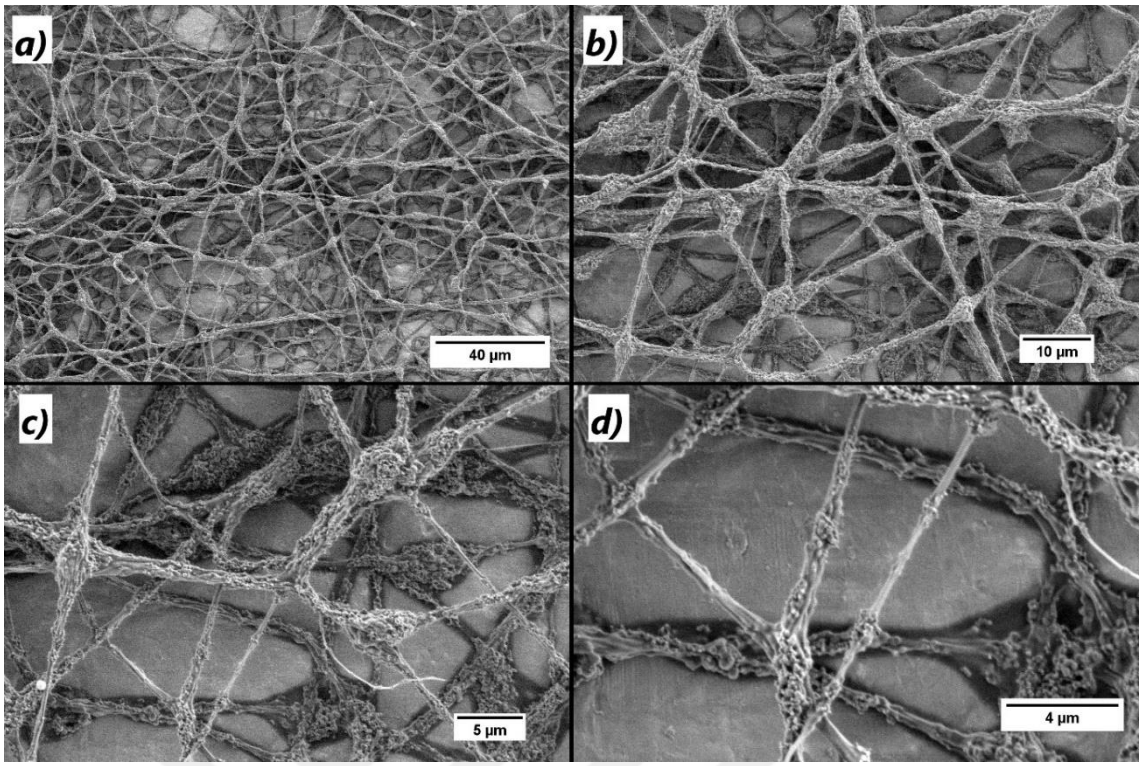
7.2.1 Atmosfer Ortamında 1ağ. % Elemental Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerin Isıl İşlemi;

Şekil 7.1'de 250 ^{0}C'de atmosfer ortamında 1wt% bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl işlem sonucu morfolojisi verilmiştir. TGA analizinde olduğu yan zincirlerin bozulduğu bir sıcaklık olan 250 ^{0}C atmosfer ortamında nano boyutlu fiberlerin yok olmaya başladığı bir sıcaklık olarak görülmektedir. Büyük kalınlıktaki fiberlerin üzerinde bor parçacıkların biriktiği de anlaşıldı. Bor parçacıklarının arasındaki yüksek nem oranına sahip kısımların ise bu sıcaklıkta nemin uzaklaşması ile yok olduğundan bor parçacıklarının birbiri üzerine fiziksel temaslı şekilde toplandığı görülmektedir.



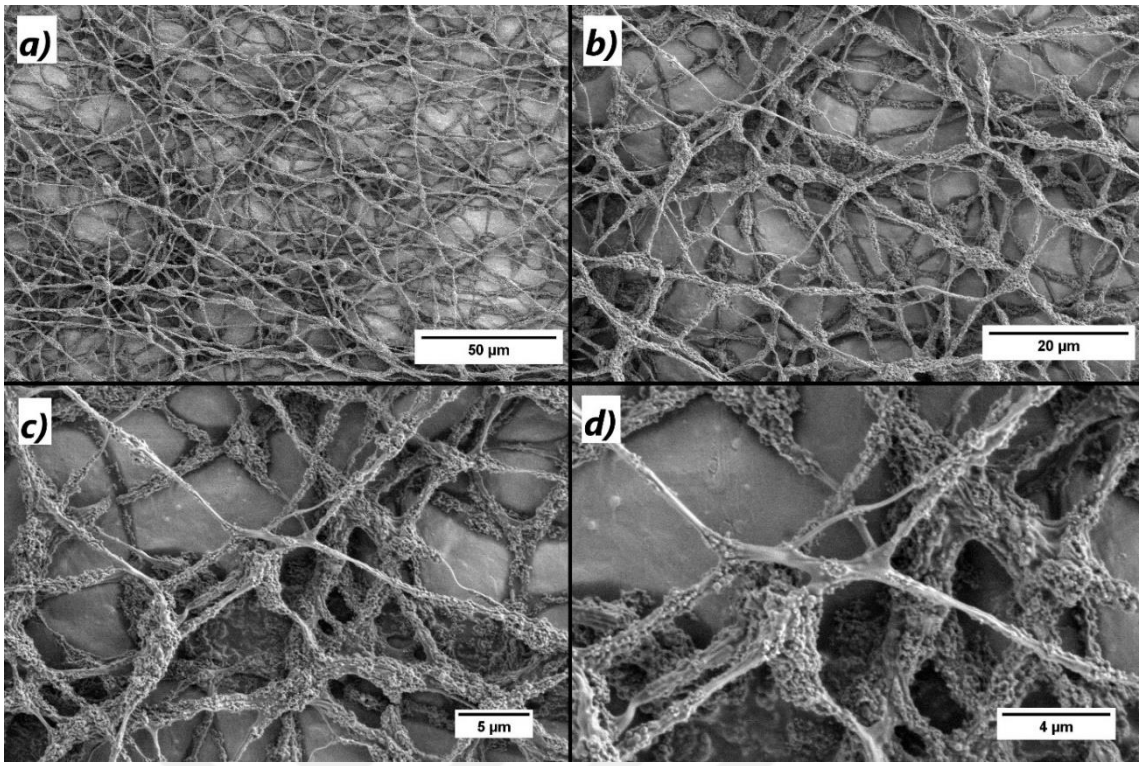
Şekil 7.1 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 250 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

250 ^{0}C'de yan zincirlerin bozulması nedeniyle nano boyutlu fiberleri parçalarken 300 ^{0}C'den sonra ise artık ana zincir bozulmaya başladığı için büyük kalınlıktaki fiberlerin de bozulmaya başladığı buna rağmen temel yapısını koruduğu görülmektedir. Şekil 7.2 incelendiğinde fiberlerin iç yapısında küçük yuvarlak oluşumlar görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra oluşan ana zincirlerdeki gözenekler polimer zincir yapısındaki kopan C bağlarının etkisi ile açığa çıkan C, H ve O molekül yapılarının atmosfer ortamının etkisi ile CO_2 ve H_2O olarak atmosfere atılması sonucu oluşmaktadır. Nano boyutlu gözeneklere sahip olan fiberler ısıl işlemin etkisi ile daha büyük boyutlu gözeneklere ulaşması beklenen bir sonuçtur. Fakat daha yüksek büyütmeli SEM görüntülerinde gözeneklerin takviye edilen bor parçacıkları ile kapalı olduğu görülmüştür. Isıl işlem yapılması dağınık duran bor parçacıklarını gözeneklere yerleştirerek seramik – polimer karışımı bütün bir kompozit yapı oluşumunu sağlamıştır.



Şekil 7.2 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 300 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

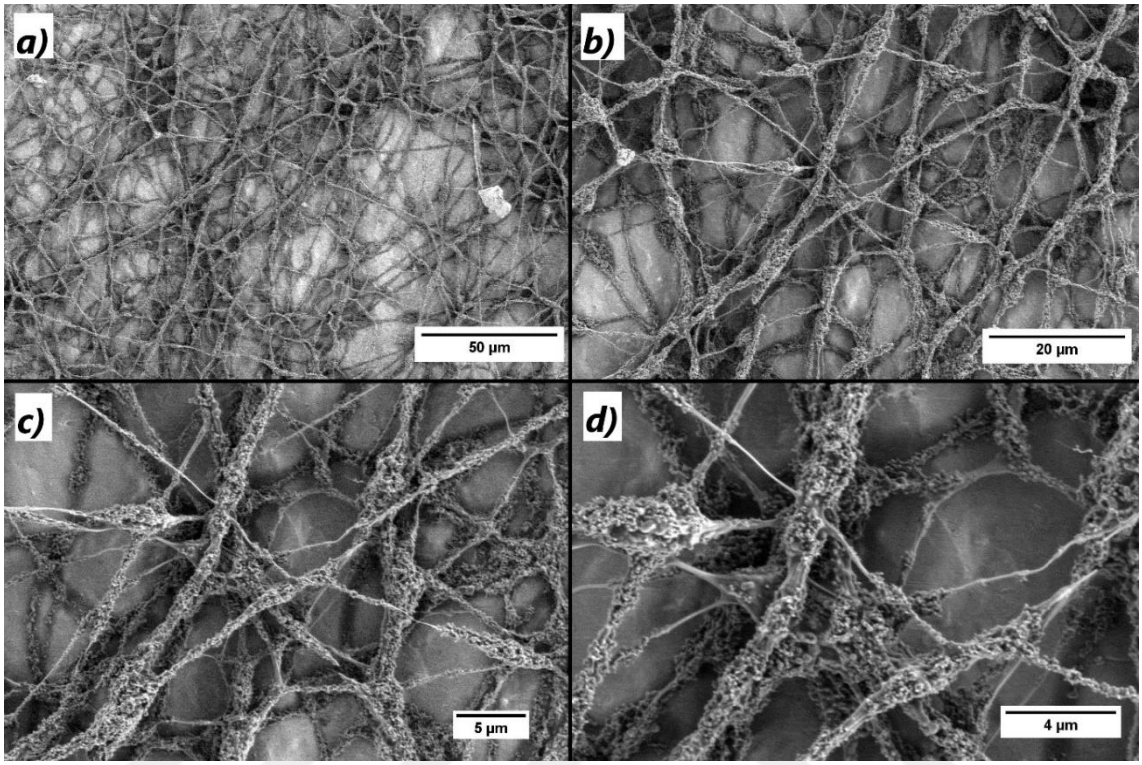
350 ^{0}C'de ise 300 ^{0}C'de görülen fiber içindeki parçalanma sonucu oluşan yuvarlak yapılar artmaya başlamıştır. 300 ^{0}C civarında TG/DTA analizinde yan zincirden ana zincir bozulmasına geçildiği ve fiber yapının artık formunu kaybetmeye başladığı Şekil 7.2'de tespit edilmiştir. Şekil 7.3'teki bozulan fiber yapının artıkları olan C, O, H ve bor içeren yapılar Al folyo üzerinde toplanmaya başlamıştır. C, O, H birbirleriyle CO, CO_2 ve H_2O gibi bileşikler oluşturarak kompozisyondan uzaklaşmaya başladığı takviye borun üzerinde Al folyo üzerinde toplanmaya başladığı görülmektedir. Fakat 300 ^{0}C'den farklı olarak gözeneklerde toplanan bor parçacıklarının gözenek boyutlarının artışı ile daha görünür hale gelmeye başladığı görülmüştür. Hatta bazı kısımlarda polimer zincir yapısı nerdeyse tamamen yok olduğu için bağlantıyı bor parçacıklarının oluşturduğu bor köprü yapısı diyebileceğimiz bağlantı noktaları ile tutunmaktadır.



Şekil 7.3 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 350 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

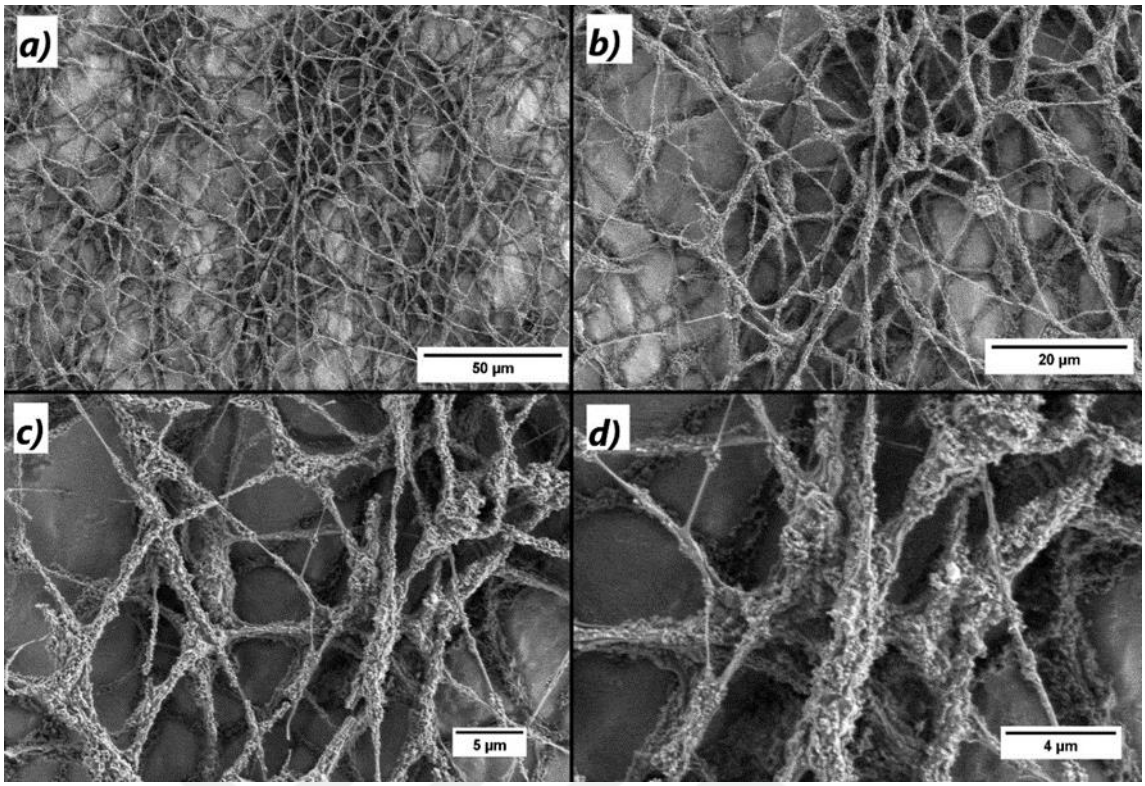
400 ^{0}C'de CO_2, CO ve H_2O oluşumları artarak devam etmiştir. Bu nedenle fiber yapıyı oluşturan bileşenler uçarak uzaklaştığı için herhangi bir yeni yapı oluşumu gözlenmemiştir. Tüm yan zincir bu sıcaklıklarda yok olmuş ana zincirlerin çok az bir miktarı tutunmaya devam etmiştir. Al folyo üzerinde toplanan fiber kalıntı miktarı da artmıştır. Fiber zincirlerin bütünlüğünün bozulduğu ve gözeneklerin genişlemeye başladığı bu nedenle ana zincir yapılarında yüksek gözenekli kalıntılar oluşmuştur Fiber üzerine takviye yapılan elementel bor parçacıklarının ise büyük topaklar halinde fiber ana zinciri üzerinde toplanmaya başladığı görülmüştür. Aynı zamanda Al folyo üzerinde birikerek Al-B arasında bir etkileşim oluşumu için zemin hazırlamıştır. Metal altlık üzerinde bor ve bileşiklerinin büyütülmesi araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle Al folyo üzerinde birikmeye başlayan Bor partikülleri daha yüksek sıcaklıklarda farklı reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlayacağı düşünülmüştür. PVA fiber ile entegre olmuş bor partikülleri nedeniyle sıcaklığın 400 0C'nin üzerine çıkmasına rağmen ince bir fiber tabakanın hala şeklinin büyük bölümünü koruyor olması ısıl dayanımının arttığını göstermektedir. Saf PVA solüsyonundan üretilecek PVA nanofiberler aynı

sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulduğunda PVA fiber yapıdan geriye hiçbir şey kalmadığı görülmüştür. 400 °C'nin üzerine çıkılmaya başladığında Al folyo üzerindeki boş alanların renginin beyaza döndüğü Şekil 7.4'te görülmektedir.



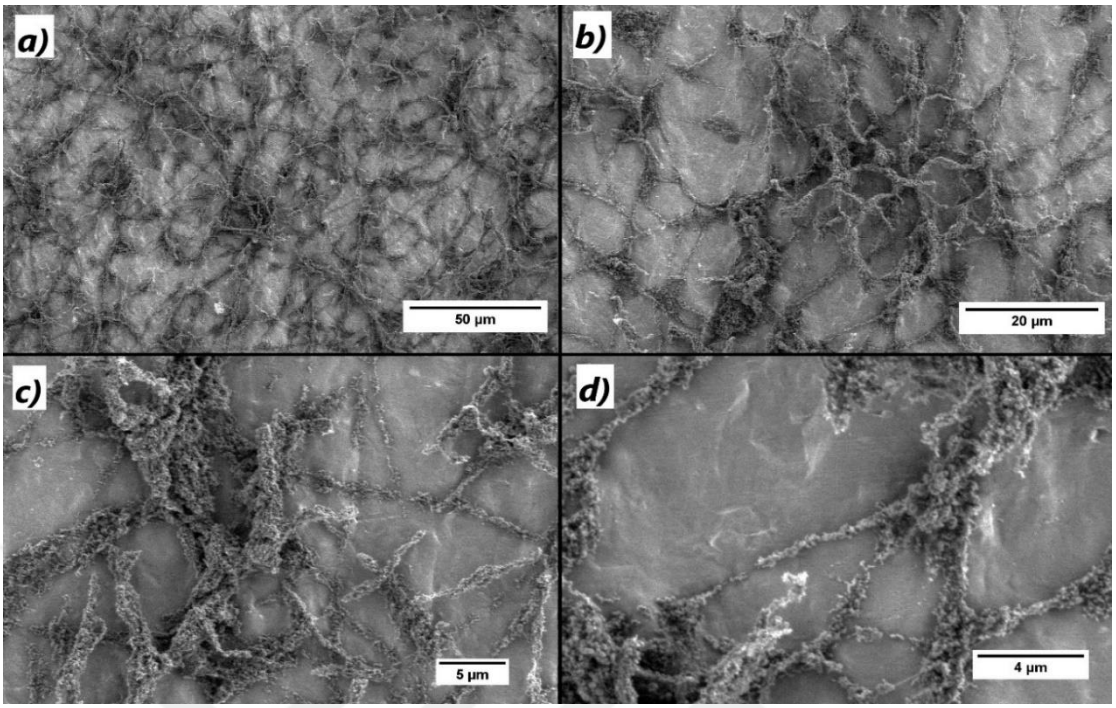
Şekil 7.4 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 400 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

450 ^{0}C'de ana zincirlerin neredeyse tamamen bozulduğu atmosfer ortamında yapılan ısıl işlem sonucu fiber altlıklar nedeniyle hala fiber şeklinde görülen bor parçacıklarının geriye kaldığı ve bor parçacıklarının bu şekilde tutunmasını sağlayan az miktarda polimer kalıntısı sayesinde SEM analizinden elde edilen görüntülerde hala şekil düzeni bozulmamış gibi görülmektedir. Fakat tüm polimer yapının çoğunun bozulduğu ve tabanda karbon atığı olarak toplandığı düşünülmektedir.

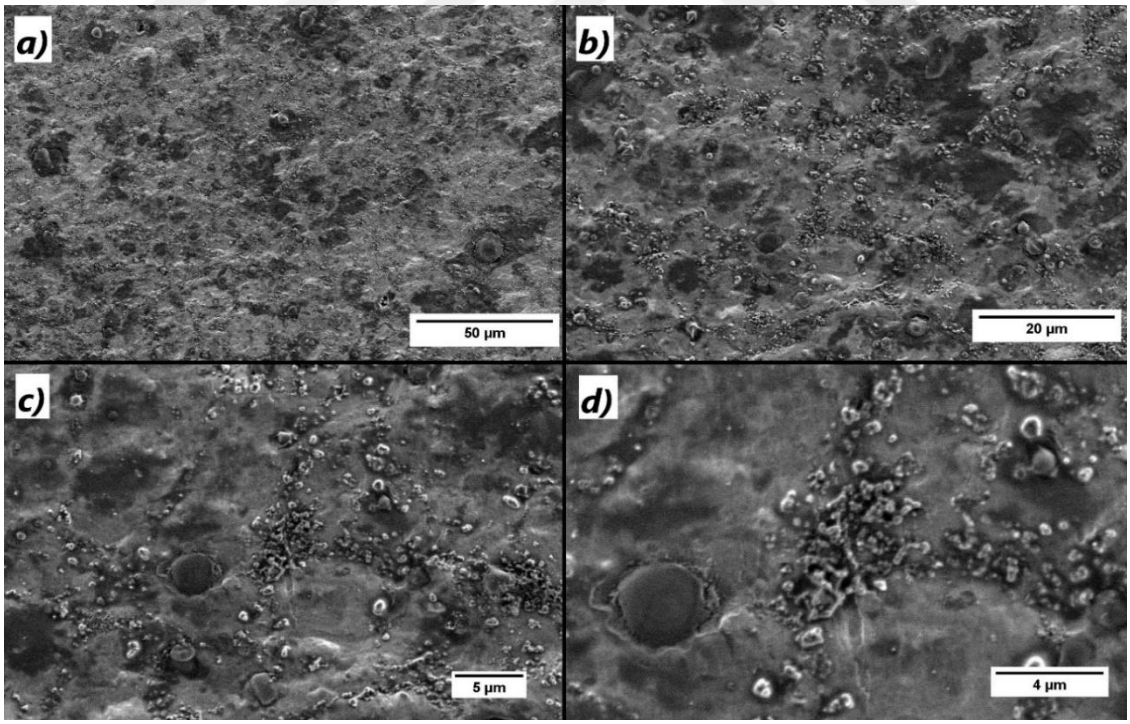


Şekil 7.5 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 450 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

500 ^{0}C ve üstü sıcaklıklarda Tüm fiber yapının dağıldığı buna bağlı olarak Al folyo üzerinde sadece fiber kalıntıları kaldığı Şekil 7.6'da görülmektedir. Her ne kadar toplanan malzemeler fiberlerin dizilim şekline uygun şekilde toplanmış olsa bile fiber sistemi tamamen yok olmuştur. Burada önemli avantaj tüm malzemelerin nano homojenlikte bir dağılımla her yere eşit dağıldığı bir yapı oluşması bu çok önemli bir etkendir.



Şekil 7.6 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 500 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

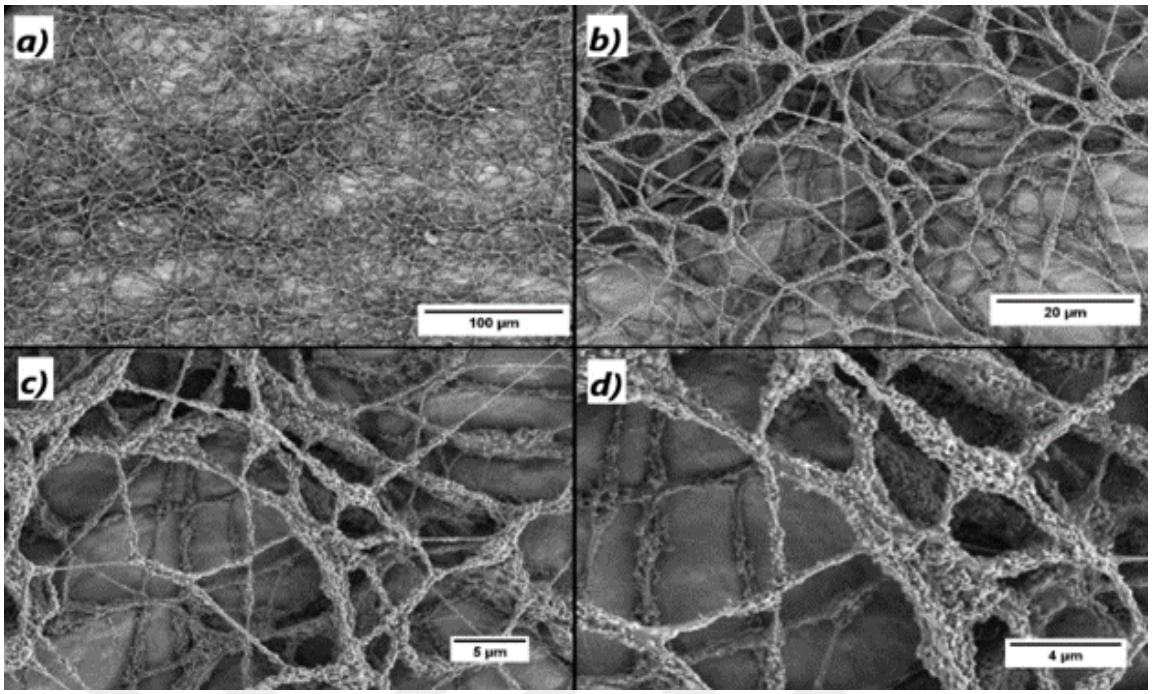


Şekil 7.7 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin atmosfer ortamında 600 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

500 ^{0}C'de görülen homojen kalıntı dağılımı nedeniyle yeni oluşumların da homojen oluşabileceği düşünülse de atmosfer ortamı nedeniyle tüm C, H ve O içerikleri CO/CO_2 ve H_2O olarak yapıdan tamamen uzaklaştıkları için geriye sadece rastgele dağılımlı bor ve karbon atıkları kalmaya başlamaktadır. Bu nedenle bu sıcaklık sonrası atmosfer ortamındaki ısıl işlemlere son verilip argon ortamında bu sıcaklık ve üstünde ısıl işlemlere devam etme kararı alınmıştır. Atmosfer ortamında oksijen varlığı nedeniyle çözünmeler sonucu oluşan bütün yapı formunu koruyamadığı ve yığın haline dönüşene kadar yanma işleminin devam ettiği görülmektedir.

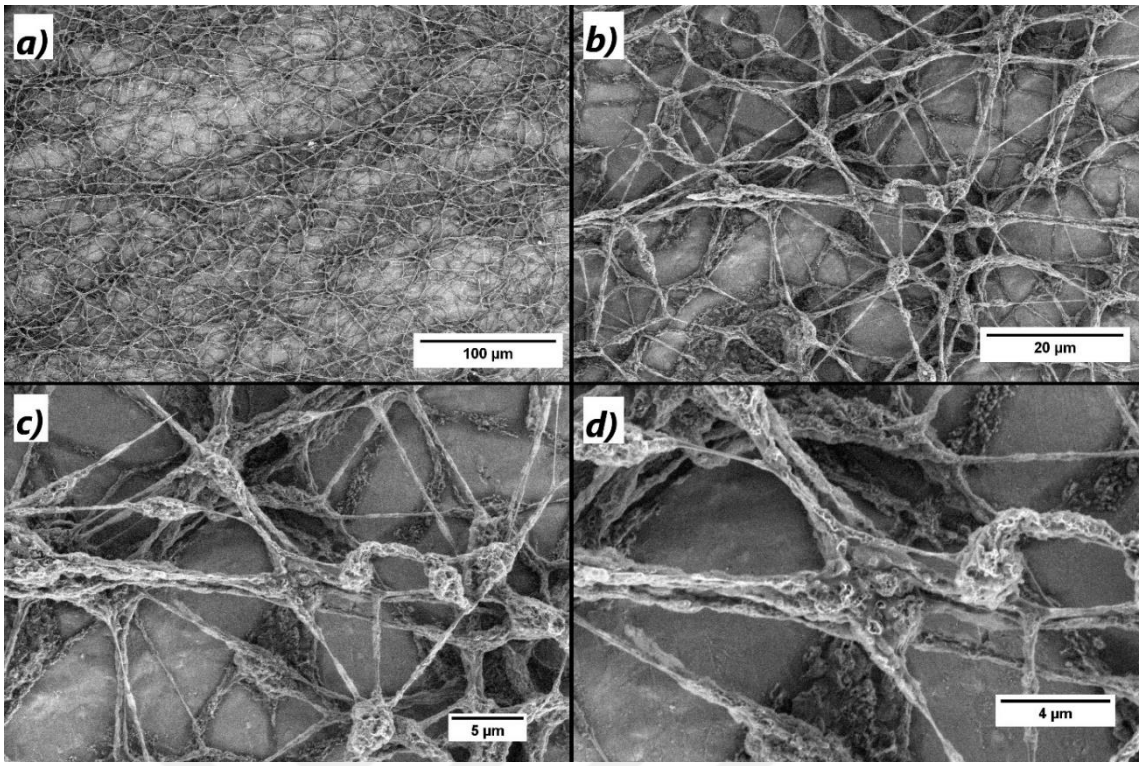
7.2.2 Argon Ortamında Ağırlıkça %1 Elemental Bor Takviyeli PVA Nanofiberlerin Isıl İşlemi

Atmosfer ortamında yapılan çalışmalarda 200 ^{0}C'de başlayan bozulmalar 500 ^{0}C'den sonra tamamen polimer yapının yok olması ile sonuçlanmaktaydı. Fakat argon ortamında yapılan ısıl işlemlerden alınan SEM görsellerinde 500 ^{0}C'ye kadar ciddi bir değişimin olmadığı için argon ortamındaki tartışmalara 500 ^{0}C'den sonra başlanmıştır.



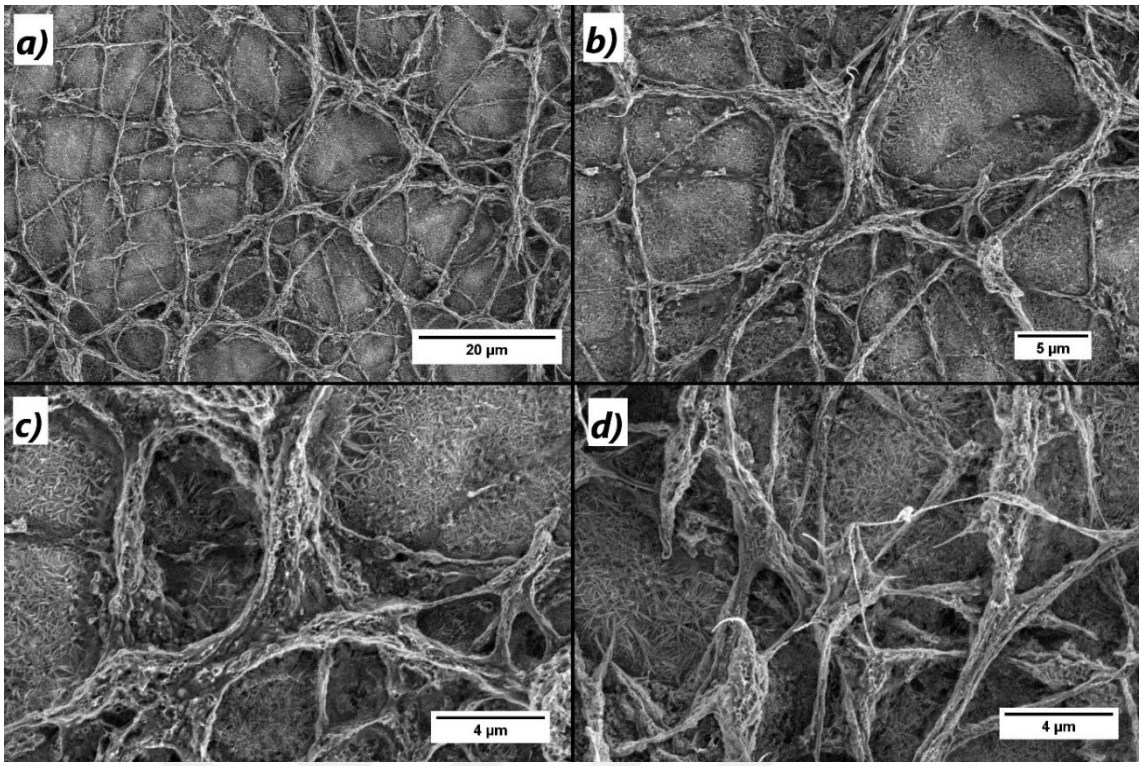
Şekil 7.8 1ağ. % elemental bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 500 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

Argon ortamında yapılan ısıl işlemlerde atmosfer ortamından farklı olarak havadaki oksijeni ve polimer yapısından parçalanarak ortama karışan oksijeni argon gazı ile süpürülmesi çok büyük değişimlere yol açmaktadır. Yanma reaksiyonuna çok düşük sıcaklıklardan itibaren neden olan oksijen ortamdan süpürüldüğü için 500 ^{0}C'de bile çok büyük değişimlere neden olmamıştır. Bor parçacıkları ve polimer yapı atmosfer ortamına göre çok daha sıkı ve bütün bir yapıya doğru evrilmiştir. Argon gazı oksijen etkisini sıfırladığı için fiber yapıların nemlerinden kurtularak daha küçük hacimde daha yoğun bir fiber yapı elde edilmesine ve bor parçacıkları ile polimer fiberlerin birleşimi yönünde pozitif etki yaratmıştır.



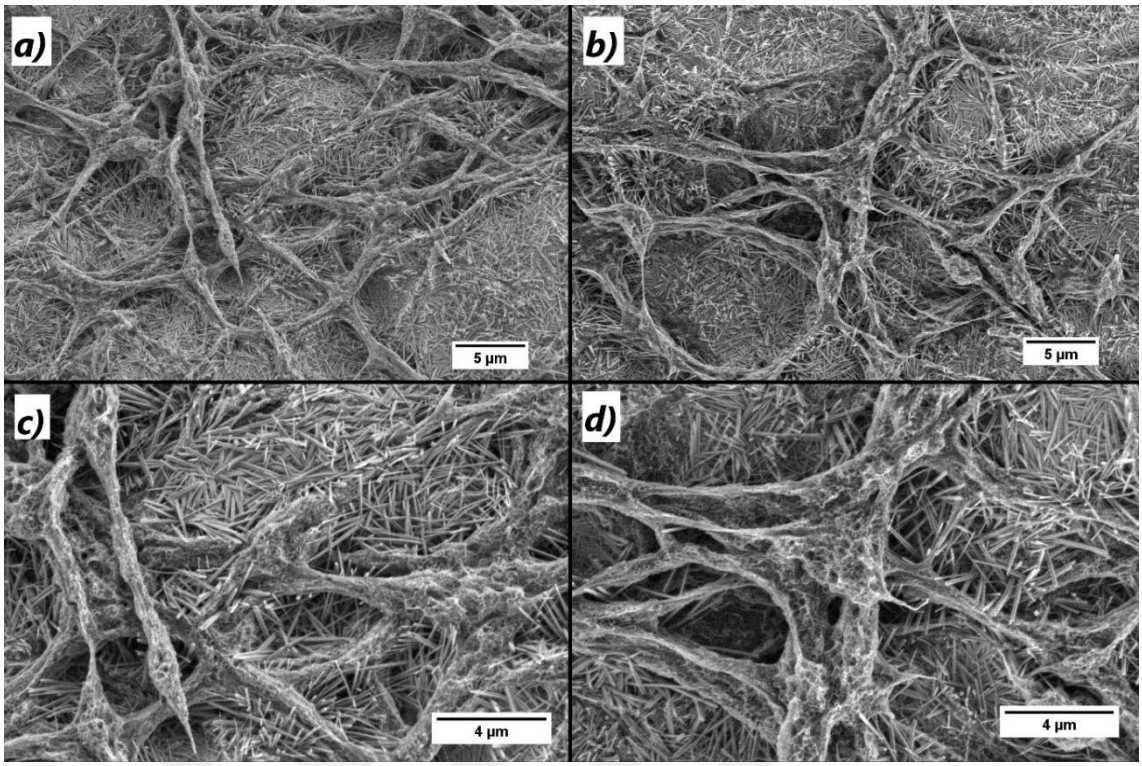
Şekil 7.9 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 600 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

Bor parçacıkları 600 ^{0}C'deki yüksek sıcaklığın etkisi ile kısmı olarak bor oksit parçacıklara dönüşmeye başlamıştır. Bu nedenle polimer fiberler de başlayan sertleşme artarak devam etmektedir. Ana zincirlerin çapı sıcaklık artışı ile azalmaya devam ederken azalma aynı zamanda bor oksit oluşumu ile katı gözeneksiz yapılara oluşmasına neden olmuştur. Bir yardan ana zincirdeki bu dönüşüm nedeniyle sertleşme başlarken bir yandan da argon gazı etkisi ile zincir yapıdan ayrılan C, H, O ve B atomlarına sahip moleküller Al folyo üzerine çökerek bu kısımda bir yığın oluşmasını sağlamaktadır. Polimer fiber ana zincirindeki bu bozulma bazı kısımlarda çok yoğun gerçekleşirken bazı kısımlarda ise fiber şekil yapısını korumaya devam etmektedir.



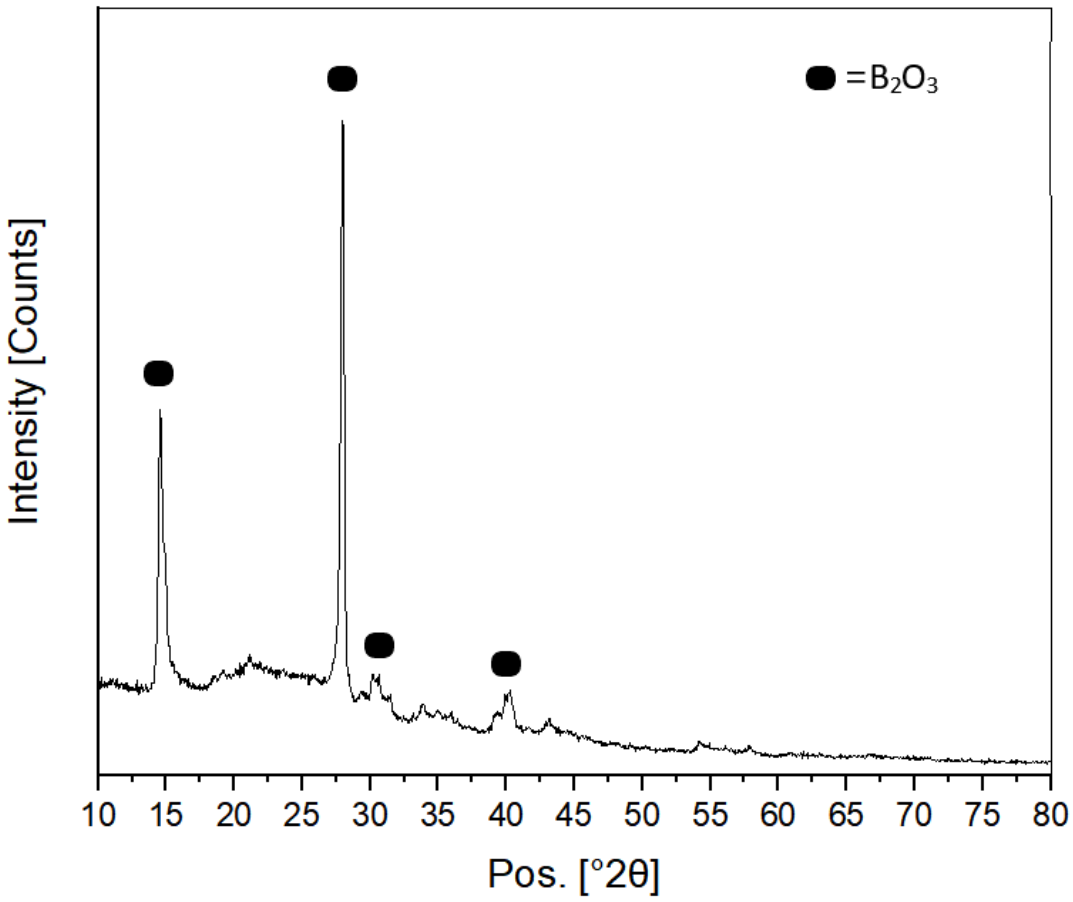
Şekil 7.10 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 700 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

Al folyo üzerinde biriken C, O ve B atomları 700 ^{0}C'den sonra değişime uğramaya başlamışlardır. Al, C, O ve B etkileşimi sonucu çok küçük çubuksu yapıların oluşmaya başladığı görülmektedir. Fiber kalıntıları ise bazı bölgelerde formunu korusa bile tamamen parçalanmış şekilde Al folyo üzerinde oluşan yeni yapılara malzeme tedariği sağlar konuma gelmiştir. Al ve Bor etkileşimi daha önce birkaç defa araştırmacılar tarafından çalışılsa bile bor oksit çubukların oluştuğu sonuçlara rastlanmamıştır. Daha çok araştırmacılar Al-B bileşikleri üzerinde görüş bildirmişlerdir. [106]Literatürde bu güne kadar bor oksit çubuk formu oluşumundan bahsedilmiştir. C ve Al yapıların altlık olarak kullanıldığı bor oksit çubuk oluşumu ilk defa bu tez ile tartışılmaktadır.



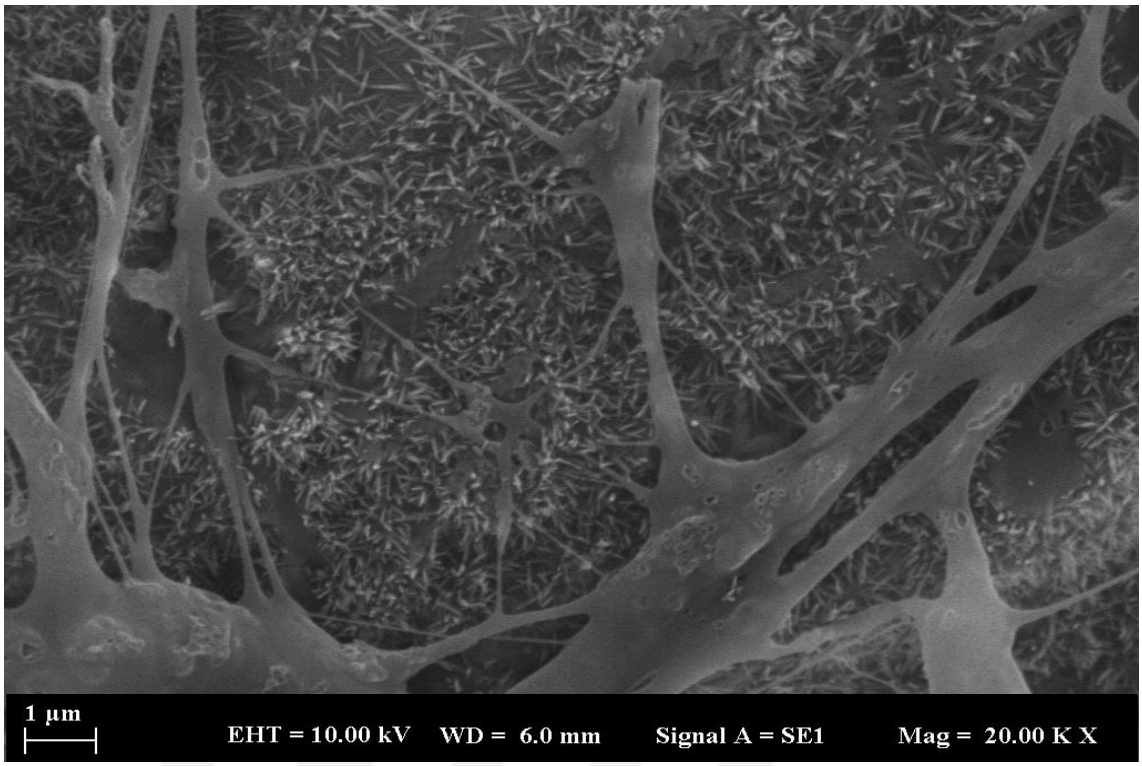
Şekil 7.11 1ağ. % elemental nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin argon ortamında 800 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu SEM görüntüleri

Ağırlıkça %1 elementel bor katkılı PVA nanofiberlerin argon atmosferinde 800 ^{0}C'de 2 saatlik ısıl işlem sonuçları Şekil 7.11'de gösterilmiştir. SEM analiz görselleri detaylı olarak incelendiğinde bor oksit çubuk yapılarının fiber kalıntılarının olmadığı ve Al folyo ile temas halinde olduğu kısımlarda oluştuğu görülmektedir. Al folyo üzerinde biriken karbon ve alüminyum kalıntıları yüksek sıcaklığın etkisi ile bor parçacıkları ile etkileşime girerek bor oksit yapıların oluşumuna zemin hazırlamıştır. Al folyo altlık olarak kullanılması ile tabanda metal üzerinde teknikleri ile benzer bir çalışma olmuştur. Bu tür çalışmalarda daha çok karbon fiber ve karbon nanotüp yapıları sentezlenirken folyo üzerindeki çubuksu yapıların XRD analizi sonucu bu yapıların bor oksit çubuklar olduğu ortaya çıkmıştır.



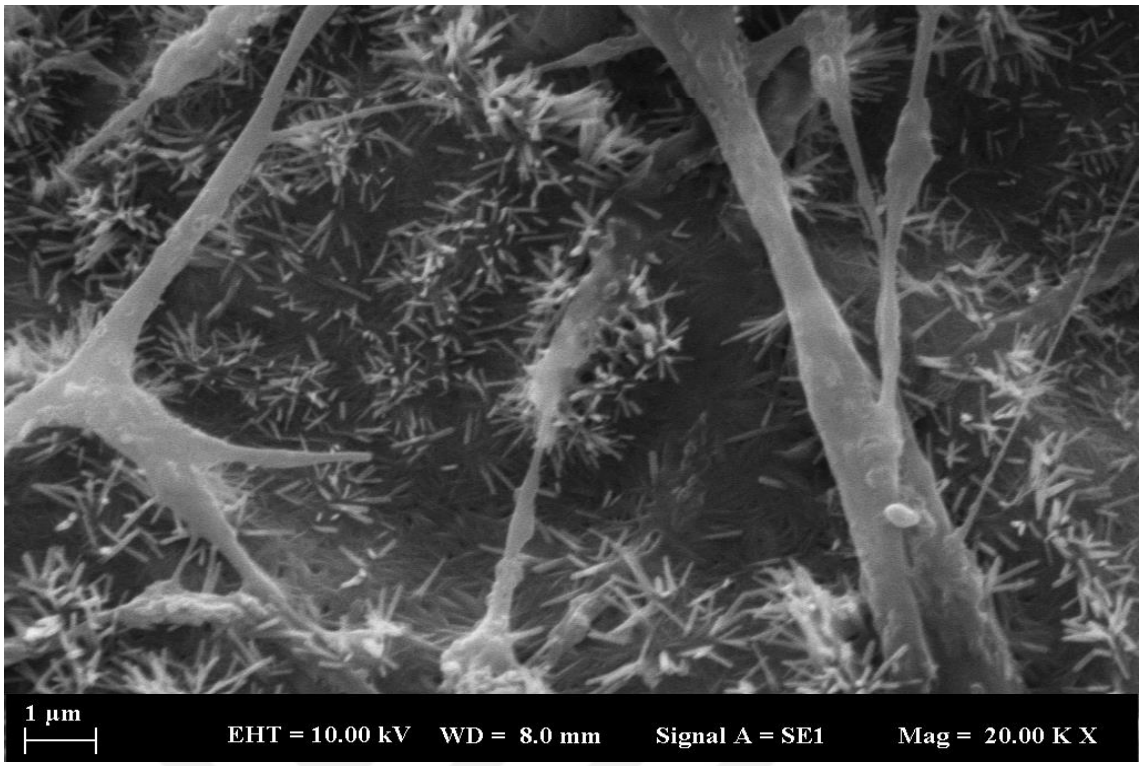
Şekil 7.12 1ağ. % elemental nano bor katkılı PVA nanofiberlerin argon ortamında 800 ^{0}C'de ısıl işlemi sonucu oluşan folyo üzerindeki parçacıkların XRD analiz sonuçları

800 °C'de 2 saat Al folyo üzerinde son ısıl işlemiyle sentezlenen bor oksit tozların X-ışını kırınım desenleri Şekil 7.12'de sunulmuştur. Elementel Borun PVA solüsyonundan elektro eğirme yöntemi ile nanofibere dönüşmesi ve yüksek sıcaklıkta ısıl işleme bırakılarak bor oksit elde edildiği açıktır. Şekil 7.12'deki XRD modeline göre, piklerin pozisyonları dikkate alınınca bor oksit dönüşümü sağlandığı görülmüştür. Ayrıca XRD modeli incelendiğinde yüksek kristalli, saf fazlı bir bor oksidin elde edildiğini göstermektedir. PVA içeriği nedeniyle amorf karbon ya da grafit açısından incelendiğinde bu yapılara ait pikler tespit edilmemiştir. Şekil 7.12'de sunulan XRD modellerinde 14° ve 28°'de bulunan iki tipik bor oksit tepe noktası gözlemlenmiştir ve bu pikler (100) ve (310) düzlemlere endekslenebilir.[107]



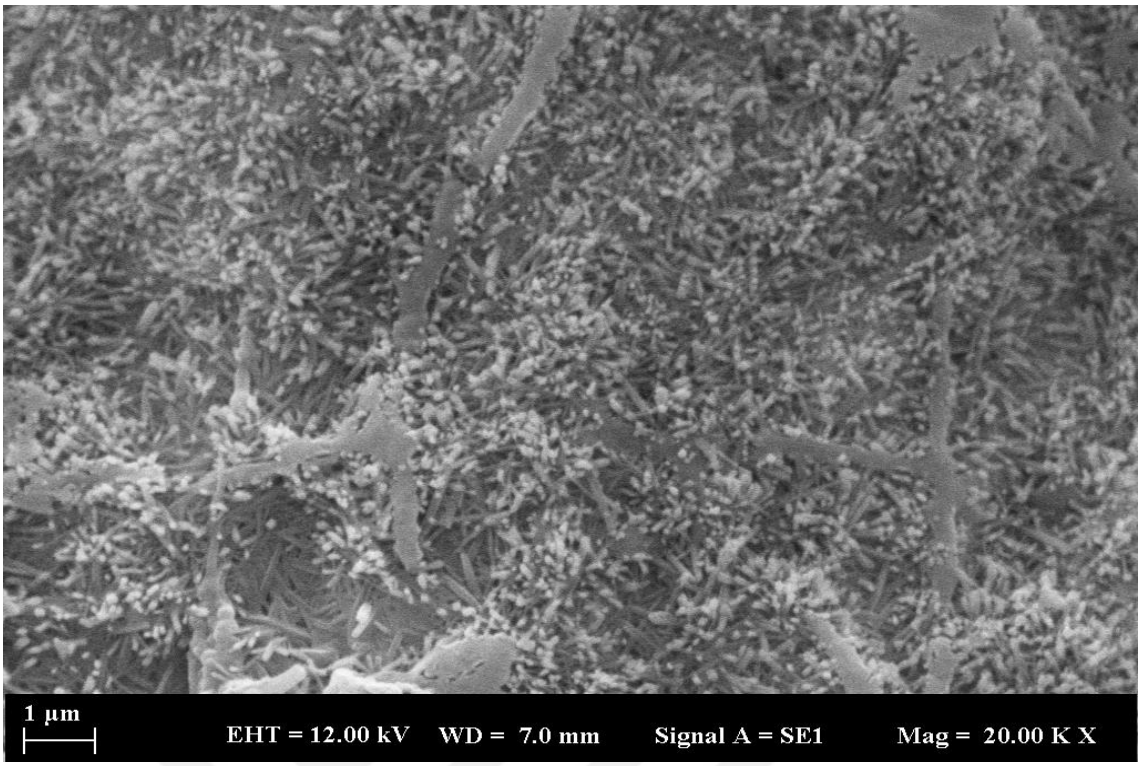
Şekil 7.13 0,1 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

0,1ağ. % bor takviyeli PVA nanofiberlerin 2 saat boyunca 800 ^{0}C'de bekletilmesi sonucu oluşan yapı ve morfoloji Şekil 7.13'te verilmiştir. Düşük bor içeriği nedeniyle bor oksit çubuk boyutları çubuklar çok ince ve küçük iğneler halinde normalden çok miktarda oluşmaktadır. Al folyo üzerindeki ağ. %1 bor takviyeli PVA nanofiberler sıcaklık etkisi ile parçalanmıştır. B_2O_3 ve karbon atığı olarak zeminde toplanırken uçucu B_xO_y ve CO bileşikleri ise sistemden gaz fazında uzaklaşmıştır. Uçucu bor oksit bileşikleri ile zemindeki B_20_3 damlacığı Al sayesinde etkileşime geçerek çubuk olarak büyüdüğü düşünülmektedir. Fakat yeterince bor olmadığı için büyüme mekanizmaları çok işlevsel çalışmayarak çubuk yapıların oluşması yerine ince ve küçük iğnemsi yapıları oluşturmuştur. Düşük bor içeriği demek PVA oranının daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle yapıda kalan artık polimer miktarı da fazla olmuştur.



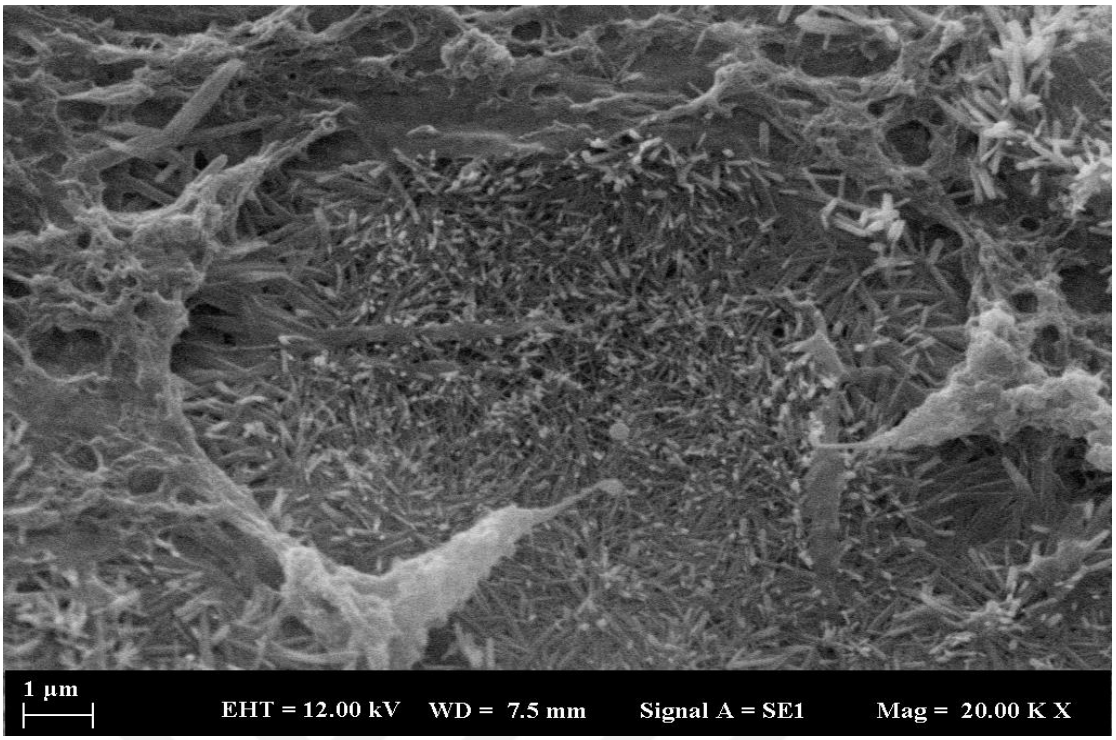
Şekil 7.14 0,2 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Ağ. %0,1 bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl işlemi sonrası bor oksit nano çubukların oluşması konusunda en büyük problem yetersiz bor miktarı olduğu için bor miktarı arttırılarak 0,2ağ. % bor takviyeli PVA nanofiberler üretilmiştir. Bor içeriğinin artması iğnemsi bor oksit çubukların büyüyerek daha uzun ve daha kalın olmasına neden olmaktadır. Bor ve bileşiklerinin kompozisyondaki yeri artınca ısıl işlem sonunda kalıntı PVA miktarının da azaldığı Şekil 7.14'te görülmektedir. Kalıntı polimer miktarının azalması ve bor içeriği artışı bor oksit nano çubukların daha görünür hale gelmesi kompozisyondaki bor içeriğinin arttırılmasının doğru bir adım olduğu anlaşılmaktadır. %0,2 bor takviyeli PVA nanofiberlerden ısıl işlem ile üretilen bor oksit nano çubukların zeminine dikkat edildiğinde parçalanmalar ve çubuksu form oluşumları görülmektedir. Bu nedenle bor oksit oluşumunun gelişimi için bor içeriği arttırılmaya devam edilmiştir.

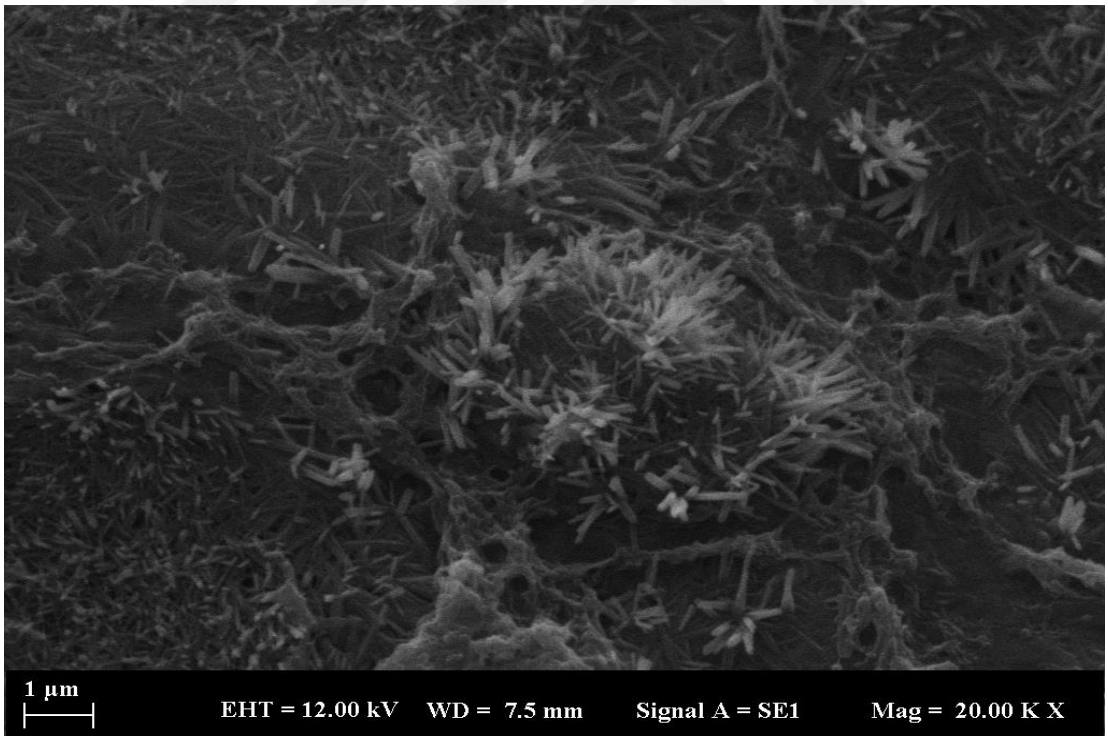


Şekil 7.15 0,3 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

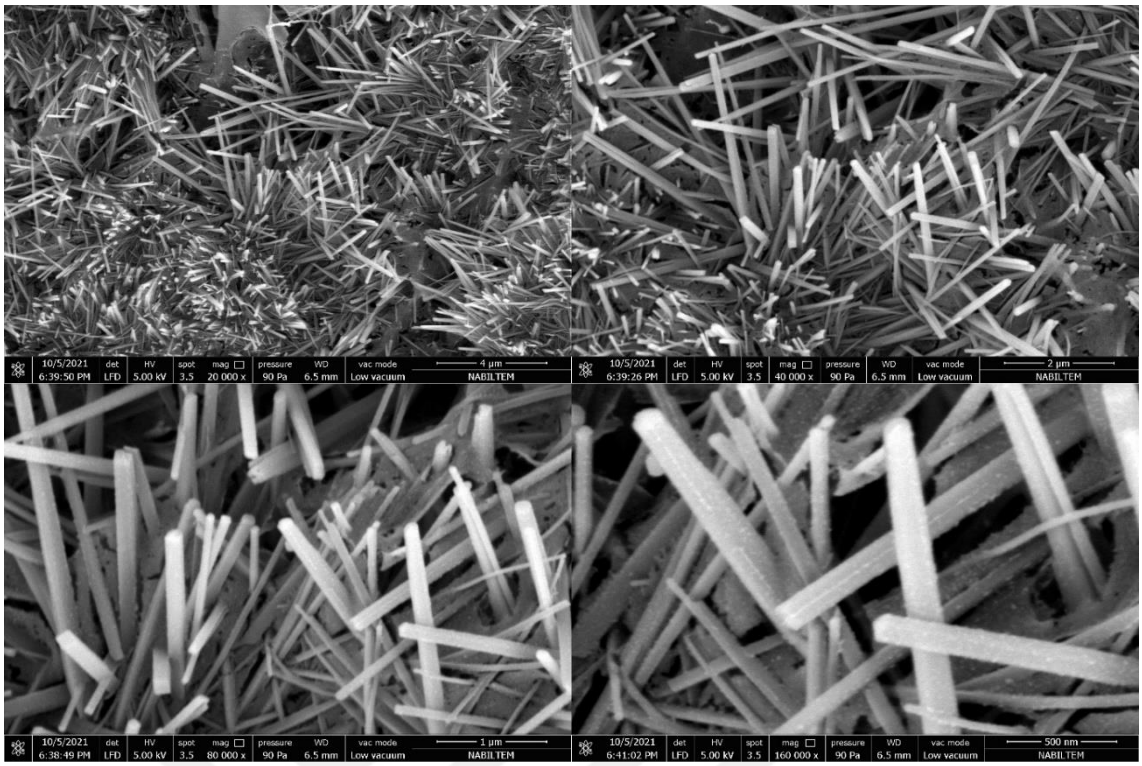
Al folyo üstünde (metal altlık üstünde) oksit ve karbür partiküllerin büyümesinin en önemli etkenlerinden birisi oksit ya da karbür malzeme ile tabandaki metal malzeme arasında bir bileşik oluşması ve bu bileşiğin büyümek için ihtiyaç duyduğu daha fazla malzemenin büyüme alanına çekilmesi sonucu oksit ve karbür çubuk ve tüp formaları oluşmaktadır. Bu oluşum sırasında çubuk oluşumunun en tepesinde sürekli olarak bir sıvı faz bulunur bu faz devamlı havadaki bor oksit bileşiklerini çubuk formasyonuna çekerek büyümesini sağlar. Ağırlıkça sırasıyla % 0,1 ve 0,2 bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl işleminden oluşan bor oksit çubukların morfolojilerinden farklı olarak % 0,3 bor takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl işlemi ile üretilen bor oksit çubukları hem daha fazla oluşmuştur hem de çubuk oluşumlarının tepe kısmında yukarda bahsedilen büyüme şeklinin temel mekanizması olan büyüme sıvı-buhar oluşumları beyaz olarak Şekil 7.15'te görülmektedir.



Şekil 7.16 0,4 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

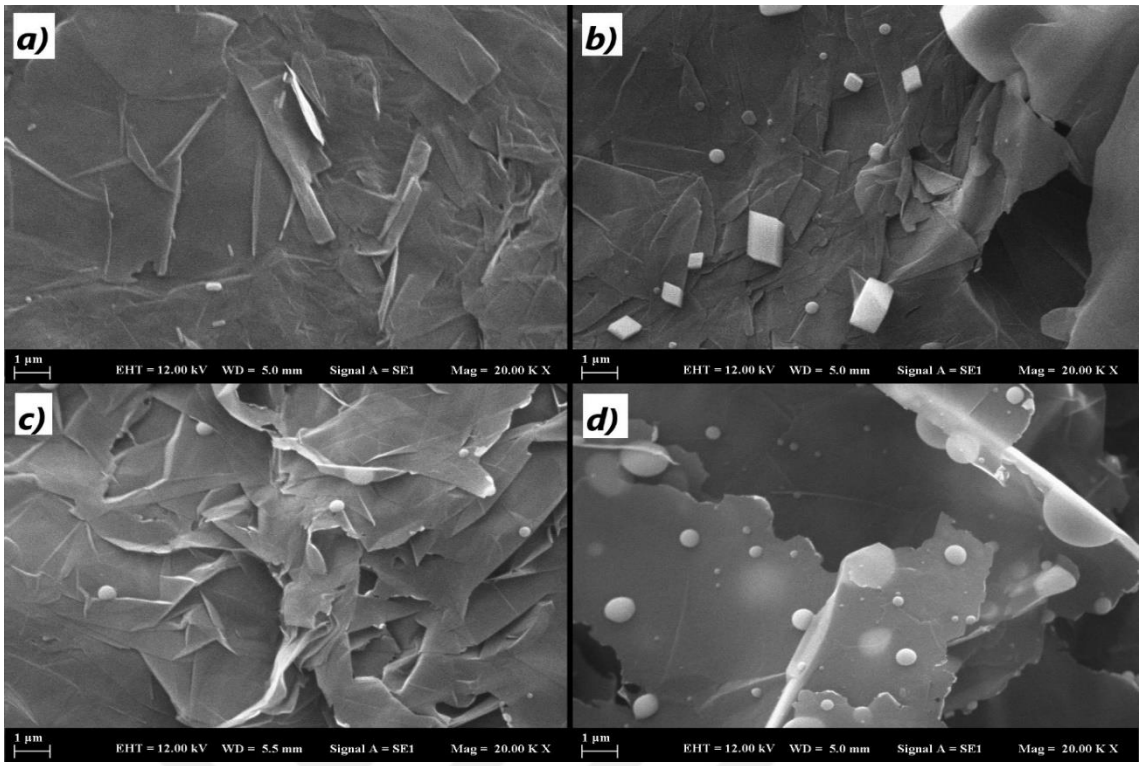


Şekil 7.17 0,5 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri



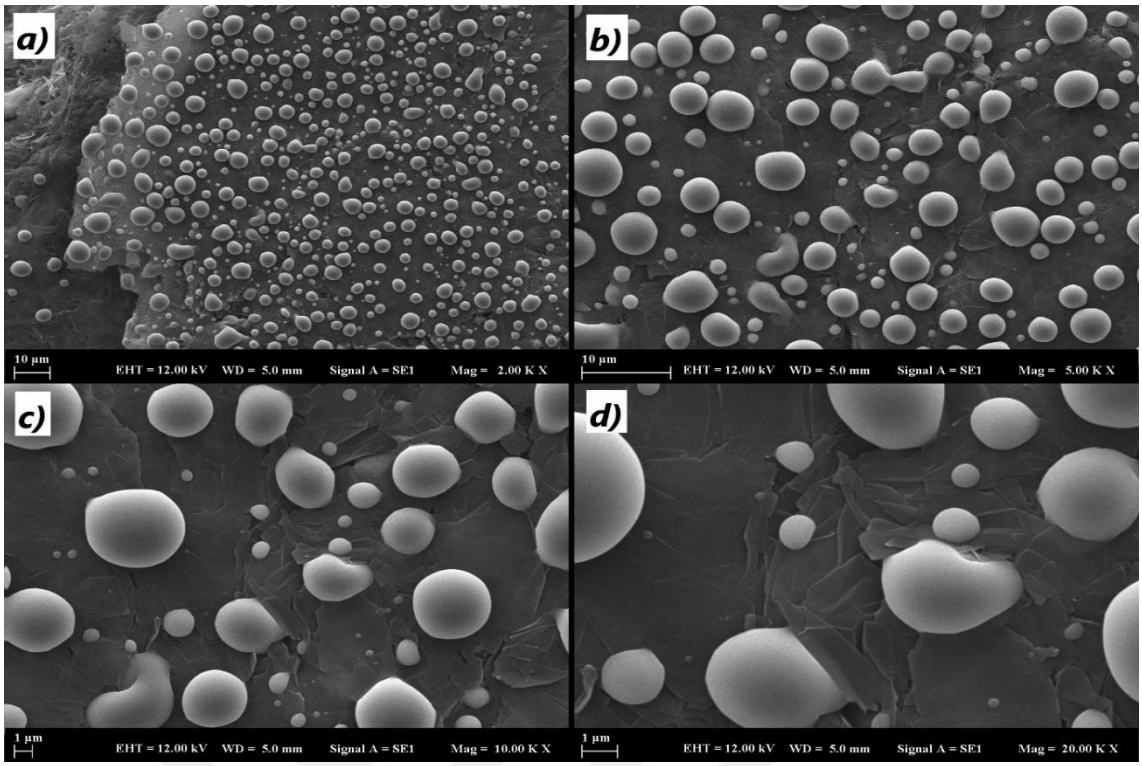
Şekil 7.18 1 B/PVA nanofiberlerin 800 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Bor takviyeli PVA nanofiberlerin bor içeriği ağ. % 0,4-0,5-1 olarak artmaya devam ettikçe ısıl işlem sonunda oluşan bor oksit nano çubuklar gelişerek daha uzun ve daha kalın hale gelerek görünür olmaya başlamıştır. En son olarak %1 bor takviyeli PVA nanofiberlere gelindiğinde ise bor oksit nano çubuklar istenilen düzeyde 100 nm altında kalınlık ve birkaç mikron uzunluğa sahip olmuştur. Şekil 7.18 detaylı olarak incelendiğinde kalıntı olarak kalan PVA artıklarının hepsinin yok olduğu ve sadece geriye tabanda belli bölgelerde birikmiş karbon arttıklarının kaldığı görülmektedir. Bor oksit nano çubukların uçlarına dikkat edildiğinde kare, yuvarlak ve dikdörtgen şekilde olduğu bu oluşumlarında Al altlık ve bor arasındaki bileşik sayesinde büyüme mekanizması gereğince oluşması nedeniyle şekil almıştır. Fakat 800 ^{0}C ve sonrası sıcaklıklarda Al folyonun erimesi ve buharlaşması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda Al folyo kullanılamamıştır. Bu nedenle 900 ^{0}C ve sonrası sıcaklıklardaki ısıl işlemlere grafit kâğıt ile devam edilmiştir.



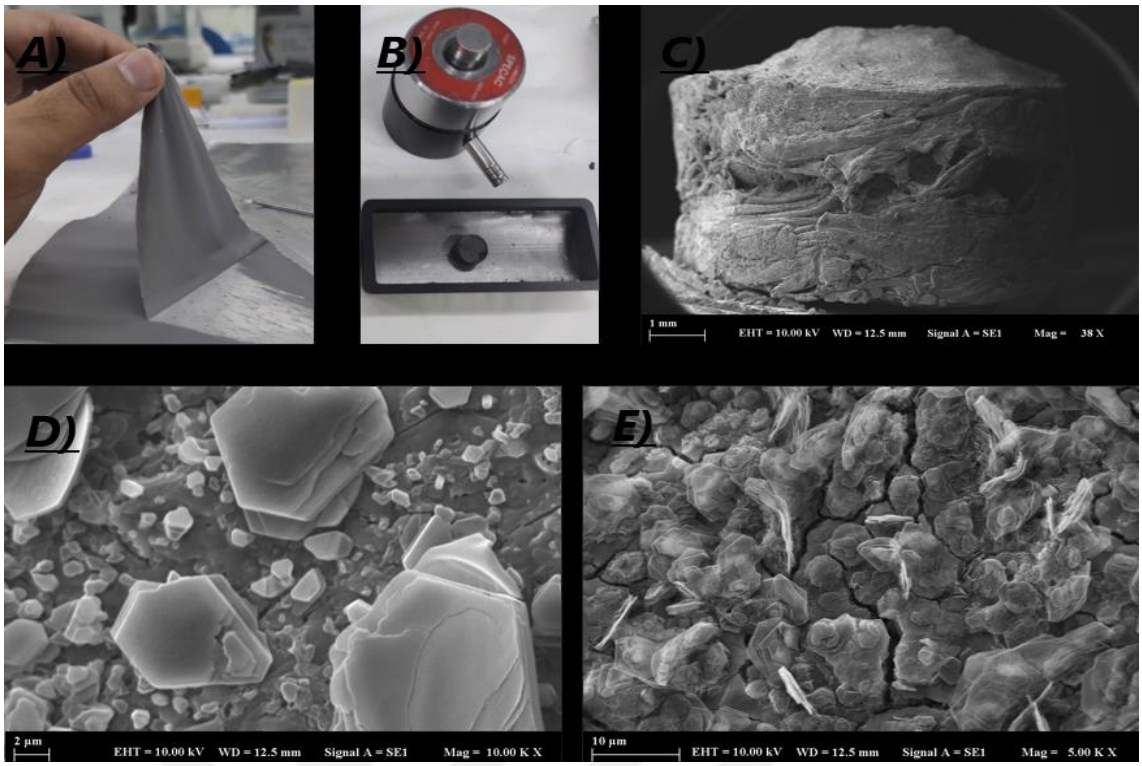
Şekil 7.19 1 B/PVA nanofiberlerin grafit kağıt üzerinde 900 – 1000 – 1100 – 1200 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

800 ^{0}C ve üzeri sıcaklıklarda Al folyo kullanılamaması nedeniyle grafit kâğıt üzerine 1wt% bor takviyeli PVA nanofiberler elektro eğirme yardımı ile kaplanmıştır. Daha sonra Şekil 7.19'de görüldüğü gibi kaplamalar sırasıyla 900 – 1000 – 1100 – 1200 ^{0}C sıcaklıklarda ısıl işlem yapılmaları sonucunda Al folyo üzerinde oluşan bor oksit nano çubukların aksine grafit kâğıt üzerindeki tüm kaplama yok olmuştur. Şekil 7.18 ile Şekil 7.19 (a) karşılaştırıldığında Al folyo üzerindeki kaplamanın metal altlık üzerinde oksit ve karbür büyüme mekanizmasının ne denli doğru çalıştığı net olarak anlaşılmaktadır. Sıcaklık arttıkça ise grafit kâğıt üzerinde beyaz damlacıklar görülmeye başlamaktadır. Bu damlacıklar havadaki bor oksit bileşiklerinin altlık üzerine çökerek B_2O_3 kümelerini oluşturmuştur. Sıcaklık 1200 ^{0}C'ye ulaştığında bor oksit damlacıklarının giderek arttığı ve tüm yapıyı sarmaya başladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 7.20 1 B/PVA nanofiberlerin grafit kâğıt üzerinde 1400 ^{0}C'de 2 Saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

1200 ^{0}C'de çoğalmaya başlayan bor oksit damlacıklar 1400 ^{0}C'ye gelindiğinde sayılarının artmaya devam ettiği ve boyutlarının büyüdüğü Şekil 7.20'da görülmektedir. Birkaç mikron kalınlıklara kadar çıkan B_2O_3 damlacıklar tüm grafit kâğıt üzerine homojen dağılım sergilemektedir. Bu homojen dağılımın temel sebebi en başta 1ağ. % bor takviyeli PVA nanofiberlerin içindeki borların homojen fiber yapıya dağılımı ile mümkündür. PVA yapısının parçalanıp yol olması ile bor oksit yapılarının bazıları oldukları yere kâğıt üzerine eriyik halde toplanmaya başlarken bazıları ise hava bor oksit bileşiklerinin gaz fazı halinde dolanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda bu iki bor oksit fazları grafit kâğıt üzerinde B_2O_3 damlacıklara dönüşmektedir. Grafit kâğıt üzerindeki bor oksit damlacıkların ve Al folyo üzerindeki bor oksit nanoçubukların oluşum mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için farklı deney tasarımları denenmiştir. Asıl amaç bu damlacıkların B_4C fiber büyümesinde temel merkez olmasıdır.



Şekil 7.21 1ağ. % nano bor takviyeli PVA nanofiberlerden yüksek sıcaklıklarda oluşan bor oksit damlacık ve çubuklarının oluşum mekanizmasını anlamak için yapılan deney görselleri

İlk olarak 1ağ. % bor takviyeli PVA nanofiberler Al folyo üzerinde biriktirilerek Şekil 7.21 (a)'da görüldüğü gibi folyo üzerinden elle soyularak toplanmıştır. Beyaz renkli olan PVA nanofiberlerin belirli bor takviyesi nedeniyle renginin koyu griye dönüşmesi de bor takviyesinin kanıtı olarak da sunulabilmektedir. Toplanan tüm fiber matları silindirik paslanmaz çelik kalıp içine sıkıştırılarak hidrolik pres ile şekillendirilmiştir. Basılan fiber matlar kalıbın şekline dönüşerek silindir haline gelmiştir. Silindir görünümlü fiber matlar 800 0C'de 2 saatlik işlem sonucunda çıkarılarak SEM analizi ile görselleri alınmıştır. Şekil 7.20 (d) ve (e) incelendiğinde silindirik fiber matın iç kısımlarında basınç etkisi ile bor oksit plakaların oluşması grafit kâğıt ve Al folyo üzerinde bor oksit büyümesinin de mümkün olduğunu göstermektedir. Belirli bir basınç değerinde ise çok ince bor oksit plakalarında oluşabileceği görülmektedir.

8
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1 Borik Asit ve PVA Kompozisyonunda Üretilen PVB Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışmasının ilk bölümünde borik asit ve polivinil alkol karışımından elde edilen jelin elektro eğirme ile nanofibere dönüşümünde viskozite, iletkenlik ve yoğunluk gibi solüsyon parametrelerinin ve besleme hızı, uygulanan potansiyel voltaj ve hedef-kaynak arası mesafe gibi elektro eğirme parametrelerinin rolü tespit edilmiştir. Borik asit konsantrasyonun fiber morfolojisi üzerine etkileri tartışılmıştır. CN1A (gliserin katkılı) ve CN1B (NaCl katkılı) gibi kompozisyonlardan üretilen fiberlerin orijinal CN1(PVA-borik asit) kompozisyonunda üretilen fiberlere göre oluşan morfoloji değişimleri tespit edilmiştir.

Fiber üretimini etkileyen faktörler solüsyona ait parametreler ve eğirme proses parametreleri olarak iki temel başlık altında toplanabilir. İlk olarak yüksek kaliteli fiberlerin üretiminde solüsyonun yoğunluk değerleri ise 1-1,5 g/ml aralığında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Yoğunluk değerlerindeki değişim eğilimine paralel olarak viskozite de değişim göstermektedir. Yüksek kaliteli fiberlerin oluşumunda viskozitenin kritik olduğu ve 1-3 Poise aralığında bir değerde tutulması gerektiği bulunmuştur. Düşük viskozite değerlerinde boncuk formasyonu gözlenirken yüksek viskozite değerlerinde ise fiberlerin aglomere olarak fiber kalitesini düşürmektedir. Solüsyonun iletkenlik değerlerinin de kaliteli fiberlerin üretiminde kritik etkisi olduğu bulunmuştur. Solüsyonun iletkenlik değerleri, kompozisyonlara eklenen sodyum klorür ve asetik asit gibi iyon sağlayıcılar vasıtasıyla artırılırken fiber çaplarının inceldiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, iletkenlikte ve viskozitede bir arada artışın fiber kalınlıklarını da artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle NaCl katkısıyla iletkenlikte artış ve buna bağlı olarak fiber kalınlıklarının azalması beklenirken, tam tersi yönde fiberlerin mikron kalınlıklarına ulaşmasının en önemli sebebi viskozite ve yoğunluktaki gözlenen büyük artıştır.

Yoğun ve viskoz solüsyon, sağlanan iletkenlik artışına rağmen akma kabiliyetini azaltarak kalın fiberlerin üretimine sebep olmuştur.

Potansiyel voltaj, hedef ve kaynak arası mesafe ve beslenme hızı gibi elektro eğirme prosesinin etken parametrelerinden potansiyel voltajın fiberleşme kabiliyeti üzerinde en etken faktör olduğu bulunmuştur. 5- ila 30 kV aralığında uygulama potansiyeli sistematik olarak değiştirilerek detaylı bir fiberleşme kabiliyeti ön denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, 8 ila 24 kV uygulama potansiyeli değer aralığında fiber oluşumu yaygın olarak gözlenmiştir. 8 kV potansiyel voltajı uygulanarak eğirilen fiberler, Taylor konisinin oluşmasının zorlanması sebebiyle yüksek kalınlıkta ve fiberleşme verimi çok düşük olacak şekilde üretilebilmiştir. 12-20 kV aralığındaki uygulama potansiyeli değerlerinde ise kontrol edilebilir kalınlıklarda, yüksek kaliteli ve verimli fiberler eğirilebilmektedir. 20 kV ile 30 kV aralığında ise yüksek enerji sebebiyle Taylor konisi oluşmadığından solüsyon fiberleşemeden doğrudan hedefe hareketlenmektedir. Hedef ve kaynak arası mesafe değerleri de 10-50 cm aralıklarında çalışılmıştır. Sonuçlar, 20 cm'lik hedef- kaynak arası mesafe uzaklığının optimum değer olduğunu göstermiştir. 20 cm'nin altındaki mesafelerde Taylor konisinden ayrılan fiberler, potansiyel voltajın etkisi ile oluşan çekme işlemine yeterince maruz kalamadığından kısa ve kalın formlarda oluşmuştur. Son olarak yapılan optimum besleme hızının tespiti çalışmalarında 0,01-0,05 ml/dk aralıklarında üretilen fiberler de büyük değişiklik görülmemiştir. Bununla birlikte 0,1 ml/dk gibi çok hızlı besleme sağlandığında fiberin oluşamadığı ve solüsyonun şırınga ucundan damlalar halinde hedefe atıldığı görülmüştür.

Fiber üretiminde karşılaşılan fiber dolaşıklığı, boncuk yapı oluşumu ve topaklanma gibi problemlerin aşılması için gliserin ve NaCl (tuz) katkısı kullanılarak çapı düzenli fiberlerin üretimi gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Fiber üretiminde kullanılan solüsyonun viskozite ve yoğunluk değerlerini arttırmak için kullanılan gliserin yüksek dielektrik özellikte bir çözücü olduğundan oluşan fiberlerin yüzeyini sararak iletkenliklerinin azalmasına neden olmuştur. Gliserin katkılı solüsyonlardan eğirilen fiber numunelerin genel olarak yüksek oranda topaklanma gösteren ve hem kalın hem de ince fiberlerden oluşan ayrıca kalınlığı fiber boyunca değişen morfolojide olduğu gözlenmiştir. Gliserinin yüksek yoğunluğu ve viskozitesi nedeniyle birkaç farklı fiberin bir araya toplanarak tek ve kalın bir fiber yapısı oluşturması sebebiyle

kullanılan gliserin katkısı maksimum %1,25 olarak sınırlanmıştır. Ayrıca %1,25'in altındaki ve üstündeki gliserin katkı değerlerinde de fiber oluşumu gerçekleşmemiştir.

Öte yandan sodyum klorür (NaCl) katkısının fiberler üzerinde daha minimum etkilere sebep olduğu gözlenmiştir. Ağırlıkça %0,5 NaCl katkısının altındaki değerlerde yapılan çalışmalarda fiber morfolojisinde fiber kalınlığının artışı dışında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Optimum değer olarak bulunan ağırlıkça %0,5 oranında NaCl kullanımı ile fiber kalınlığından artış görülmüştür. Ayrıca fiber içerisinde ve üzerinde yerleşmiş katı NaCl parçacıklarına rastlanmıştır. Optimum değerin üstündeki NaCl kullanımında ise fiber yapının bozulduğu görülmüştür.

Gliserin ve NaCl katkılarında fiberleşme kabiliyetinin yeterince artırılamaması nedeniyle asetik asit, solüsyonların yoğunluk-viskozite ve iletkenlik özelliklerinin optimizasyonu için solüsyonlara ağırlıkça %4 ila %9 aralığında ilave edilmiştir. Asetik asit katkısı tüm üç kompozisyon için (CN1, CN1A ve CN1B) de uygulanmıştır. Asetik asit katkısı genel olarak iletkenlikte küçük bir artışın yanında viskozite ve yoğunlukta düşüşlere neden olmuştur.

CN1 kompozisyonuna ağ. %4 asetik asit takviyesi yapıldığı zaman düşük viskozite nedeniyle tüm fiber yapısının ortadan kalkarak yüksek oranda boncuk içeren numune yapısının oluşumu görülmektedir. Solüsyon içindeki asetik asidin daha artırılması ile boncuk yapıların miktarında azalma ve boyutlarında küçülme görülmüştür. Ağırlıkça %7-8 asetik asit aralığındaki solüsyonlarda ise tomurcukların tamamen kaybolduğu ve fiberleşme veriminin arttığı görülmüştür. Eğirilen fiberlerin çaplarının da inceldiği bulunmuştur. Asetik asidin %9'a çıkartılmasıyla fiberlerin birbirleriyle dolaştığı ve topaklanmaların yoğunlaştığı bulunmuştur.

Gliserin katkılı CN1A kompozisyonunda asetik asit katkısı CN1 kompozisyonunda olduğu gibi boncuk oluşumuna neden olmaktadır. Fakat CN1'den farklı olarak boncuk formasyonları sabit aralıklarda fiber üzerinde yerleşerek teşbihe benzer yapı oluşturmaktadır. Gliserinin fiberlerin birbirine tutunmasını sağlayan yapışkan yapısı fiber içinde belli bölgelerde topaklanmalara neden olmakla birlikte fiber çapında azalma sağlamıştır.

NaCl katkılı CN1B kompozisyonuna ağırlıkça %7-8 oranlarında asetik asit eklendiğinde yüksek kalitede fiber morfolojisine ulaşılmıştır. En ince çapa sahip

fiberlerin oluşumu ve boncuk içermeyen fiberler asetik asit katkısının solüsyonun fiberleşebilme kabiliyetini artırdığını ortaya koymaktadır.

8.2 Elementel Bor ve PVA Solüsyonu ile Üretilen B/PVA Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Ortalama 100-200nm boyutlarında küresel morfolojide elementel nano bor partiküller 70 ^{0}C'de 2 saat karışan PVA solüsyonuna ağırlıkça %0,1-4 aralığında takviye yapılmıştır. Ön deneylerde %0,1– 0,5 nano bor partikülleri PVA solüsyonuna doğrudan eklenerek 24 saatlik karışım sonunda nano bor takviyeli PVA nanofiberler elektro eğirme ile üretilmiştir. SEM görüntülerinde bor partiküllerinin çok az görülmesi nedeniyle yapılan XPS analizleri nano bor partiküllerinin fiber yapıya katıldığını bununla birlikte nano bor topaklarının fiber tabakalarının arasına yerleştiği görülmüştür. Elementel nano borların topaklanmasına ek olarak nano bor takviye değerleri ağırlıkça %0,1'den 0,5'e doğru arttıkça solüsyon viskozitesinin 4 poise ve üzeri değerleri çıkması fiber yapı içinde fiber aglomerasyonu ve polimer dolaşıklığı hatalarının çoğalmasına neden olmuştur. Elementel nano borların topaklanmasını önlemek için nano borların yüzeylerine etanol ile modifikasyon yapılmıştır. Yüzey modifikasyonu yapılan elementel nano borların PVA solüsyonu içinde birbirlerine eşit mesafede durarak topaklanmadığı tespit edilmiştir.

Etanol ile yıkanan parçacıkların yüzeyinde H+ iyonu birikmesi nedeniyle elektro eğirme sırasında (+) kutba bağlanan iğne ucundan (-) kutba bağlanan hedefe doğru partiküllerin hareketi kolaylaşmıştır. Hareketi kolaylaşan partiküller fiber üstüne veya içine tutunarak fiber oluşum aşamasında fiber ve bor partikül bütün olarak hedefe doğru hareket etmektedirler. Yüzey modifikasyonu yapılmış %0,1 elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberler ile yüzey modifikasyonu yapılmayan %0,1 elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberler karşılaştırıldığında yüzey modifikasyonu yapılan partiküllerin fiber yüzeyine tutunmaya başladığı görülmektedir. Nano bor takviyesi ağırlıkça %0,1'den %0,2'ye yükseltildiğinde viskozite değeri 1,7981 poise değerinden 1,8309 poise değerine artmıştır. Viskozite değeri fiber kalınlığının arttığı belirli bir hedefe ulaştığı için partiküller fiber

yüzeyinde değil fiber içinde toplanmıştır. Ağırlıkça %0,3 oranında nano bor ilavesinde ise viskozite 1,9007 poise değerine çıktığı için fiber yapısının sürekli ve düzenli bir hale geldiği görülmektedir.

PVA solüsyonuna eklenen elementel nano bor miktarı ağırlıkça %0,4, 0,5 ve 1 değerlerine kadar çıkarıldıklarında viskozite değerleri 2 poise üzerine çıkarak fiber yapısında bozulmalar minimal düzeyde kalırken fiber yapılara katılan bor parçacıklarında ciddi oranda artış olduğu anlaşılmıştır. Ancak % 2, 3 ve 4 oranlarında elementel bor PVA solüsyonuna eklendiği zaman önceki elementel nanao bor takviye değerlerinin aksine ağırlıkça %1 üzeri değerlerde viskozite değerleri yeniden azalmaya başlayarak 2 poise ve altına düşmesi fiber yapısının bozulmaya başlamasına ve bor partiküllerinin ise yuvarlak formda büyük birikintiler oluşturmasına neden olmuştur. Bu nedenle % 2 ve üzerindeki katkı oranlarında fiber oluşumunun bozulduğu ve sadece PVA polimer yapısı ile birbirine bağlanmış nano bor partikül topaklanmalarının hedefe kaplandığı bulunmuştur.

Polivinil borat nanofiberlerde gliserinin fiber morfolojisi üzerine olumlu etkilerinin PVA- elementel bor kompozisyonundan üretilen nanofiberlerde de görmek için elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberlere gliserin katkısının etkileri araştırılmıştır. Gliserin eklendiği solüsyondaki elementel nano borların çevresini sardığı için yüzey modifikasyonu ile sağlanan partiküllerin solüsyon içindeki homojen dağılımı iletkenliğin azalması ve viskozite değerinin 2,1656 poise'dan 2,2744'e yükselmesi ile bozulmuştur. Buna rağmen yüzey modifikasyonu yapılmamış nano borlar gibi davranmak yerine gliserinle kaplı nano borlar fiber yapıya katılmaya devam etmiştir. Ancak fiber yapısı bozulmuş, PVA nanofiberlerin üzerinde PVA-gliserin-elementel Bor'dan oluşan bir kompozit tabaka gibi birikmeye başlamıştır. Bu birikmeler bazı noktalar da çok büyük olduğu için birkaç fiberin birbirine yapıştığı ve fiber ağ yapısının bozulduğu ortaya çıkmıştır.

Nötron kalkanlama için bor içeriğinin fiber yapıda arttırılması gerekmektedir. PVA solüsyonundaki elementel nano bor takviyesinin %1 üstündeki değerlere çıkıldığında fiber yapının bozulması nedeniyle %1 nano bor takviyeli PVA nanofiberlere borik asit takviyesi yapılarak PVA fiber yapısına katılan bor içeriği arttırılmak istenmiştir. 1ağ. % elementel nano bor- 5ağ. % PVA solüsyonuna borik asit katkısı polivinil alkol molekül yapısını değiştirerek polivinil borat molekül yapısına dönüştürmüştür. Borik

asit katkısı ile B/PVA solüsyonlarının viskozite değerleri 3 poise değerlerine yaklaştığı için fiber kalınlıkları artarken fiber oluşum ihtimali azalmıştır. B/PVA kompozisyonlarına borik asit katkısı 0,5 – 2ağ. % oranlarında katılmıştır. Borik asit artışı her kademesinde fiber yapıyı biraz daha bozmuştur. Al folyo üzerine yapılan birikmeler incelendiğinde bazı bölgelerde fiber oluşumları görülse bile genel yapıda fiber oluşumunun bozulduğu alüminyum folyo üzerinde elementel nano bor takviyeli PVB nanokompozitlerin kaplandığı görülmüştür. Bu kompozit tabakası fiber tabakası gibi homojen olarak bor partiküllerini dağıtmasa bile artan bor miktarı kalkanlama çalışmalarında yüksek değerlere çıkabileceğini göstermiştir.

8.3 Bor Karbür ve PVA Solüsyonu Karışımı ile Üretilen B_4C(T)/PVA ve B_4C(N)/PVA Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonuna Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Grubumuzca üretilen micro/nano B_4C seramik partikülleri ve ticari olarak satılan B_4C seramik partikülleri ayrı ayrı PVA solüsyonuna eklenerek nanofiber oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır. İlk olarak ortalama 5 mikrometre boyutlarında olan ticari B_4C partikülleri PVA solüsyonuna eklenerek PVA nanofiber üzerine dekore edilmek istenmiştir. 500nm ila 50 mikrometre arasında değişen boyutları ve düşük saflığı nedeniyle ticari B_4C partikülleri, solüsyonun şırıngadan iğne ucuna giden akışını bozmuştur. Fiber yapıya entegre olamayan büyük partiküller nedeniyle fiber oluşumu bozulmuştur. Ticari bor karbür partiküllerle hazırlanan PVA solüsyonu 2 mikrometreden büyük fiberlere ve geneli fibere dönüşemeden hedefe ulaşan Al folyo üzerinde birikmiş jel tabakalardan oluşmuştur. 2 mikrometreden küçük ticari bor partikülleri fiber yapı içine katılırken 2-10 mikrometre arası boyuta sahip partiküller ise fibere dönüşmeyen jel olarak Al folyo üzerine birikmiştir. 10 mikrometreden büyük olan partiküller ise akışı tamamen bozarak Taylor konisi oluşmadan damlanın zemine damlamasına neden olmuştur.

Ticari bor karbürlere kıyasla nano bor karbürler; ortalama 350nm partikül boyutları, homojen partikül morfolojileri ve yüksek saflıkları nedeniyle nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin elektro eğirme ile üretilmesi nispeten daha kolay olmuştur. Nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberler 165 nm'lik fiber çapları ile

ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberlere göre çok daha ince olarak üretilmiştir. Nano bor karbürler fiber yapıya yüzey modifikasyonu yapılmamış elementel nano borlarda olduğu gibi topaklanarak fiber matlar arasına sıkışmış şekilde katılmıştır.

Ağırlıkça %1 nano ve ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler başarı ile üretilmiştir. Elementel nano borlarda olduğu gibi bor karbür partiküllerine de etanol ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Ancak, kovalent bağlı bor karbür partiküllerinin yüzeylerinin yüklenmesi, amorf yapılı elementel nano borların yüzeylerinin modifikasyonları kadar etkili olamamıştır. Fiber yapıdaki bor katkısını arttırmak için ticari ve nano bor karbür takviyeli PVA nanofiberlere borik asit ve gliserin katkısı yapılmıştır.

Gliserin katkılı ticari bor karbür takviyeli PVA nanofiberler gliserin katkısız olanlara göre viskozitesi 1,8356 poise değerinden 1,9447 poise değerine çıktığı için ideal fiber oluşum viskozite aralığı 2 – 2,5 poise değerine yaklaşarak fiber kalitesini geliştirmiştir. Ortalama fiber kalınlığı 2 mikrometrenin de altına düştüğü için fiber mat tabakası gelişse bile küçülen fiber boyutları nedeniyle yapıya katılan bor karbür miktarı azalmıştır. Nano bor karbür takviyeli olan PVA fiberlerde ise ideal fiber formu bozularak ortalama fiber boyutları 165nm'den 353nm'ye kadar çıkmıştır.

Borik asit katkılı kompozisyonlarda ise viskozite değerlerinin 2,3 poise üstüne çıkması ve solüsyon akışkanlığının azalması fiber oluşumuna engel olan nedenlerdendir. B_4C (T) 1.1 ve B_4C (N) 1.1 kompozisyonlarından üretilmek istenen fiberler için hazırlanan solüsyonlar yüksek voltaj etkisi ile jele dönüşerek Al folyo üzerinde birikmiştir.

8.4 Nanofiberlerin Nötron Kalkanlama Kabiliyetlerine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Günümüzde nükleer enerjinin yaygın kullanımı nötron kalkanı olarak kullanılabilir malzemelerin geliştirilmesini öncelikli alan haline getirmiştir. Nötron kalkanlama amacıyla kompozit malzemelerin kullanımı çalışmaları son yıllarda giderek artmaktadır. Polimer matris içinde seramik katkılar ile nötron kalkanlama özelliği arttırılmış kompozit malzemeler hastanelerde ve nükleer tesislerde kullanılmaya başlanmıştır.

Tez çalışmasında nötron kalkanlama için elektro eğirme yöntemi ile üretilen PVA nanofiberlerine borik asit, elementel bor, B_4C(T) ve B_4C(N) partikülleri eklenerek polimer nanokompozitin nötron kalkanlama kabiliyeti arttırılması hedeflenmiştir. Nötron kalkanlama konusunda çalışılan nanokompozitler incelendiğinde bor karbürün aktif olarak kullanıldığı ve başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Polimer nanokompozitlerin nanofiber formlarında borik asit, elementel bor ve bor karbür partikülleri ile takviye edilmiş formda üretimi ve kalkanlama malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması çalışması Dünya'da ilk defa bu tez çalışmasıyla gerçekleşmiştir.

İlk olarak borik asit katkılı PVA solüsyonlarından üretilen PVB nanofiberlerinin nötron kalkanlama çalışmaları incelendiğinde ortalama 1653 nötron parçacığı üreten kaynak ve dedektör arasına konulan kalkanlama numunelerinin %5,81-7,25 arasında nötron kalkanlama sağladıkları görülmektedir. Saf PVA nanofiberinin %4,84'lik kalkanlama sağladığı bir düzenekte borik asit etkisinin %2'lerin üzerine çıktığı anlaşılmaktadır. Bu değerlendirmelere ek olarak fiber yapının kalitesi, başlangıç malzemesi ve gözeneklilik oranının kalkanlama kalitesini nasıl etkilediği de değerlendirilmiştir. PVB nanofiberlere fiber kalitesini geliştirmek için eklenen gliserin ve NaCl katkılarının nötron kalkanlama kabiliyetine etkileri incelenmiştir. Gliserin katkısı ile fiber mat gözenek yüzdesi 22,16'dan 38,68'e çıktığı için kalkanlama yüzdesi 7,25'ten 5,81'e kadar düşmüştür. Bu çalışmalarda açıkça görülmektedir ki gözeneklilik oranının artışı fiber yapıların kalkanlama yüzdelerini düşürmektedir. NaCl katkılı PVB fiberlerin kalınlıklarının 126nm'den 842nm'ye çıkması nedeniyle fiber mat gözeneklilik yüzdesi 22,16'dan 5,32'ye kadar düşmüştür. Gözeneklilikteki bu azalma nötron kalkanlama kabiliyetini geliştireceği düşünülse bile kalkanlama yüzdesi 7,25'ten 6,41'e düşmüştür. PVB solüsyonuna NaCl eklenmesi ve fiber kalınlıklarının artması birim kare başına düşen bor miktarını azaltmıştır. Açıkça görülmektedir ki nötron kalkanlama kabiliyeti bor içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama değerleri incelendiğinde ise 10μm kalınlıktaki fiber mat numunelerde kalkanlama yüzdelerinin %10,89'lara kadar çıktığı görülmektedir. Yüzey modifikasyonu yapılmayan elementel bor partiküller ile hazırlanan fiberlerin üzerinde biriken bor miktarının az olması

nedeniyle kalkanlama yüzdeleri %6'yı geçememiştir. Yüzey modifikasyonu yapılan elementel nano borlarla hazırlanan nanofiberlerde ise fiber üzerinde bor partikülleri yüksek oranda birikim göstermektedir. Elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberler hiçbir katkı olmadan %7,99 nötron kalkanlama sağlarken ek olarak borik asit katkısı ile bu değerin %10'un üzerine çıktığı bulunmuştur. Borik asit katkısı fiber yapıyı bozduğu için %17,20 olan gözeneklilik 9,37'ye kadar azalmıştır. Gözenekliliğin azalması ve borik asit katkısı ile kompozit içindeki bor içeriğinin artması ile nötron kalkanlama yüzdesi 10,28'e kadar yükselmiştir. Borik asit katkısında olduğu gibi elementel nano bor takviyesinde de gliserin katkısı gözeneklilik miktarını %17,20'den %35,86'kadar yükselttiği için nötron kalkanlama yüzdesi 6,65'lere kadar düşmüştür.

Fiber matlarda bor içeriği fiber oluşum yapısı nedeniyle tüm alana dağılsa bile yüksek gözenek yapısı büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu problem fiber tabaka kalınlığını arttırılarak çözülebilmektedir. Örneğin 2 saatlik elektro eğirme ile üretilen 6 mikrometre fiber tabakasının nötron kalkanlama yüzdesi %4,70 iken aynı ürün 5 saatlik elektro eğirmeye maruz bırakıldığında bu oran 10 mikrometre nanofiber tabakası için %7,99'lara kadar çıkmaktadır.

Son olarak Bor karbür katkılı PVA nanofiberlerin nötron kalkanlama özellikleri incelendiğinde ticari B_4C partiküllerin 2 mikro metre üzerindeki boyutları nedeniyle fiber oluşumu bozulmuş kalkanlama ise %5'lere kadar düşmüştür. Grubumuzca üretilen Mikro/Nano B_4C partiküller ile üretilen B_4C(N)/PVA nanofiberler ise %7,26'lık nötron kalkanlama sağlayabilmiştir. Nano B_4C, kontrollü boyut dağılımları nedeniyle fiber oluşumunu ve fiber kalitesini etkilememiştir. Nano B_4C parçacıkların boyutları elemental bor partiküllerine göre daha büyüktür. Bu sebeple elementel bor takviyeli nanofiber yapılarla karşılaştırıldığında B_4C takviyeli nanofiberlerin kalkanlama performansları daha düşüktür. Sonuçlar, polimer nanokompozitlerde katkı parçacığının boyut dağılımının nötron kalkanlama özelliğinin artırılmasında kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir.

8.5 Nanofiberlerin Yüksek Sıcaklıklardaki Isıl işlemine Dair Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışmasında üretilen borik asit, elementel bor ve bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin bor karbür seramik nanofiberlere dönüştürülmesi için ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Bu şekilde polimer öncülerden kristal özellikte bor karbür tozun sentezine benzer olarak sol jel işlemi ile hazırlanan öncü polimerik solüsyonun eğirilerek üretilen nanofiberler ısıl işleme tabi tutularak bor karbür seramik nanofibere dönüştürülmesi öngörülmüştür.

Atmosfer ortamında yapılan ısıl işlem çalışmalarında oksidasyon çok hızlı gerçekleştiği için folyo üzerinde bulunan nanofiberler 500 – 600 ^{o}C aralığında tamamen yok olarak fırın atmosferine karışmıştır. Bu nedenle fırın atmosferi ile oksijen temasını kesmek için tüm ısıl işlem çalışmaları argon ortamında gerçekleştirilmiştir.

Borik asit katkılı PVA nanofiberler esterleşme reaksiyonlarıyla PVB nanofiberler halinde üretilmişlerdi. Isıl işlem çalışmaları, PVB nanofiberlerin 500 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon ile CO/CO_2 ve H_2O gazlarına ayrışarak tamamen yok olduğunu ve buharlaşan bor oksidin altlık üzerinde kondense olduğu anlaşılmıştır.

Elementel bor takviyeli PVA nanofiberler ise yine 600 ^{0}C'den sonra nanofiber yapıları tamamen bozulsa bile altlık üzerinde biriken bor oksit sıvı fazdaki kalıntılar sıcaklık arttıkça kristallenmeye başladığı görülmüştür. 800 ^{0}C'ye kadar kristal büyümesi belirginleşmeye başlarken 800 ^{0}C'de 2 saatlik ısıl işlem sonunda ortalama boyutları 100 nm olan bor oksit nano çubukların oluştuğu görülmüştür. 900 ^{0}C ve üstü sıcaklıklarda ise nano çubukların tekrar bozulmaya başladığı anlaşılmaktadır. 1000 ^{o}C'de sıcaklıklarda ise bor oksit küresel sıvı fazda karbon kâğıt üzerinde birikmeye başlamıştır. 1000 ^{o}C'den 1400 ^{o}C'ye kadar sıvı fazdaki küresel bor oksitler büyümeye devam ederek tüm karbon kâğıt üzerini kapladığı anlaşılmıştır.

Bor karbür takviyeli PVA nanofiberlerin ısıl işlemlerinde ise 800 ^{0}C ve üstü sıcaklıklarda yapılan işlemlerde geriye sadece bor karbür partiküllerin kaldığı ve herhangi bir bor oksit kristallenmesi gerçekleşmediği anlaşılmıştır.

8.6 Gelecek Çalışmalar

- Elektro eğirme süresi artışı ile nanofiber matların kalınlıklarını artırmıştır. 5 saatten fazla eğirme sürelerinde ve çoklu pompa sistemi ile daha yüksek hacimli solüsyonların eğirilmesiyle hedefte biriken nanofiber matların kalınlığının mikrometre seviyelerinden santimetre seviyelerine çıkartılması sağlanmalıdır. Böylece nano polimer kompozit fiber yapıların kalınlığa bağlı olarak nötron kalkanlama kabiliyetinin belirlenmesi ve nötron absorplama katsayılarının hesaplanması yapılmalıdır.
- Elementel nano bor takviyeli PVA nanofiberler, 800 ^{o}C'de argon ortamında 2 saat kalsinasyonu sonucunda bor oksit nano çubuklar kristallenmiştir. Isıl işlemde kullanılan argon gazı akışının optimizasyonu ile CO/CO_2 gazlarının reaktör içinde kalması sağlanarak 800 ^{o}C'de bor karbür nano çubukların kristallenmesinin sağlanması planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

[1] S. T. Abdulrahman, Z. Ahmad, S. Thomas, and A. A. Rahman, *Introduction to neutron-shielding materials*. Elsevier Ltd., 2020.

[2] P. Tamayo *et al.*, "Advancements in shielding materials for spent fuel storage," *Micro Nanostructured Compos. Mater. Neutron Shield. Appl.*, pp. 239–262, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-819459-1.00009-x.

[3] N. De Prost, A. Lavolé, L. Taillade, M. Wislez, and J. Cadranel, "Gefitinib-associated Propionibacterium acnes pleural empyema," *J. Thorac. Oncol.*, vol. 3, no. 5, pp. 556–557, 2008, doi: 10.1097/JTO.0b013e31816e2417.

[4] X. Fu, Z. Ji, W. Lin, Y. Yu, and T. Wu, "The Advancement of Neutron Shielding Materials for the Storage of Spent Nuclear Fuel," *Sci. Technol. Nucl. Install.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/5541047.

[5] S. J. Zinkle and G. S. Was, "Materials challenges in nuclear energy," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 735–758, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.11.004.

[6] G. Hu, H. Hu, W. Sun, Y. Yan, M. Yan, and Z. Li, "Lightweight and heat resistant resin-based composite neutron shielding material," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 7, 2019, doi: 10.1063/1.5110267.

[7] M. D. Cohen, "ALARA, Image Gently and CT-induced cancer," *Pediatr. Radiol.*, vol. 45, no. 4, pp. 465–470, 2015, doi: 10.1007/s00247-014-3198-3.

[8] R. Madan, R. Benson, D. N. Sharma, P. K. Julka, and G. K. Rath, "Radiation induced heart disease: Pathogenesis, management and review literature," *J. Egypt. Natl. Canc. Inst.*, vol. 27, no. 4, pp. 187–193, 2015, doi: 10.1016/j.jnci.2015.07.005.

[9] I. Approach, "A L A R A and an Integrated Approach to Radiation P r o t e c t i o n," vol. XVI, no. 2, pp. 142–150, 1986.

[10] M. Dong, X. Xue, Z. Li, H. Yang, M. I. Sayyed, and B. O. Elbashir, "Preparation, shielding properties and mechanism of a novel neutron shielding material made from natural Szaibelyite resource," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 106, no. February, pp. 140–145, 2018, doi: 10.1016/j.pnucene.2018.03.010.

[11] P. Zhang, J. Li, W. xian Wang, X. yue Tan, L. Xie, and X. ping Chen, "Design, shielding mechanism and tensile property of a novel (B4C+6061Al)/Cf/6061Al laminar neutron-shielding composite," *Vacuum*, vol. 177, no. April, p. 109383, 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109383.

[12] P. Tamayo, C. Thomas, J. Rico, A. Cimentada, J. Setién, and J. A. Polanco, "Review on neutron-absorbing fillers," *Micro Nanostructured Compos. Mater. Neutron Shield. Appl.*, pp. 25–52, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-819459-1.00002-7.

[13] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*. United Kingdom: Clarendon Press, 1984.

[14] M. Bee, *Quasielastic neutron scattering*. United Kingdom: Adam Hilger, 1988.

[15] R. K. Tripathi, J. W. Wilson, and F. A. Cucinotta, "Accurate universal

parameterization of absorption cross sections II - Neutron absorption cross sections," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 129, no. 1, pp. 11–15, 1997, doi: 10.1016/S0168-583X(97)00121-3.

[16] J. S. Higgins and H. C. Benoit, *Polymers and neutron scattering*. United Kingdom: Clarendon Press, 1994.

[17] A. M. El-Khayatt and I. Akkurt, "Photon interaction, energy absorption and neutron removal cross section of concrete including marble," *Ann. Nucl. Energy*, vol. 60, pp. 8–14, 2013, doi: 10.1016/j.anucene.2013.04.021.

[18] S. Orak and D. Y. Baysoy, "Neutron shielding properties of concrete with boron and boron containing mineral," *Acad. Platf. J. Eng. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 15–19, 2013, doi: 10.5505/apjes.2013.99609.

[19] Y. Wu, Y. Cao, Y. Wu, and D. Li, "Neutron shielding performance of 3D-Printed boron carbide PEEK composites," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 10, 2020, doi: 10.3390/ma13102314.

[20] D. Sariyer, R. Küçer, and N. Küçer, "Neutron shielding properties of concrete and ferro-boron," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 128, no. 2, pp. 201–202, 2015, doi: 10.12693/APhysPolA.128.B-201.

[21] Y. Liu *et al.*, "Preparation of boron carbide nanosheets with high neutron-shielding properties based on reduced graphene oxide aerogel," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18131–18141, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.134.

[22] M. I. Sayyed *et al.*, "Fabrication, characterization of neutron and proton shielding investigation of tungsten oxide dispersed-ultra high Mw polyethylene," *Chem. Phys.*, vol. 548, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.chemphys.2021.111227.

[23] J. J. Park, S. M. Hong, M. K. Lee, C. K. Rhee, and W. H. Rhee, "Enhancement in the microstructure and neutron shielding efficiency of sandwich type of 6061Al-B4C composite material via hot isostatic pressing," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 282, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.nucengdes.2014.10.020.

[24] "Intl J of Energy Research - 2022 - zcan - Boron-containing nonwoven polymeric nanofiber mats as neutron shields in compact.pdf." .

[25] Z. A. Alrowaili *et al.*, "The impact of Fe2O3 on the dispersion parameters and gamma/fast neutron shielding characteristics of lithium borosilicate glasses," *Optik (Stuttg).*, vol. 249, no. October 2021, p. 168259, 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.168259.

[26] P. Kaur, K. J. Singh, M. Kurudirek, and S. Thakur, "Study of environment friendly bismuth incorporated lithium borate glass system for structural, gamma-ray and fast neutron shielding properties," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 223, p. 117309, 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.117309.

[27] G. J. Youinou *et al.*, "Measurements of effective actinides neutron capture cross sections in a cadmium-filtered epithermal neutron spectrum," *Ann. Nucl.*

Energy, vol. 159, p. 108348, 2021, doi: 10.1016/j.anucene.2021.108348.

[28] Y. B. Saddeek, S. A. M. Issa, T. Alharbi, K. Aly, M. Ahmad, and H. O. Tekin, "Mechanical and nuclear shielding properties of sodium cadmium borate glasses: Impact of cadmium oxide additive," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 3, pp. 2661–2669, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.254.

[29] A. M. SUKEGAWA, Y. ANAYAMA, S. OHNISHI, S. SAKURAI, A. KAMINAGA, and K. OKUNO, "Development of Flexible Neutron-Shielding Resin as an Additional Shielding Material," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 585–590, 2011, doi: 10.1080/18811248.2011.9711737.

[30] T. Allen B. Wright AZ (US); Eddy J. Peters, Tucson, AZ (US), "(12) United States Patent (16) Patent No .: (45) Date of Patent :," *Syst. Method Sel. Transm. Images Interes. To a User*, vol. 1, no. 12, pp. 1–4, 2002.

[31] Umm-e-Kulsoom *et al.*, "Investigating the effect of adding CdO nano particles on neutron shielding efficacy of HDPE," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 177, no. August, p. 109145, 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.109145.

[32] Z. Soltani, A. Beigzadeh, F. Ziaie, and E. Asadi, "Effect of particle size and percentages of Boron carbide on the thermal neutron radiation shielding properties of HDPE/B4C composite: Experimental and simulation studies," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 127, pp. 182–187, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.06.027.

[33] X. Li *et al.*, "High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding," *Compos. Part B Eng.*, vol. 159, no. March 2018, pp. 355–361, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.003.

[34] A. Canel, H. Korkut, and T. Korkut, "Improving neutron and gamma flexible shielding by adding medium-heavy metal powder to epoxy based composite materials," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 158, no. December 2018, pp. 13–16, 2019, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.01.005.

[35] L. Jiao *et al.*, "Effect of gamma and neutron irradiation on properties of boron nitride/epoxy resin composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 190, p. 109643, 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109643.

[36] A. Güngör, I. K. Akbay, and T. Özdemir, "EPDM Rubber with hexagonal Boron Nitride: A Thermal Neutron Shielding Composite," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 165, no. December 2018, p. 108391, 2019, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108391.

[37] T. Özdemir and S. N. Yılmaz, "Hexagonal boron nitride and polydimethylsiloxane: A ceramic rubber composite material for neutron shielding," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 152, no. July, pp. 93–99, 2018, doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.08.008.

[38] M. Ratner and D. Ratner, "Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea," *Prentice Hall*, Jan. 2003.

[39] P. D. Adpekar, A. Rama, U. Rani, and A. Naha, *Electrospun nanofibres and their biomedical applications*, vol. 13, no. 11. 2020.

[40] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, and S. S. Ramkumar, "Electrospinning of nanofibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 2, pp. 557–569, 2005, doi: 10.1002/app.21481.

[41] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.

[42] C. Salas, *Solution electrospinning of nanofibers*. Elsevier Ltd., 2017.

[43] G. Taylor and M. D. Van Dyke, "Electrically driven jets With an appendix by," *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, vol. 313, pp. 453–475, 1969.

[44] A. L. Yarin, E. Zussman, J. H. Wendorff, and A. Greiner, "Material encapsulation and transport in core-shell micro/nanofibers, polymer and carbon nanotubes and micro/nanochannels," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 25, pp. 2585–2599, 2007, doi: 10.1039/b618508h.

[45] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, 2004, doi: 10.1002/adma.200400719.

[46] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin, and D. H. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 23, pp. 6913–6922, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.017.

[47] R. M. Nezarati, M. B. Eifert, and E. Cosgriff-Hernandez, "Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology," *Tissue Eng. - Part C Methods*, vol. 19, no. 10, pp. 810–819, 2013, doi: 10.1089/ten.tec.2012.0671.

[48] S. K. Tiwari and S. S. Venkatraman, "Importance of viscosity parameters in electrospinning: Of monolithic and core-shell fibers," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1037–1042, 2012, doi: 10.1016/j.msec.2012.02.019.

[49] R. Nayak, R. Padhye, I. L. Kyratzis, Y. B. Truong, and L. Arnold, "Effect of viscosity and electrical conductivity on the morphology and fiber diameter in melt electrospinning of polypropylene," *Text. Res. J.*, vol. 83, no. 6, pp. 606–617, 2013, doi: 10.1177/0040517512458347.

[50] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, "Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities," *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 25, pp. 09955–09967, 2001, doi: 10.1016/s0032-3861(01)00540-7.

[51] T. Uyar and F. Besenbacher, "Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity," *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 24, pp. 5336–5343, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.09.025.

[52] C. J. Angammana and S. H. Jayaram, "Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 47, no. 3, pp. 1109–1117, 2011, doi: 10.1109/TIA.2011.2127431.

[53] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, "Crystallization behavior of poly(ε-

caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.

[54] M. E. SantosMiranda *et al.*, "I . The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic," *Polym Int*, vol. 55, no. August, pp. 961–969, 2006, doi: 10.1002/pi.

[55] V. Beachley and X. Wen, "Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 663–668, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.10.037.

[56] S. H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process," *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 16, pp. 6128–6134, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.068.

[57] N. Okutan, P. Terzi, and F. Altay, "Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers," *Food Hydrocoll.*, vol. 39, pp. 19–26, 2014, doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.12.022.

[58] C. J. Angammana and S. H. Jayaram, "Fundamentals of electrospinning and processing technologies," *Part. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 1, pp. 72–82, 2016, doi: 10.1080/02726351.2015.1043678.

[59] A. Haider, S. Haider, and I. K. Kang, "A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology," *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1165–1188, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015.

[60] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma, *An introduction to electrospinning and nanofibers*. 2005.

[61] A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 9, pp. 4836–4846, 2001, doi: 10.1063/1.1408260.

[62] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9 I, pp. 4531–4547, 2000, doi: 10.1063/1.373532.

[63] A. L. Huebner and H. N. Chu, "Instability and breakup of charged liquid jets," *J. Fluid Mech.*, vol. 49, no. 2, pp. 361–372, 1971, doi: 10.1017/S002211207100212X.

[64] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 8, pp. 1149–1151, 2001, doi: 10.1063/1.1345798.

[65] S. Tripatanasuwan, Z. Zhong, and D. H. Reneker, "Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 19, pp. 5742–5746, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.045.

[66] T. Han, D. H. Reneker, and A. L. Yarin, "Buckling of jets in electrospinning," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 20, pp. 6064–6076, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.08.002.

[67] B. Sun *et al.*, "Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 862–890, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002.

[68] Kenry and C. T. Lim, "Nanofiber technology: current status and emerging developments," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 70, pp. 1–17, 2017, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002.

[69] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. C. Wen, and Y. Wei, "One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 671–712, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.010.

[70] G. Wang, D. Yu, A. D. Kelkar, and L. Zhang, "Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 75, pp. 73–107, 2017, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.08.002.

[71] G. D. Fu, G. L. Li, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Hollow polymeric nanostructures - Synthesis, morphology and function," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 127–167, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.011.

[72] A. Manuscript, "Nanoscale."

[73] L. Zeng, F. Pan, W. Li, Y. Jiang, X. Zhong, and Y. Yu, "Free-standing porous carbon nanofibers-sulfur composite for flexible Li-S battery cathode," *Nanoscale*, vol. 6, no. 16, pp. 9579–9587, 2014, doi: 10.1039/c4nr02498b.

[74] K. Gao *et al.*, "Cellulose nanofiber-graphene all solid-state flexible supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 1, pp. 63–67, 2013, doi: 10.1039/c2ta00386d.

[75] F. Li, G. Wang, Y. Jiao, J. Li, and S. Xie, "Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cell by hollow TiO2 nanofibers," *J. Alloys Compd.*, vol. 611, pp. 19–23, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.100.

[76] G. Xia *et al.*, "Carbon-coated Li3N nanofibers for advanced hydrogen storage," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 43, pp. 6238–6244, 2013, doi: 10.1002/adma.201301927.

[77] Y. Tong, X. Lu, W. Sun, G. Nie, L. Yang, and C. Wang, "Electrospun polyacrylonitrile nanofibers supported Ag/Pd nanoparticles for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 221–226, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.051.

[78] M. Baniasadi, Z. Xu, S. Hong, M. Naraghi, and M. Minary-Jolandan, "Thermo-electromechanical Behavior of Piezoelectric Nanofibers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 4, pp. 2540–2551, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b10073.

[79] M. Baniasadi *et al.*, "High-performance coils and yarns of polymeric piezoelectric nanofibers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 9, pp. 5358–5366, 2015, doi: 10.1021/am508812a.

[80] Z. Zhou, W. Lin, and X. F. Wu, "Electrospinning ultrathin continuous cellulose acetate fibers for high-flux water filtration," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 494, pp. 21–29, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.074.

[81] X. Li *et al.*, "Water filtration properties of novel composite membranes combining solution electrospinning and needleless melt electrospinning methods," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 10, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1002/app.41601.

[82] C. G. Lee *et al.*, "Porous Electrospun Fibers Embedding TiO2 for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Water Pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 7, pp. 4285–4293, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b06508.

[83] T. Jiang, E. J. Carbone, K. W. H. Lo, and C. T. Laurencin, "Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 46, pp. 1–24, 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.12.001.

[84] S. J. Lee *et al.*, "Electrospun chitosan nanofibers with controlled levels of silver nanoparticles. Preparation, characterization and antibacterial activity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 530–537, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.026.

[85] O. Koysuren, M. Karaman, H. B. Yildiz, H. N. Koysuren, and H. Dinc, "Electrospun polyvinyl borate/poly(methyl methacrylate) (PVB/PMMA) blend nanofibers," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 63, no. 7, pp. 337–341, 2014, doi: 10.1080/00914037.2013.845188.

[86] H. N. Koysuren, "Solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl borate," *Catalysts*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/catal8110499.

[87] I. Yanase, R. Ogawara, and H. Kobayashi, "Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 1, pp. 91–93, 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.09.012.

[88] R. K. Schultz and R. R. Myers, "The Chemorheology of Poly (vinyl alcohol)-Borate Gels," *Macromolecules*, vol. 2, no. 3, pp. 281–285, 1969, doi: 10.1021/ma60009a014.

[89] O. Koysuren, M. Karaman, and H. Dinc, "Preparation and characterization of polyvinyl borate/polyvinyl alcohol (PVB/PVA) blend nanofibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 4, pp. 2736–2741, 2012, doi: 10.1002/app.35035.

[90] C. Riedo, F. Caldera, T. Poli, and O. Chiantore, "Poly(vinylalcohol)-borate hydrogels with improved features for the cleaning of cultural heritage surfaces," *Herit. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1186/s40494-015-0053-2.

[91] Q. Li, D. J. G. Satur, H. Kim, and H. G. Kim, "Preparation of sol-gel modified electrospun TiO 2 nanofibers for improved photocatalytic decomposition of ethylene," *Mater. Lett.*, vol. 76, pp. 169–172, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.02.081.

[92] S. Zhan, C. Gong, D. Chen, and X. Jiao, "Preparation of ZnFe2O4 nanofibers by sol-gel related electrospinning method," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, pp. 931–933, 2006, doi: 10.1080/01932690600766249.

[93] J. S. Lee *et al.*, "Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning,"

J. Appl. Polym. Sci., vol. 93, no. 4, pp. 1638–1646, 2004, doi: 10.1002/app.20602.

[94] A. Koski, K. Yim, and S. Shivkumar, "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 493–497, 2004, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00532-9.

[95] D. Yang, Y. Li, and J. Nie, "Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs," *Carbohydr. Polym.*, vol. 69, no. 3, pp. 538–543, 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.01.008.

[96] P. B. Rasband and W. C. Hecker, "Catalyst characterization using quantitative FT-IR: CO on supported Rh," *Journal of Catalysis*, vol. 139, no. 2. pp. 551–560, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1048.

[97] M. Koosha and H. Mirzadeh, "Electrospinning, mechanical properties, and cell behavior study of chitosan/PVA nanofibers," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 103, no. 9, pp. 3081–3093, 2015, doi: 10.1002/jbm.a.35443.

[98] Nasikhudin, E. P. Ismaya, M. Diantoro, A. Kusumaatmaja, and K. Triyana, "Preparation of PVA/TiO2 Composites Nanofibers by using Electrospinning Method for Photocatalytic Degradation," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 202, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/202/1/012011.

[99] A. Rezaei, H. Tavanai, and A. Nasirpour, "Fabrication of electrospun almond gum/PVA nanofibers as a thermostable delivery system for vanillin," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 91, pp. 536–543, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.005.

[100] P. Madhu, M. R. Sanjay, S. Pradeep, K. Subrahmanya Bhat, B. Yogesha, and S. Siengchin, "Characterization of cellulosic fibre from Phoenix pusilla leaves as potential reinforcement for polymeric composites," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 2597–2604, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.03.006.

[101] A. A. Tsyganenko, K. S. Smirnov, A. M. Rzhevskij, and P. P. Mardilovich, "Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 1, pp. 35–46, 1990, doi: 10.1016/0254-0584(90)90044-B.

[102] V. V. Zharkov, A. G. Strikovsky, and T. E. Verteletskaya, "Amide I absorption band: description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers," *Polymer (Guildf).*, vol. 34, no. 5, pp. 938–941, 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90211-R.

[103] S. Avcioglu, F. Kaya, and C. Kaya, "Effect of elemental nano boron on the transformation and morphology of boron carbide (B4C) powders synthesized from polymeric precursors," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 17938–17950, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.104.

[104] S. Mondal and A. K. Banthia, "Low-temperature synthetic route for boron carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 2-3 SPEC. ISS., pp. 287–291, 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.011.

[105] F. Franks and D. J. G. Ives, "The structural properties of alcohol-water

mixtures," *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–44, 1966, doi: 10.1039/QR9662000001.

[106] L. S. Chang and C. F. Huang, "Transient liquid phase bonding of alumina to alumina via boron oxide interlayer," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 8, pp. 2121–2127, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.11.018.

[107] B. H. Tran, K. Tieu, S. Wan, H. Zhu, S. Cui, and L. Wang, "Understanding the tribological impacts of alkali element on lubrication of binary borate melt," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 51, pp. 28847–28860, 2018, doi: 10.1039/c8ra04658a.

M.,Özcan, E., Kam, C.,Kaya, F.,Kaya, '' Boron-containing nonwoven polymeric nanofiber mats as neutron shields in compact nuclear fusion reactors'' International Journal of Energy Research, 46/6/7441-7450, 2022, https://doi.org/10.1002/er.7652