



Production and characterization of Polyamide 6.6 based nanofiber membranes for filter applications by electrospinning method

Abdullah Gül^{1*}, İsmail Tiyek¹, Gökmen Zor², Nurullah Yazıcı³

¹Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Kahramanmaraş, 46100, Türkiye

²Department of Textile, Clothing, Shoes and Leather, Vocational School of Technical Sciences, 7 Aralık Üniversitesi, 79000, Kilis, Türkiye

³Department of Maths and Science Education, Faculty of Education, Gaziosmanpaşa University, 60250, Tokat, Türkiye

Highlights:

- Nanofiber membranes were produced from PA66 by electrospinning method.
- Characterizations of membranes were analyzed by FTIR, SEM, DSC and TGA.
- Mean nanofiber diameters of produced membranes increased with the increase of solution concentration.

Keywords:

- Membrane,
- Poliamid 6.6,
- Nanofibers,
- Characterization,
- Elektrospinning

Article Info:

Research Article

Received: 30.11.2021

Accepted: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1030740

Acknowledgement:

This work was supported by Kahramanmaraş Sütçü İmam University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 2019/1-21D and YÖK 100/2000 PhD Scholarship

Correspondence:

Author: Abdullah Gül
e-mail: abduhahgul46@hotmail.com
phone: +90 543 625 2037

Graphical/Tabular Abstract

When SEM images were examined, it was clearly seen that uniform nanofiber structure was formed in all samples (Figure A). However, some bead formation was also observed in all samples except PA66TFE (10-2).

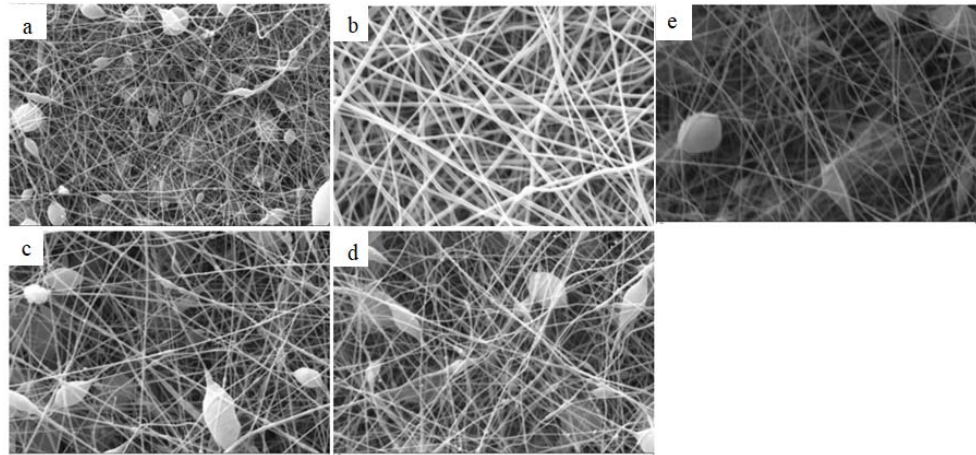


Figure A. Elektrospinning yöntemiyle elde edilen nanolif yapıları membranların SEM görüntüleri (10 kX) (a) PA66TFE (5-2), (b) PA66TFE (10-2), (c) PA66TFE (7-1), (d) PA66TFE (7-2) (e) PA66TFE (7-2))

Purpose: In this article, it was aimed to produce polyamide 66 (PA66) based nanofiber membranes as filter material and to characterize their structural, morphological and thermal properties.

Theory and Methods: In this study, three different solvents were prepared by dissolving PA66 polymer in 2-2-2 trifluoroethylene (TFE) solvent at concentrations of 5%, 7% and 10% by weight. Then nanofiber membranes were produced from solutions by electrospinning method. Finally, they were examined for their structural properties by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, their morphological properties by Scanning Electron Microscopy and their thermal properties by Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

Results: Characteristic peaks of PA66 were determined from FTIR analyzes on nanofiber membranes. When SEM images were examined, it was clearly seen that uniform nanofiber structure was formed in all samples. However, some bead formation was also observed in all samples except PA66TFE(10-2). It was determined from DSC analyzes that the melting temperatures were at 251-258°C, and from TGA analyzes, the halving temperatures were found to be in the range of 423-428°C and the maximum mass loss was around 550°C.

Conclusion: When the SEM images in the studies are examined, it can be said that there is a smooth nanofiber structure on the obtained surfaces. In addition, an increase in the average fiber diameters of the nanofibers obtained as a result of the increase in the concentrations of the solutions used in the production of nanofiber surfaces by using the electrospinning method from PA-6.6 polymers.



Filtre uygulamaları için Polyamid 6.6 esaslı nanolif yapıları membranların elektrospinning yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu

Abdullah Gül^{1*}, İsmail Tiyek¹, Gökmen Zor², Nurullah Yazıcı³

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 46100, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 79000, Kilis, Türkiye

³Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 60250, Tokat, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Nanofiber membranlar elektrospinning yöntemi ile üretilmiştir
- Membranların karakterizasyonları FTIR, SEM, DSC ve TGA ile analiz edildi
- Çözeltili konsantrasyonunun artması ile üretilen membranların ortalama nanolif çapları artmıştır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 30.11.2021

Kabul: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1030740

Anahtar Kelimeler:

Elektrospinning,
membran,
SEM,
nanolif,
polyamid-6.6

ÖZ

Sanayi ve teknolojiye paralel olarak, su ve atıksu arıtımında kullanılan membranların geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların sayısı da artmaktadır. Yenilikçi membranların geliştirilmesi ile ilgili günümüzde araştırmacıların odaklandığı konulardan biri de, kendine özgü karakteristiklere sahip nanolif esaslı membranlardır. Nanolif membranların üretiminde birçok polimer kullanılmakta olup, poliamid esaslı olanlar en çok tercih edilenler arasındadır. Bu çalışmada polyamid 6.6 (PA66) polimerinden nanolif yapıları membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında önce PA66 polimeri 2-2-2 Trifloretilen (TFE) çözücü içerisinde ağırlıkça %5, %7 ve %10 oranlarında çözülerek üç farklı konsantrasyona sahip PA66 / TFE çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerle yapılan ön denemeler neticesinde elektrospinning yöntemiyle membran üretimi için en uygun üretim parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreleri kullanılarak beş farklı nanolif membran yüzeyi üretilmiştir. Üretilen membran yüzeylerin yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisiyle (FTIR), morfolojik karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) ve termal karakterizasyonu ise Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleriyle gerçekleştirilmiştir. PA66 nanoliflere yapılan FTIR analizlerinden elde edilen pik değerlerinin literatürle uyumlu olduğu saptanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerde düzgün nanolif yapısının oluştuğu açıkça görülmüştür. Ancak PA66TFE(10-2) dışındaki numunelerde bir miktar boncuk oluşumu da gözlemlenmiştir. DSC analizlerinden erime sıcaklıklarının 251-258°C'de olduğu, TGA analizlerinden ise yanılma sıcaklıklarının 423-428°C'de ve maksimum kütle kaybının 550°C civarında olduğu saptanmıştır.

Production and characterization of Polyamide 6.6 based nanofiber membranes for filter applications by electrospinning method

HIGHLIGHTS

- Nanofiber membranes were produced by electrospinning method
- Characterizations of membranes were analyzed by FTIR, SEM, DSC and TGA
- Mean nanofiber diameters of produced membranes increased with the increase of solution concentration

Article Info

Research Article

Received: 30.11.2021

Accepted: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1030740

Keywords:

Elektrospinning,
membrane,
SEM,
nanofiber,
polyamid 6.6

ABSTRACT

In parallel with the developments in industry and technology, the number of studies on the development of membranes used in water and wastewater treatment is increasing. One of the current focus of researchers in the development of innovative membranes is nanofiber-based membranes with their specific characteristics. Many polymers are used in the production of nanofiber membranes, and polyamide-based ones are among the most preferred. In this study, nanofiber membrane production was carried out from polyamide 6.6 (PA66) polymer. Within the scope of the study, PA66 / TFE solutions with three different concentrations were prepared by dissolving the PA66 polymer in 2-2-2 Trifluoroethylene (TFE) solvent at 5%, 7% and 10% by weight. As a result of the preliminary experiments with the prepared solutions, the most suitable production parameters for the production of membranes by electrospinning method were determined. Using these parameters, five different nanofiber membrane surfaces were produced. Structural characterization of the produced membrane surfaces was performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), morphological characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and thermal characterization was performed by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. It was determined that the peak values obtained from the FTIR analyzes performed on PA66 nanofibers were compatible with the literature. When SEM images were examined, it was clearly seen that uniform nanofiber structure was formed in all samples. However, some bead formation was also observed in all samples except PA66TFE(10-2). It was determined from the DSC analyzes that the melting temperatures were at 251-258°C, and from the TGA analyses, the halving temperatures were found to be in the range of 423-428°C and the maximum mass loss was around 550°C.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *abdullahgul46@gmail.com, ismailtiyek@ksu.edu.tr, gzor@kilis.edu.tr, nyazici@kmu.edu.tr / Tel: +90 543 625 2037

1. Giriş (Introduction)

Hızla artan endüstriyel gelişmeler, çevre ile ilgili birçok sorunlara yol açmakta ve tüm canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bu sorunların en büyük etkeni sanayi kaynaklı atık sular olmakla birlikte evsel, tarımsal vb. faaliyetler neticesinde kirlenmiş ya da özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş suların etkisi de oldukça fazladır [1]. Yapılan araştırmalar içmek için kullanılan suların, sanayi olarak gelişen birçok ülkede insanlarda görülen hastalıkların esas nedenleri arasında olduğunu göstermiştir. İçme sularının hastalık nedeni olmasının en önemli nedeni ise içerdiği safsızlıklar, mikrop, bakteri, yabancı kimyasal ve hastalık yapıcı ağır metaller içermesidir. Dünyamızda yaşayan nüfusun yaklaşık %40'ı su bulunmayan alanlarda yaşamakta ve hemen hemen 1,2 milyar insanoğlu, kullanılması işilemeyecek seviyede su içmek zorunda kalmaktadır. 2025 yıllarına gelindiğinde belirtilen rakam, 3,5 milyar seviyelerinde olması beklenmektedir [2]. Ayrıca 2075 yıllarına gelindiğinde ise, bahsi geçen olumsuz durum ile yüzleşecek insan sayısı artarak mevcut nüfusun yaklaşık %75'i sağlıklı içme su sıkıntısı yaşayabileceği ifade edilmektedir [3]. Su kaynaklarının sınırlı olması ve su taleplerindeki artış karşısında atık suların geri kazanılması ve tekrardan kullanılması konusu gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır.

Genel manada ayırıcı geçirgen zarlar olarak bilinen membranlar iki farklı fazı birbirinden ayırt etmek, farklı bileşenlerin taşınımını kısıtlamak ve daha saf fazlar elde etmek için kullanılmaktadır. Membran teknolojileri atıksu ayırıştırma ve saf hale getirme, katma değerli kimyasal malzemelerin geri kazanım yolu ile elde edilmesi gibi değişik alanlarda hassas ayırma sağlamanın yanı sıra minimum enerji gereksinimi ile de popüler olmaktadır [4].

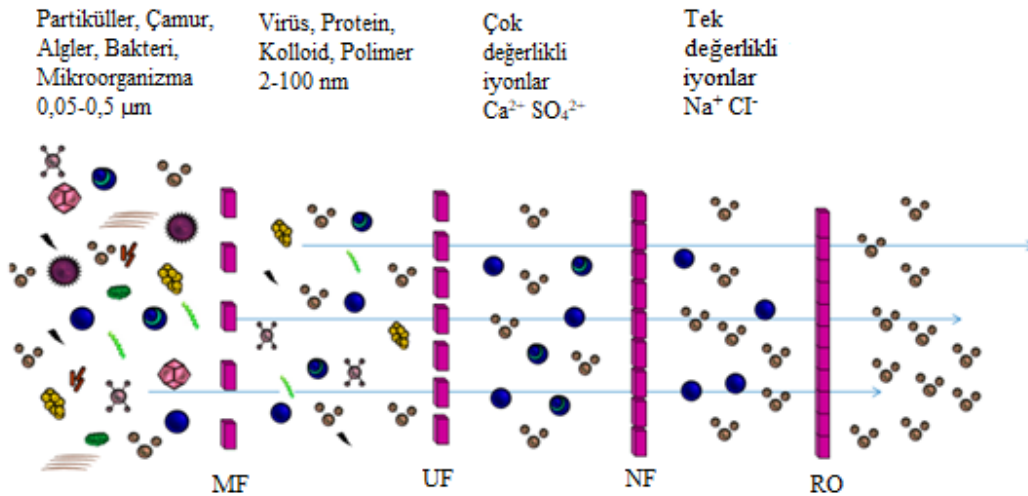
Dünya filtre ihracatının %1'lik oranı ile 18. sırada yer alan Türkiye, yine dünya filtre ithalatında %2'lik paya sahip olması ile 12. sırada yer almaktadır. Türkiye 1,13 Milyar Dolar ithalat değeri ile sektörde yıllık yaklaşık 730 Milyon Dolar cari açık vermektedir [5].

İnsanoğlunun kullanabileceği seviyede temiz bir içme suyu elde etmek için, içilecek suyun içerisinde bulunan patojenlerin, kimyasalların ve diğer ağır metallerin su içerisinde uzaklaştırılması kayda değer bir faktördür [6]. Günümüzde kullanılmakta olan su arıtma teknolojileri, kimyasal oksidasyon sistemi, aktifleşmiş karbon üzerine absorblama yöntemi, elektro-kimyasal muameleler, çözülme

işlemi, buharlaşma ve iyonik değişim benzeri birçok kimyevi maddeler kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bahsi geçen bu yöntemlerin kimyasal maliyetinin oldukça yüksek olması, saflığının düşük olması, son derece yüksek enerji gereksinimi ve toksik kalıntı meydana gelmesi gibi birtakım dezavantajlar oluşturabilmektedir [7].

Sonuçta etkili olmakla birlikte oldukça düşük maliyet değerine sahip filtrasyona ihtiyaç vardır. Daha önce yapılmış olan birçok çalışma göstermektedir ki; polimerlerden elde edilen nanoliflerin hem filtre işlemi hem de absorpsiyon işlevi birleştirildiğinde son derece uygun membran yüzeyleri oluşturulabilmektedir. Çünkü nanolif yapıları düşük ağırlık ve yüksek gözeneklilik değerlerine sahiptirler. Böylelikle nanolifli yapılar yüksek geçirgenliğe ve mikronaltı seviyelere kadar küçük gözenek boyutuna sahip olabilmeleri sayesinde mikrofiltrasyon için oldukça uygundurlar. Buna ek olarak nanolifli yapılar yüksek yüzey alanına ve fonksiyonel etkileşimlerinin kolay olması dolayısıyla mükemmel absorpsiyon özelliğine sahiptirler [8].

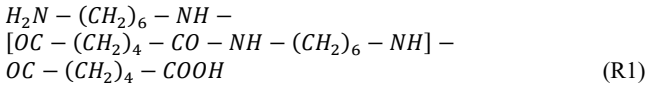
Membran yapılı filtrasyon arıtma yöntemlerinin en önemli parametresi olan membranlar, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyer şeklinde bir ara faz görevi yapmaktadırlar. Membran yapıları, konsantrasyon veyahut basınç farkı gibi bir sevk edici etmenin desteğiyle birtakım molekül yapıların geçişine imkân sağlamakta ve bu süzütü (permeat) olarak adlandırılmaktadır. Molekül yapıların bir kısmının ise geçmesine imkan vermez, bunlara da reaktant adı verilmektedir. Membran yapısına sahip arıtım sistemlerinde işlemler, sahip oldukları gözenek boyutlarına göre birtakım moleküllerin geçmesini sağlarken, bazılarını da geçirmez tutarlar [9]. Membran prosesleri, membran gözenek boyutları ve uygulanan yürütücü kuvvet esas alınarak sınıflandırılmaktadır [4]. Ters ozmos (RO) yapılı membranlarda, moleküllerin geçişleri çözelti-difüzyon mekanizması şeklinde gerçekleşir. Mikro-filtrasyon (MF) ve ultra-filtrasyon (UF) yapıdaki membranlarda sadece gözeneklerden geçiş yolu vasıtasıyla gerçekleşir. Nanofiltrasyon yapıdaki membranlarda ise, çözelti difüzyon akışı ile beraber gözenek geçiş sistemini kombine ederek geçiş sağlayabilmektedir [9]. Membran için kullanılan malzeme ve membrandan akan moleküllerin fiziksel ve kimyasal yapıları membran performans değerlerini doğrudan etkilemektedir. Başka bir deyişle membran performans değerini, seçicilik ve geçirgenlik parametreleri belirlemektedir [10-12].



Şekil 1. Membran proseslerinin yakaladıkları bileşenlere göre sınıflandırmaları [10].
(Classification of membranes according to the components they capture)

Bu çalışmada ifade edilen elektrospinning diğer bir ifade ile elektro çekim yöntemi, nano boyutlarda lif ve yüzeyleri elde etmek için kullanılan en etkili ve en uygun yöntemlerden birisi olup Şekil 2’de şematik olarak gösterilmektedir. Genel olarak elektrospinning yöntemi, yüksek elektrik voltaj uygulanan çözelti veya eriyik formundaki polimer yapıda malzemenin, uygulanan elektriksel alandan dolayı nano boyutta lif çaplarına sahip liflere ayrışması ve toplayıcıda bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Elektro çekim yöntemi, tekstil mühendisliği, polimer kimyası, makine mühendisliği, akışkanlar dinamiği, temel fizik, elektrik fiziği gibi bilimsel alanları içeren disiplinler arası etkin bir uygulamadır [13-15]. Dünyada ve ülkemizde elektrik alan yöntemi ile lif çekimi yöntemi kullanılarak nano yapıdaki membran yüzeylerin elde edilmesi hakkında çok fazla sayıda araştırma olduğu ve bu konudaki çalışmaların günümüzde de popüleritesini artırarak sürdürdüğü literatürde açıkça görülmektedir [16].

Yapay liflerin öncüsü olarak bilinen Poliamid-6.6 lifi, 1928 yıllarında Carothers öncülüğünde ortaya çıkarılmıştır. Poliamid-6.6 polimeri, hegzametilendiamin ve adipik asitin polikondenzasyonu yöntemiyle sentezlenmektedir. Kimyasal formülü aşağıdaki Reaksiyon 1’de gösterilen ve PA66’nın kapalı olarak formülü $(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$ şeklinde gösterilmektedir. Termoplastik yapıda bira polimer olan PA66’nın sıcaklık ile erime noktası $245 \pm 260^\circ C$ aralığında olup yoğunluk değeri ise $1,14 - 1,18 \text{ g/cm}^3$ civarındadır [17].



Bu çalışmada nanolif ve su arıtım teknolojilerinden yola çıkarak, nano malzeme olma özelliği bulunan membran yapıların durumu da göz önüne alınarak, nano esaslı membran teknolojilerine katkı sağlanması amaçlanmıştır. Organik yapıdaki TFE’den istifade edilmesi membran teknolojilerinde yeni yaklaşım ile katkıda bulunulmasına hem de yeni nano yüzeye sahip lifler geliştirilmesine imkan sağlayacaktır. Elde edilen nano yapıdaki liflerin, yapısal karakterizasyonu için FTIR, morfolojik karakterizasyonu için SEM ve termal karakterizasyonu için de TGA ve DSC analizleri yapılmıştır.

2. Deneysel ve Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada kullanılan PA66 polimeri pellet formunda olup (Formüle edilmiş ağırlığı: $262,36 \text{ g/mol}$, yoğunluk: $1,19 \text{ g/mL}$) xSigma Aldrich’den ve polimer çözeltisinin hazırlanmasında çözücü olarak

kullanılan 2,2,2- Trifluoroethanol (CF_3CH_2OH , % 99) ise Merck firmasından satın alınmıştır.

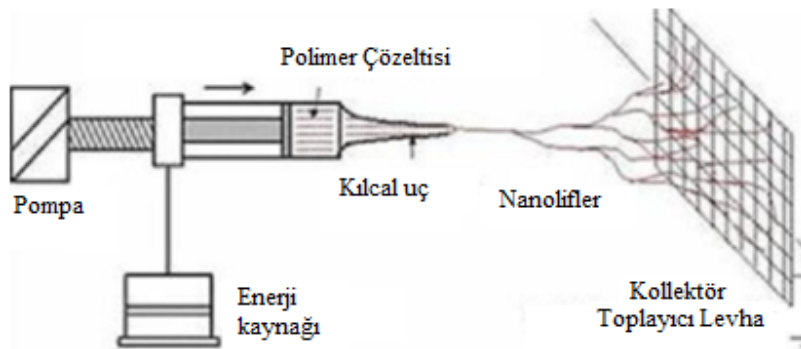
2.2. Metot (Method)

Polimer olarak PA66’dan ağırlıkça % oranı 5-7-10 olacak şekilde yaklaşık 50 mL halinde sırası ile üç farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler için çözücü olarak 2-2-2 tetrafloretolen (TFE) tercih edilmiştir. Hazırlanan üç farklı konsantrasyondaki çözelti, ısıtıcı özellikte manyetik karıştırıcıda ilk olarak $50 \pm 5^\circ C$ sıcaklıkta 120 dakika akabinde oda sıcaklıklarında 24 saat karışmaya bırakılmıştır.

Bu elektrospinningx lif çekim prosesi, Kahramanmaraş- Sütçü-İmam- Üniversitesi- ÜSKİM-Malzeme Araştırma Laboratuvarlarındaki Inovenseo markalı NanoSpinner PilotLinex model çok iğneli yarı endüstriyel elektrospinning cihazında (Şekil 3) yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin, elektrospinning cihazında çekimi sırasında elektrik voltaj, çözelti besleme hızı, iğne ucu-toplayıcı arasındaki uzaklık gibi etkili parametreler ayarlanmıştır. Hazırlanmış olan polimerik çözeltileri, tek tek 10 mL’lik plastik şiringalara alındıktan sonra elektrospinning cihazının besleme ünitesine yerleştirilmiştir. Tüm çözeltilerle yapılan ön denemelerde nanolif çekiminin süreklilik arz etmesi ve düzgün bir nanolif yüzey elde edilmesi esas alınarak optimal elektrospinning parametreleri belirlenmiş ve bu değerler Tablo 1’de açıkça paylaşılmıştır. Çizelgeden de açıkça görüleceği gibi %5 ve %10 konsantrasyondaki polyamid 6.6 çözeltileri için 2 saat işlem yapılırken %7 konsantrasyondaki polyamid 6.6 çözeltisi için ise 1, 2 ve 4 saat olarak üç farklı işlem süresinde elektrospinning lif çekim çalışması gerçekleştirilmiştir.

Deney tasarımında; nanolif membran özelliklerine konsantrasyonun etkisini görmek için aynı süre (2 saat) kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (%5, %7 ve %10) nanolifli membranlar (PA66TFE(5-2), PA66TFE(7-2) ve PA66TFE(10-2) numuneleri) üretilmiş ve sürenin etkisini görmek için ise aynı konsantrasyona (%7) sahip çözeltilerden farklı sürelerde (1, 2 ve 4 saat) çalışılarak nanolifli membranlar (PA66TFE(7-1), PA66TFE(7-2) ve PA66TFE(7-4) numuneleri) üretilmiştir. Nanolif membran yüzeyleri Çizelge 1’de verilen farklı karışım oranları ve farklı çalışma süreleri kullanılarak üretilmiştir.

Farklı parametrelerle PA66 polimerinden elektrospinning yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeylerin yapısal karakteristiklerinin belirlenebilmesi için KSÜ--ÜSKİM Laboratuvarlarındaki Perkin Elmer Spectrum 400 XFTIR cihazı ile ASTM-E168 standardı esas



Şekil 2. Nanolif üretim sisteminin (elektrospinning) şematik gösterimi (Schematic illustration of nanofiber spinning system (electrospinning))



Şekil 3. Nanospinner inovenso pilotline çok iğneli yarı endüstriyel elektrospinning cihazı
(Nanospinner inovenso pilotline multi-needle semi-industrial electrospinning device)

Tablo 1. Ön çalışmalardan elde edilen optimum elektrospinning membran üretim parametreleri
(Optimum electrospinning membrane production parameters obtained from preliminary experiments)

Çalışma Kod	Çözelti Konsantrasyonu (%)	Çalışma Zamanı (Saat)	Çözelti Besleme Hızı (mL/h)	İğne-Toplayıcı Mesafesi (mm)	Voltaj (kV)
PA66TFE (5-2)	5	2	0,6		22
PA66TFE (7-1)		1			
PA66TFE (7-2)	7	2	1,3	180	17
PA66TFE (7-4)		4			
PA66TFE(10-2)	10	2	2		22

alınarak 4000-450 cm^{-1} dalga sayıları aralığında FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Nanolif yüzeylerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla KSÜ--ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan ZEISS EVOX LS10X model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. SEM cihazında daha yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmek için Cressington 108auto altın kaplama cihazında numuneler altınla kaplanmıştır. SEM analizlerinde ASTM-E2859 standardı esas alınarak nanolif membranların görüntüleri elde edilmiştir.

Elde edilen nano yapıdaki liflerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, KSÜ--Fen Edebiyat Fakültesi-Analitik Kimya Laboratuvarındaki Perkin ElmerDSC-4000xmodel Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında azot (N_2) gazı ortamında,

10°C /dak ısıtma hızında ve 30-400°C aralıklarında DSC analizleri yapılmıştır. Nano boyutta liflere sahip olan yüzeylerin kimyasal kinetiklerinin ve bozunma sistemlerinin belirlenebilmesi amacıyla KSÜ-ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan SII marka TGI/DTA 6300 model Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile azot gazı (N_2) varlığında, 10°C /dak ısıtma hızı ve -30 - 600°C sıcaklıkları aralığında TGA analizleri yerine getirilmiştir. Termal analiz yöntemleri için ASTM D3417 standardı esas alınmıştır.

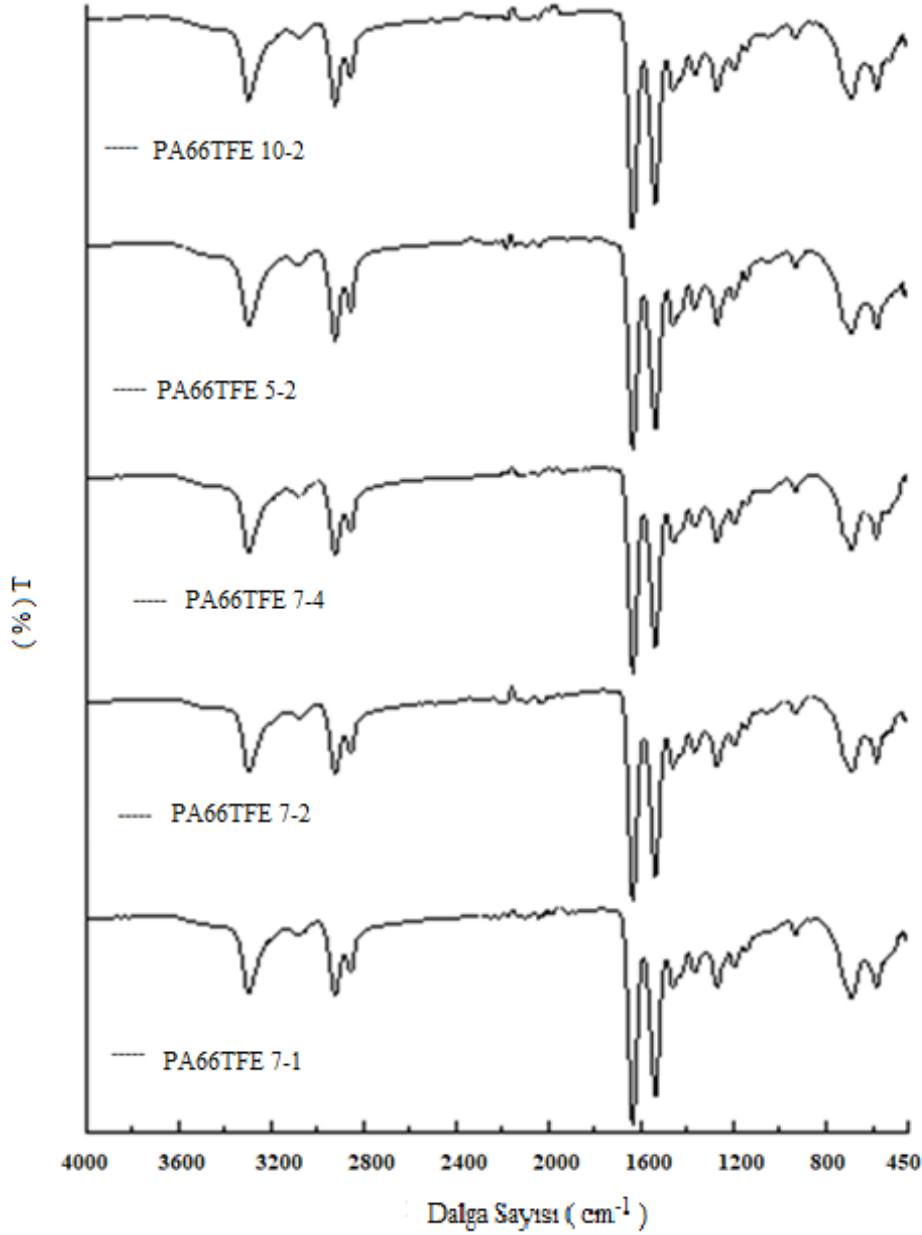
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Elektrospinning teknolojisiyle elde edilen nano yapıdaki PA66 filtre membran malzemelerinin yapısal analizi FTIR, morfolojik yapısı SEM ve termal özellikleri ise DSC ve TGA analizleri ile incelenmiştir.

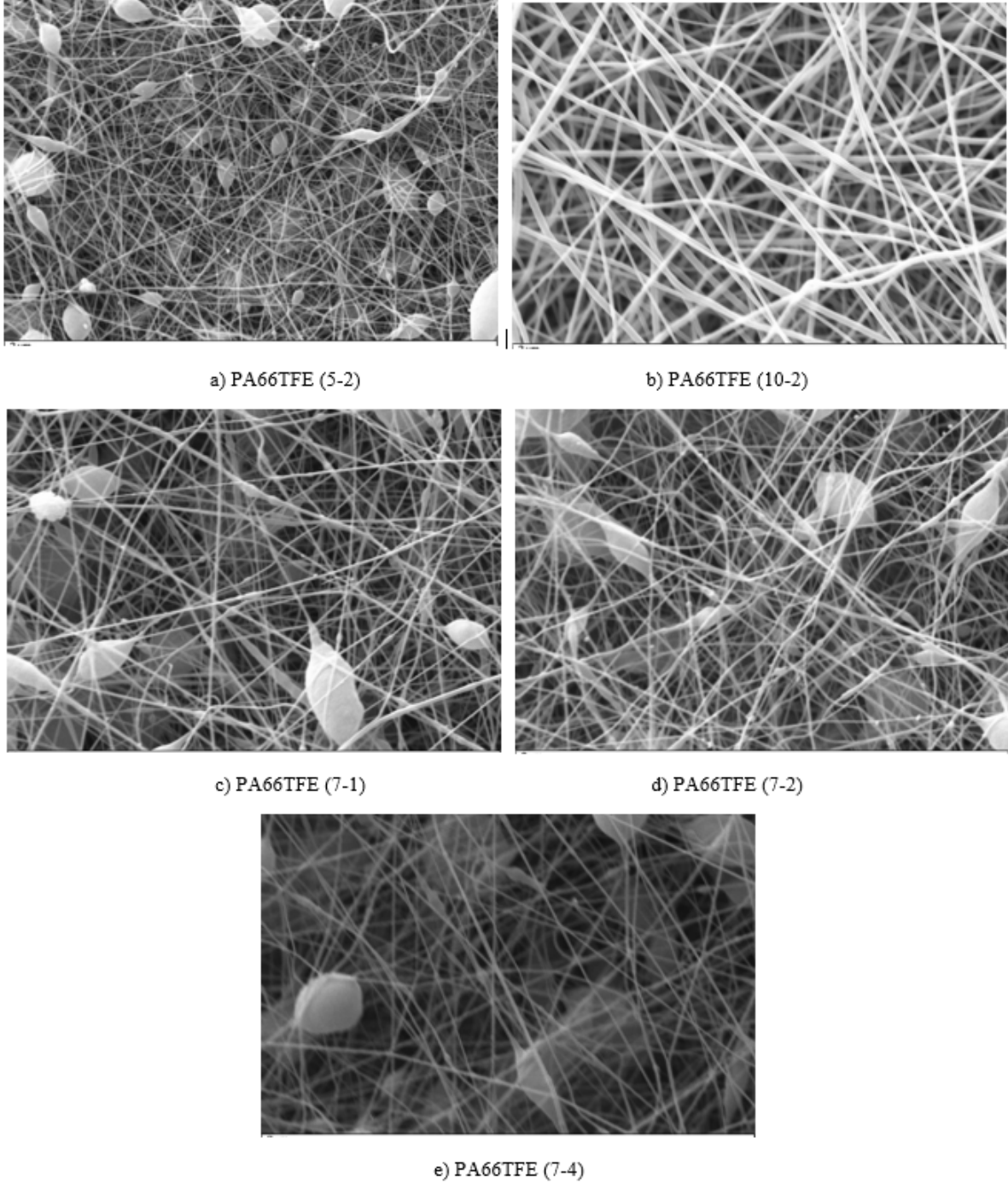
3.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Analizleri (Analyses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

IR spektroskopisi, moleküllerin fonksiyonel grupları hakkında bilgi veren önemli yapısal analiz yöntemlerinden birisidir. Bir molekülün yapısında bulunan atomlar arasındaki bağların farklı titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon piklerini baz alan ve bu sayede inorganik veya organik bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarında kullanılan bir yöntemdir [18]. Bu çalışmada da FTIR analizleri ile nanolif yüzeylerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki PA66 polimer çözeltilerinden farklı çalışma süreleri kullanılarak elektrospinning yöntemiyle üretilen nano membran numunelerinin 4000-450-cm⁻¹ -dalga sayıları arasındaki -FTIR- spektrumları Şekil-4'te gösterilmiştir.

Elde edilen PA66 nano yapıdaki liflerin Şekil 5'te verilen FTIR spektrumlarından tespit edilen pik göstergeleri ve bu pikleri ifade eden band yapılarının literatürle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Polimer zincirleri arasındaki serbest halde bulunan N-H gerilmelerine ait soğurma pikinin 3300 cm⁻¹ üzerindeki dalga sayılarında olması beklenirken spektrumda bu dalga sayılarında soğurma piki gözlenmemektedir. Bu durum yapıdaki N-H gerilmelerinin çok büyük çoğunluğunun hidrojen bağlarıyla bağlı olmasıyla açıklanabilmektedir. Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının sebep olduğu etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan N-H ve C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 3298 ve 1635 cm⁻¹'de soğurma bandı olarak gözlenmiştir. Asimetrik C-H gerilmesi 2932 cm⁻¹'de gözlenirken, simetrik C-H gerilmesi 2860 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1800 ve 600 cm⁻¹ arasındaki bölge ise kristalin ve amorf titreşimler dâhil olmak üzere pek çok titreşimleri içermektedir [19, 20].



Şekil 4. Elektrospinning teknolojisiyle elde edilen PA-66 nanolifli yapılmı membran numunelerinin F-TIR spektrumları
(F-TIR spectra of PA-66 nanofiber membrane samples obtained by electrospinning technology)



Şekil 5. Elektrosponning yöntemiyle elde edilen nanolif yapıları membranların SEM görüntüleri (10 kX).
(SEM images (10 kX) of nanofiber membranes obtained by electrospinning method.)

1635 cm^{-1} amit I ve 1538 cm^{-1} amit II soğurma bandları olmakla beraber spektrumdaki en şiddetli bandlardır [19].

Çalışmada üretilen PA66 nanolif yapıları membranların FTIR spektrumlarından elde edilen bu pikler PA66 yapısında bulunan gruplara ait karakteristik pikler olup bu piklere ait dalga sayısı değerleri literatür ile büyük oranda benzer sonuçlar barındırmaktadır [21-24]. Tüm nano-lif yapıları membranların elde edilmesinde kullanılan polimer ve çözücüler aynı grup olduğundan FTIR spektrumları da birbirlerine çok benzer olarak çıkmıştır.

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (Analyses of Scanning Electron Microscope (SEM))

Elde edilen tüm nanolif esaslı PA66 membran numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 5’de verilmiştir.

Birbirinden farklı çözelti konsantrasyon değerlerinde üretilmiş olan PA66 nanolif yapıları membranların, SEM görüntüleri (10 kX) üzerinden 20’şer farklı ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerden hesaplanan ortalama nanolif çapı ve sapma değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Üretilen nanolif yapıları SEM görüntüleri üzerinden morfolojik yapıları analiz edildiğinde genel manada nano boyutta lif yapıların elde edildiği bariz bir şekilde görülmektedir. Elde edilen bu görüntülerde, %10 çözelti konsantrasyonu ile üretilmiş olan PA66TFE (10-2) çalışma kodlu membran numunesi hariç hemen hemen hepsinde nanoliflerle birlikte bir miktar da boncuk yapılarının da meydana geldiği görülmektedir. Bu boncuklu yapıların en fazla %5 konsantrasyonda üretilen PA66TFE (5-2) çalışma koduna sahip numunede meydana geldiği ve %10 konsantrasyonda üretilen PA66TFE (10-2) çalışma kodlu numunede ise boncuklu oluşumlar görülmediği ve daha düzgün bir nanolif yapısı meydana geldiği görülmektedir. Aynı çalışma sürelerinde üretilen PA66TFE (5-2), PA66TFE (7-2) ve PA66TFE (10-2) numuneleri karşılaştırıldığında konsantrasyonun %5'ten %7'ye artmasıyla daha büyük boncuklu yapılar oluştuğu görülürken lif üzerinde oluşan boncuklar arasındaki mesafenin de arttığı [27] yani daha az sayıda boncuk oluştuğu görülmekte ve konsantrasyon %10'a çıktığı PA66TFE (10-2) numunesinde ise boncuk oluşumu gözlenmemiştir. Bu sebeple PA66 polimerlerinden üretilen nanoliflerde literatürle uyumlu olarak çözelti konsantrasyonunun artmasıyla daha düzgün nanolif yapısının elde edildiği söylenebilir [25-27].

SEM cihazında ölçülen ortalama nanolif çapları değerlendirildiğinde ise; %5 konsantrasyonda üretilen nanoliflerin ortalama 130,14 nm ile

en düşük nanolif çapına ve %10 konsantrasyonda üretilen nanoliflerin ise 247,48 nm ile en yüksek nanolif çapına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, nano boyutta lif çaplarına sahip yüzeyler elde etmek için yapılan bu çalışmada, çözeltide meydana gelen konsantrasyon artışıyla lif çapında da gözle görülür bir artış gözlenmiştir. Elde edilen veriler literatürle kıyaslandığında ise aynı parametrelerle literatürde yapılan birçok çalışmadan daha ince nanolif yüzeyler elde edilmiştir [28-29].

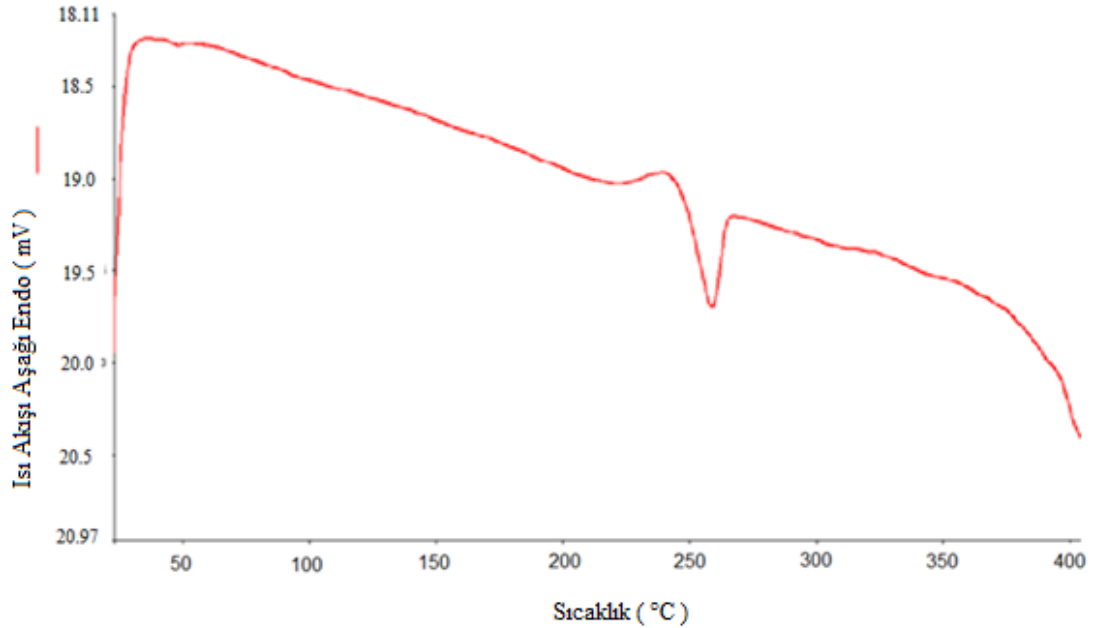
3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri (Analyses of Differential Scanning Calorimetry)

Farklı konsantrasyonlardaki PA66 polimer çözeltilerinden farklı çalışma süreleri kullanılarak elektrospinning yöntemiyle üretilen nanolif yapıları membran numunelerine yapılan DSC analizlerinden elde edilen termogram aşağıdaki Şekil 6'de verilmiştir.

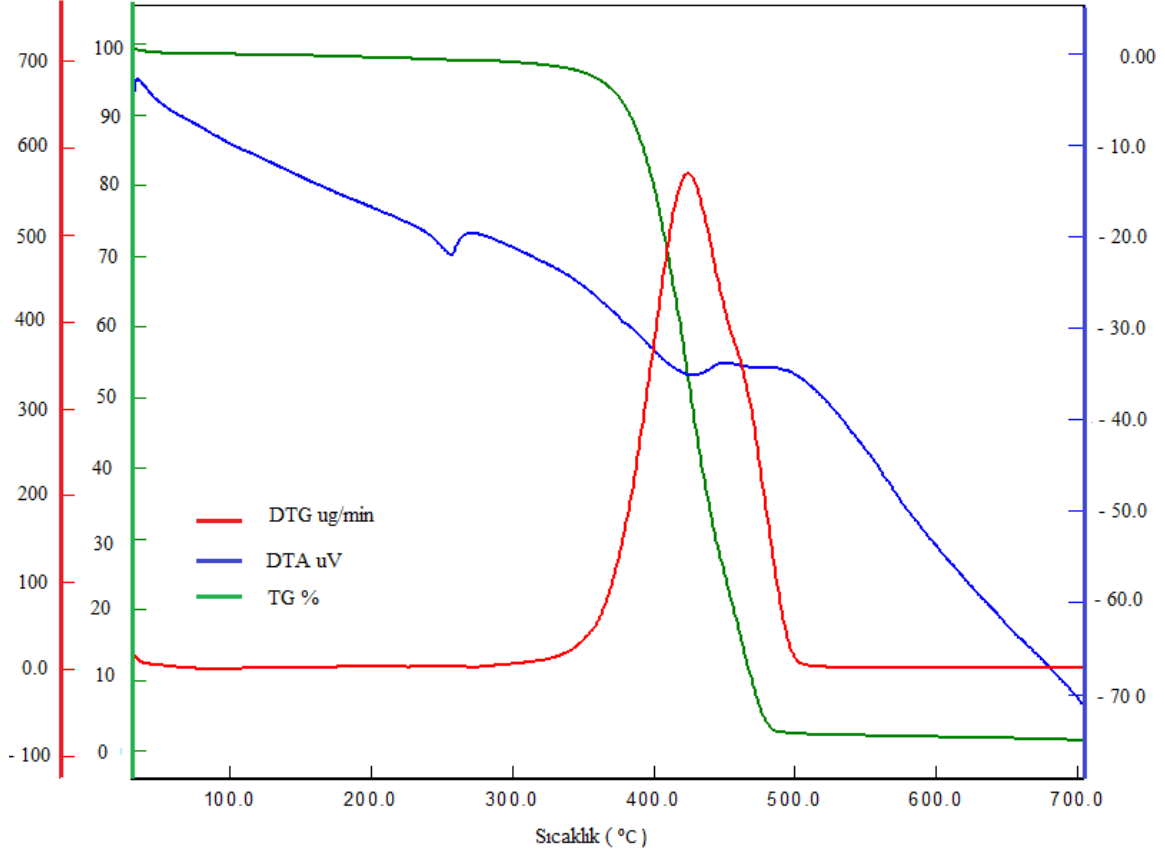
Üretilen PA66 nanolif tekstil yüzey numunelerine 10°C/dak ısıtma hızında yapılan DSC analizlerinden elde edilen termogramlarda 251-258°C civarında endotermik pik tespit edilmiştir. PA66 polimeri termoplastik yapıda olduğundan DSC termogramlarında erime endotermi göstermiştir. Bu endotermik pik sıcaklığı değerleri üretilen PA66 nanolif numunesinin erime sıcaklığını ifade etmekte olup literatür ile uyumlu ve destekleyen sonuç elde edilmiştir [30, 31].

Tablo 2. Elektrospinning prosesiyle elde edilen PA66 nanoliflerin çapları
(Diameters of PA66 nanofibers obtained by electrospinning process)

Membran Numunesi	Ort. Nanolif Çapı (nm)	Std. Sapma
PA66TFE (5-2)	130,1	9,3
PA66TFE (7-1)	200,5	54,3
PA66TFE (7-2)	199,7	32,9
PA66TFE (7-4)	175,1	20,3
PA66TFE (10-2)	247,5	42,1



Şekil 6. Üretilen nanolif PA66 yüzeyin (PA66TFE (7-2)) DSC termogramı.
(DSC thermogram of the produced nanofiber PA66 surface (PA66TFE (7-2)))



Şekil 7. Üretilen nanolif PA66 yüzeyin (PA66TFE (7-2)) TGA termogramı
(TGA thermogram of the produced nanofiber PA66 surface (PA66TFE (7-2)))

3.4. Termogravimetrik (TGA) Analizler (Thermogravimetric Analyses)

Termogravimetrik analizler neticesinde sıcaklık değerlerine bağlı olarak PA66 numunesinin kütlede meydana gelen etkileşimi ifade eden TGA grafiği Şekil 7’de verilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen PA66 nanolifli yüzey numunesinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG (%) grafiği incelendiğinde 100°C sıcaklıkta %1-2 civarında ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybı nanolif numunesinden yüzeysel suyun uzaklaştığını göstermektedir. Numunenin yarılanma sıcaklığı 423–428°C civarında olduğu ve 500–550°C civarında sifira yakın bir kalıntı bıraktığı tespit edilmiştir. DTG grafiği incelendiğinde en yüksek bozunma hızının meydana geldiği sıcaklık değeri 424–428°C civarında bulunmuştur. DTA grafiğinde görülen piklerden ise numunelerin erime sıcaklıklarının 256–258°C civarında olduğu ve bunun da DSC analizinden elde edilen 251-258°C erime sıcaklığı sonuçları ile uyumlu olduğu ve birbirlerini desteklediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar daha önceki yapılan çalışmalarla kıyaslandığında birbirini destekleyen benzer sonuçlar olduğu görülmektedir [30, 31].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışma kapsamında, öncelikle elektrospinning yöntemi kullanılarak PA66 polimerinden nano boyutta lif yapısına sahip membran yüzeyleri elde etmek için en uygun işlem parametreleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bu parametreler kullanılarak birbirinden farklı çözelti konsantrasyonlarıyla nanolif yapıları

yüzeyler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen nanolifli yapıları membran yüzeylerinin yapısal, morfolojik ve termal karakterizasyonları FTIR, SEM, DSC VE TGA analizlerinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen veriler Sonuçlar ve Tartışmalar bölümünde verilerle literatürdeki diğer güncel çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Çalışmada elde edilen PA66 nanolif yapıları membranların FTIR spektrumlarından elde edilen pikler PA66 yapısında bulunan gruplara ait karakteristik pikler olup bu piklere ait dalga sayısı değerlerinin literatür ile büyük oranda benzer sonuçlar barındırmaktadır. Bu durum PA66 polimer yapısının, nanolifli yüzeyler içerisinde herhangi bir bozulmaya uğramadığını göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen yüzeylerde düzgün bir nanolif yapısının varlığı söylenebilir. Bunun yanı sıra PA66 polimerlerinden elektrospinning yöntemiyle nanolifli yüzeylerin üretiminde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonlarının artması sonucunda nanolif yapıları içerisinde boncuk yapıları azalırken nanoliflerin ortalama lif çaplarında ise bir artış meydana gelmiştir. Bu çalışmada literatürde kullanılan çözücülerden farklı olarak organik yapıda bir çözücü (TFE) kullanılmış olup farklı karışım oranlarında ve farklı çalışma sürelerinde nanolif yüzeylerin elde edilmesi sağlanmıştır. Bu yöntemde literatürden farklı olarak aynı voltaj ve mesafede yapılan elektrospinning işleminden çok daha ince ortalama lif çaplarına sahip membran yüzeyleri elde edilmiştir. Filtre uygulamalarında elde edilen nano lif yapısı filtre geçirgenlik ve por çapını doğrudan etkilediğinden çok küçük parçacıkların filtre edilmesine olanak sağlayacak bir nano lif membran elde edilmiştir. DTA grafiğinde görülen piklerden numunelerin erime sıcaklıklarının

256–258°C aralığında olduğu gözlemlenmiş olup bu durum DSC analizinden elde edilen 251 - 258°C aralığındaki erime sıcaklığı sonuçları ile uyumlu olduğu ve birbirlerini desteklediği tespit edilmiştir. DTG grafiği incelendiğinde ise en yüksek bozunma hızının meydana geldiği sıcaklık değerinin 424-428°C civarında olduğu bulunmuştur.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yapılan bu çalışma, akıllı malzemeler alanında 100/2000 YÖK DOKTORA araştırmacı bursu ve Kahramanmaraş Sütçül İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırmal Projeler birimi tarafından 2019//1-21*D proje numarası ile desteklenmiştir. Ayrıca bu çalışma, Avrasya 3. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Sivas Kongresinde kısmen sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

Kaynaklar (References)

- Kımk, Z., Aykaç, Z., Atksu Arıtma Tesislerinde Karşılaşılan Problemler ve Çözüm Önerileri, *Türk Hidrolik Dergisi*, 5 (1), 59-65, 2021.
- Wang X., Hsiao B.S., Electrospun Nanofiber Membranes, *Vurrent Opinion in Chemical Engineering*, 12 (7), 62-81, 2016.
- Liu, Y., Hao, M., Chen, Z., Liu, L., Liu, Y., Yang, W., Ramakrishna, S., A Review on Recent Advances in Application of Electrospun Nanofiber Materials as Biosensors. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 13, 174-189, 2020.
- Çeliten C., Mavuş R., Kekemeç S., Ünlü Ü., Ergün A., Deligöz H., Membrane Technologies in the Food and Beverage Industry, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (3), 1713-1734, 2022.
- Hatay Filtre Sektörü Değer Zinciri Analizi. <https://www.dogaka.gov.tr/assets/upload/dosyalar/hatayfiltredza.pdf> Yayın tarihi Kasım 2019, Erişim tarihi Eylül 20, 2021.
- Jabur, A.R., Moosa, S.A., Fabrication of Electrospun Chitosan/Nylon 6 Nanofibrous Membrane toward Metal Ions Removal and Antibacterial Effect, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 5810216, 2016 (2), 1-10, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5810216>, 2016.
- Taşdelen, M., Atilla, Y., İrem, N., Cam Elyaf Katkılı Poliamid 66/Polifitalamid Karışımlarının Hazırlanması, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 23 (1), 285-294, 2018.
- Homacıoğlu, S., Elbahri, M., Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation. *Metarials*, 7 (2), 1017-1045, 2014.
- Giese G.M., Lee H.S., Freeman B.D., Mcgrath J.E., Paul D.R., Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science, *Journal of Polymer Science*, 48 (1), 1685-1718, 2010.
- Aslan M., Membran Teknolojileri, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, TÜCEV Türkiye Çevre Koruma Vakfı Yayınları, Yayıncı Sertifika No: 12342, ISBN: 978-605-9351-02-7. 39, 2016.
- Mulder, M., Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Second Edition, Dordrecht, 0-7923-4248-8, 1997.
- Doğan, E., Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranlarının Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- Altun, İ., Tetrasiklin Hidroklörür Antibiyotik Yüklü e Kollojen Kanama Durdurucu Ajan İçeren Biyomalzeme Olarak Kitosan Doku İskelesinin Elektropinning Yöntemi ile Eldesi ve Yara İyileşmesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2015.
- Üstündağ, G.C., Karaca, E., Polivinil Alkol/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi İle Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14 (1), 159-172, 2009.
- Yazıcı, M., Önal, Ö., Konuş, O., Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrosponning Tekniği ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21 (3), 184-194, 2018.
- Göktepe F., Mülayim B.B., Elektrik Alan Lif Çekimi ile Nano Liflerden İplik Üretim Yöntemi, *Journal of Textile and Engineer*, 22 (99), 51-60, 2015.
- Seventekin, N., Kimyasal Lifler, Ege Üniversitesi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Bornova/İzmir, 2003.
- Tiyek İ., Arısal Çetin E., Production And Thermal Characterization of Zinc Borate Added P(AN-Vac) Nanofiber Textile Surfaces By Electrospinning Method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1893-1908, 2021.
- Tunçel, Kemal Şahin. Poli (Hekzametilen Adipamid) Liflerinin Çeşitli Yöntemlerle Karakterizasyonu, *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 2 (1), 1-10, 2019.
- Liu, W., Shi, R., Zhang, Z., Yan, M., Chen, X., Chen, Y., Coordination driven layer-by-layer deposition technology used for fabrication of flame retardant polyamide 66 fabric, *Polymers Advanced Technologies*, 32, 3232–3241, 2021.
- Aruchamy, K., Mahto, A., Nataraj, S. K. Electrospun Nanofibers, Nanocomposites And Characterization Of Art: Insight On Establishing Fibers As Product. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 45-58, 2018.
- Cheval, N., Gindy, N., Flowkes, C., Polyamide-66 Microspheres Metallised With In Situ Synthesised Gold Nanoparticles For A Catalytic Application, *Nanoscale Research Letters*, 7, (182), 66-78, 2012.
- Sengupta R., Bandyopadhyay A., Chaki T.K., Polyamide-6,6/ in Situ Silica Hybrid Nanocomposites by Sol-Gel Technique: Synthesis, Characterization and Properties. *Polymer*, 46, 3343–3354. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.104, 2005.
- Tunçel, K.Ş., Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid-66 (Naylon-66) Liflerinin Değerlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2013.
- Kozanoğlu, G.S., Elektrosponning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- Lee, K.H., Kim, H.Y., Bang, H.J., Jung, Y.H., Lee, S.G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, 44 (14), 4029-4034, 2003.
- Fong, H., Chun, I., Heneker, D., Beaded Nanofibers Formed During Elektrosponning, *Polymer*, 40, 4585-4592, 1999.
- Li, Yan, Zhengming Huang, and Yandong Lü. "Electrospinning of nylon-6, 66, 1010 terpolymer." *European polymer journal* 42 (7), 1696-1704, 2019.
- Li, Y., Zhu, J., Cheng, H., Li, G., Cho, H., Jiang, M., Zhang, X. Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review. *Advanced Materials Technologies*, 6 (11), 2100410, 2021.
- Kayacı, F., Sen, H.S., Durgun, E., Uyar, T., Electrospun nylon 6,6 nanofibers functionalized with cyclodextrins for removal of toluene vapor, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.41941, 2015.
- Li, Y.Y., Liu, K., Xioao, R., Preparation and Charactization of Flame Retardant Polyamide 66 Fiber, 2017 Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 213, 012040, DOI: 10.1088/1757-899X/213/1/012040, 2017.