

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SÜPERHİDROFOBİK NANOFİBRÖZ
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE YAĞ-SU
AYIRIMINDA KULLANIMI

SAFİYE GÖZDE ÇETİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ARALIK 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SÜPERHİDROFOBİK NANOFİBRÖZ
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE YAĞ-SU
AYIRIMINDA KULLANIMI

SAFİYE GÖZDE ÇETİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR.ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ARALIK 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**PREPARATION OF SUPERHYDROPHOBIC
NANOFIBROUS MEMBRANES AND THEIR USAGE IN
OIL-WATER SEPARATION APPLICATIONS**

SAFİYE GÖZDE ÇETİN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: ASSIST. PROF. DR. ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

DECEMBER 2024

ÖZET

Yağlı atık sular, dünya genelinde ekonomik ve ekolojik olarak kritik bir çevresel sorundur. Membran teknolojisi geleneksel teknolojilerle karşılaştırıldığında, yüksek verimlilik ve enerji tasarrufu gibi avantajlarıyla yağ-su ayrımı için en çok umut vadeden yöntem olarak kabul edilmektedir. Özellikle yüksek akı ve seçicilik değerleri özelliklerinden dolayı polimer bazlı nanolif membranlar yağlı atık su arıtımında kullanılan temel membran malzemeleridir. Mikro ve nano yapılı fiberlerin üretim yöntemlerine eriyikten eğirme, eriyikten üfleme, elektro eğirme ve çözelti üfleme yöntemleri örnek olarak verilebilir. Eriyikten üfleme ve elektro eğirme sistemlerin birleştirildiği elektro üfleme (EBS) yöntemi lif oluşumu için basınçlı havayı kullanırken aynı zamanda elektrostatik alandan da faydalanır. Tüm bunlar göz önüne alındığında EBS yöntemiyle daha küçük çaplı, düzgün gerilmiş ve homojen dağılmış nanolifler elde edilebilir. Polisülfon (PSU), kimyasal, mekanik ve termal karalılık, yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($T_g < 170^\circ\text{C}$) sahip olma, belirli bir sıcaklık ve konsantrasyon aralığında asit-baz ortamlarına karşılık yüksek direnç gösteren bir polimer olması gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir.

Literatür çalışmaları, oleofobik/hidrofilik ve oleofilik/hidrofobik özelliklere sahip membran yapılarının tasarımıyla etkin bir yağ-su ayrımının sağlanabileceğini ifade etmektedir. Bu tez çalışmanın amacı, modifiye edilmiş silika nanoparçacıklar içeren dayanıklı, süperhidrofobik/oleofilik kompozit membranlar geliştirmek ve bu membranların yağ-su ayırma performansını değerlendirmektir. Hidrofilik silika nanoparçacıkları sol-gel yöntemi ile silan ajanı kullanılarak süperhidrofobik silika nanoparçacıklarına (M-SNP) modifiye edilmiştir. Nanolif membranların üretilmesi için ağırlıkça %13 PSU/DMF çözeltisi kullanılmıştır. Ağırlıkça yüzde 1, 3, 5, 7 ve 10 M-SNP katkılı eğirme çözeltileri kullanılarak nanolif membranlar EBS yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen nihai membranlar SEM-EDX, temas açısı (WCA), çekme testi ve porozite ölçümleriyle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polisülfon, Elektro-Üfleme Yöntemi, Nanolif, Yağ-Su Ayırma.

ABSTRACT

Oil-contaminated wastewater is a critical environmental issue worldwide, both economically and ecologically. Compared to traditional technologies, membrane technology stands out as the most promising method for oil-water separation due to its advantages such as high efficiency and energy savings. Particularly, polymer-based nanofiber membranes are fundamental materials in oily wastewater treatment because of their high flux and selectivity properties. Production methods for micro- and nano-structured fibers include melt spinning, melt blowing, electrospinning, and solution blowing techniques. The electro-blowing (EBS) method, which combines melt-blowing and electrospinning systems, utilizes compressed air for fiber formation while also benefiting from the electrostatic field. This combination enables the production of smaller-diameter, uniformly stretched and homogeneously distributed nanofibers. Polysulfone (PSU), as a polymer, stands out due to its chemical, mechanical, and thermal stability, high glass transition temperature ($T_g < 170^\circ\text{C}$), and excellent resistance to acidic and basic environments within a certain temperature and concentration range. Literature studies suggest that the design of membranes with oleophobic/hydrophilic and oleophilic/hydrophobic properties can enable effective oil-water separation. The aim of this thesis is to develop durable, superhydrophobic/oleophilic composite membranes containing modified silica nanoparticles and to evaluate their oil-water separation performance.

Hydrophilic silica nanoparticles were modified into superhydrophobic silica nanoparticles (M-SNP) using a silane agent through the sol-gel method. A 13 wt.% PSU/DMF solution was prepared for the production of nanofiber membranes. Spinning solutions containing 1, 3, 5, 7, and 10 wt.% M-SNP were used to produce nanofiber membranes via the electro-blowing (EBS) method. The final membranes were characterized using SEM-EDX, water contact angle (WCA) measurements, tensile testing, and porosity analysis to evaluate their structural, mechanical, and surface properties.

Keywords: Polysulfone, Electro-Blowing Method, Nanofiber, Oil-Water Separation.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendirerek yardım ve katkıda bulunan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ'a ve çalışma sürecimin en başından sonuna kadar bütün bilgi birikimi, desteği ve yardımlarını hiç esirgemeyen Arş. Gör. Züleyha SARAÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her anında her türlü yardımı gözü kapalı bir şekilde yapan, bütün eğitim hayatım boyunca desteğini maddi, manevi esirgemeyen sevgili babam Enver ÇETİN'e, annem Leyla ÇETİN'e ve kardeşim Gizem ÇETİN'e teşekkür ederim. Ayrıca eğitimim süresince her konuda bana destek olan, stresimi ve heyecanımı paylaşan Nuri PALAMUTÇU'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Çevre Kirliliği	3
2.2. Yağ-Su Ayırma Yöntemleri	3
2.2.1. Polimer Bazlı Nanofiber Membranlar	4
2.3. Silika Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyonu	5
2.4. Yağ-Su Ayırma Filtrelerinde Süperhidrofobik Nanofiber Membranların Kullanımı	6
3. MALZEME ve YÖNTEM	8
3.1. Malzemeler	8
3.2. SiO ₂ Nanoparçacık Yüzeylerinin Fonksiyonlandırılması	9
3.3. Süperhidrofobik Nanofiber Membranların Hazırlanması	10
3.4. Karakterizasyon Testleri	12
3.4.1. FTIR	12
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımı Spektroskopisi	12
3.4.3. Temas Açısı (WCA)	12
3.4.4. Porozite Ölçümü	12
3.4.5. Çekme Testi	13
3.4.6. Lif Çapı Ölçümleri	13
3.5. Filtrasyon Performanslarının İncelenmesi	14
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	16

4.1.Optimum SiO ₂ /PTES Miktarının Belirlenmesi	17
4.2.Yüzey Morfolojilerinin İncelenmesi	20
4.3.Nanofiber Membranların Islanabilirlik ve Mekanik Davranışlarının İncelenmesi	24
4.4.Nanofiber Membranların Filtrasyon Performanslarının İncelenmesi	27
5. SONUÇLAR	32
KAYNAKÇA	34
ÖZGEÇMİŞ	37
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	38



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

EBS	: Elektro Üfleme
ES	: Elektroeğirme
GO	: Grafen oksit
MB	: Eriyik üfleme
MF	: Mikrofiltrasyon
MS	: Eriyik eğirme
M.SNP	: Modifiye silika nanoparçacık
NF	: Nanofiltrasyon
NP	: Nanoparçacık
PAN	: Poliakrilonitril
PET	: Polietilen tereftalat
PFOTES	: Perflorooktantrietoksisilan
PSU	: Polisülfon
PTES	: Feniltrietoksisilan
PVDF	: Poliviniliden florür
RO	: Ters osmoz
SBS	: Çözelti üfleme
UF	: Ultrafiltrasyon
WCA	: Su temas açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: SNP'lerin PTMS ile modifikasyonu.	5
Şekil 2.2: Yang ve arkadaşlarının ürettikleri kompozit nanofiber membran.	7
Şekil 3.1: PTES'in kimyasal yapısı.	8
Şekil 3.2: PTES ile silika modifikasyonu reaksiyon mekanizması.	9
Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan elektro üfleme sistemi.	11
Şekil 3.4: a) Çekme testi şematik görsel, b) Çalışma gerçekleştirilen çekme testi cihazı.	13
Şekil 3.5: Membran filtrasyon aparatı.	14
Şekil 4.1: M.SNP/PSU Nanofiber membran EBS ile üretim illüstrasyonu.	16
Şekil 4.2: M.SNP'lerin FTIR analizleri.	17
Şekil 4.3: M.SNP-1 ve hidrofilik silika FTIR analizi.	18
Şekil 4.4: M.SNP-1'e ait reaksiyon öncesi & sonrası görüntü.	19
Şekil 4.5: EBS ile üretilmiş PSU nanoliflerin SEM görüntüleri.	20
Şekil 4.6: M.SNP-1/PSU-%5 Nanofiber membranın elementel kompozisyonu.	21
Şekil 4.7: a)Membranların lif çapı dağılımı grafiği, b)Ortalama lif çapı grafiği.	22
Şekil 4.8: Çekme Testi Grafiği.	24
Şekil 4.9: Su Temas Açısı Grafiği.	26
Şekil 4.10: M.SNP-1/PSU-%5 Filtrasyon öncesi ve sonrası görüntü.	27
Şekil 4.11: M.SNP-1/PSU membranların ayırma verimliliği ve yağ akısı.	28
Şekil 4.12: M.SNP-1/PSU-%5'in farklı yağ-su karışımları ile yağ akısı.	29
Şekil 4.13: M.SNP-1/PSU-%5 'in farklı yağ-su karışımları ile ayırma verimliliği.	30
Şekil 4.14: M.SNP-1/PSU-%5 'in dizel ile döngü testi.	31

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Silan Birleştirme Ajanları.	5
Tablo 3.1: Deney grupları isimlendirmesi.	10
Tablo 3.2: M.SNP/PSU çözeltileri.	10
Tablo 4.1: Membranların yüzdece atomik değeri.	21
Tablo 4.2: Ortalama lif çapı ölçümleri.	23
Tablo 4.3: M.SNP-1 katkılı membranların WCA değeri.	26

1. GİRİŞ

Tekstil, gıda, deri, metal işleme, petrol, gaz ve madencilik endüstrilerinde önemli miktarda endüstriyel yağlı atık su üretilmektedir. Yağlı atık suyun deşarjı ve bunun sonucunda meydana gelen petrol kazaları, ekosistemler ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturarak küresel çevre kirliliğinin giderek daha ciddi hale gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenler göz önüne alındığında yağ/su ayırma teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Yağ içeren suların arıtılmasında biyolojik ve elektrokimyasal arıtma, flokülasyon, vakum buharlaştırma, adsorpsiyon ve çöktürme gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, bu geleneksel ayırma yöntemleri düşük yağ emme kapasitesi, sınırlı geri dönüşüm imkanı ve ikincil kirliliğin kolayca oluşması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple ayırma sürecini geliştirebilecek verimli ve uygun maliyetli malzemelere olan ihtiyaç ortaya çıkmıştır [1, 2].

Membranlar, yüksek ayırma verimliliği, kullanım kolaylığı, yeniden kullanılabilirlik ve düşük işletme maliyetleri gibi avantajlarıyla geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça umut vadeden bir yaklaşımdır. Filtreleme sırasında maddeleri tutma ve adsorplama kabiliyeti sayesinde, membran teknolojileri ideal bir çözüm olarak değerlendirilmektedir [1, 2]. Membran teknolojilerinde, etkili bir ayırma süreci için zıt özelliklere sahip yüzeylerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla geliştirilecek membranların, yağa karşı geçirgen olması beklenirken suya geçirgen olmayan ve yüksek akışa karşı dayanıklı bir yapıya sahip olması beklenmektedir.

Yağlı atık su arıtımında kullanılan temel membran malzemelerinin başında, yüksek akı, seçicilik değerleri ve ekonomik üretim avantajları nedeniyle polimer bazlı membranlar gelmektedir. Literatürde, nano ve mikro boyutlarda geliştirilmiş farklı özelliklere sahip polimerik lifli membranların yağ/su ayırma işlemlerinde kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Mikro ve nano yapılı liflerin üretim yöntemlerine eriyik eğirme (MS), eriyik üfleme (MB), elektroegirme (ES) ve çözelti üfleme (SBS) yöntemleri örnek olarak gösterilebilir [3].

Bu çalışmanın amacı, silan ajanı ile modifiye edilmiş silika nanoparçacıklar içeren süperhidrofobik/oleofilik kompozit membranlar geliştirmek ve bu membranların yağ-su ayırma performansını değerlendirmektir. Bu amaçla, silika nanoparçacıklar sol-gel yöntemi ile feniltrietoksisilan (PTES) kullanılarak süperhidrofobik silika nanoparçacıklarına modifiye edilmiştir. Kimyasal, mekanik ve termal kararlılık gibi dikkate değer özelliklere sahip olan polisülfon (PSU) polimeri lif üretimi için tercih edilmiştir. Yüksek üretim kapasitesi, düzgün lif oluşumu gibi özelliklere sahip elektro üfleme yönteminden (EBS) yararlanılmıştır. Üretilen nihai membranlar SEM-EDX, su temas açısı (WCA), çekme ve porozite testi ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada PTES katkılı membranların yağ-su ayırma uygulamalarında kullanılabilmesi için gelecek vaat ettiğini gösteren sonuçlar elde edilmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Çevre Kirliliği

Petrol, dünyanın deniz ve kara ekosistemlerinin kirlenmesine ve bozulmasına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Petrol kirliliğinin bilinen kaynaklarından biri ani petrol sızıntılarıdır. Bu sızıntılar, petrol kuyularındaki patlamalar, çeşitli tür ve büyüklükteki deniz taşıtlarının (petrol tankerleri dahil) kazaları ya da rafinerilerde, boru hatlarında ve kara taşımacılığında giderek daha fazla bildirilen sızıntılar sonucunda meydana gelebilir. Petrol kuyusu patlamaları nadir olsa da genellikle büyük miktarda petrol açığa çıkarır; deniz taşıtı kazaları ise daha sık meydana gelir ve geniş çapta petrol kirliliğine ve yaban hayatı üzerinde ciddi etkilere neden olabilir. Genel olarak petrol sızıntılarının sıklığı, son on yıllarda uluslararası taşımacılığın ve tüketimin artması nedeniyle yükselmiştir [4, 5].

2.2. Yağ-Su Ayırma Yöntemleri

Yağ-su ayırma, endüstriyel proseslerden kaynaklanan çevresel kirliliği azaltmak ve atık suyun yeniden kullanımı için önemli bir işlemdir. Bu ayırma süreci, kullanılan yöntemlerin verimliliğine ve uygulanabilirliğine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve membran bazlı yaklaşımlar şeklinde sınıflandırılabiliriz. Geleneksel yağ-su ayırma yöntemleri genel olarak kimyasal, fiziksel ve biyolojik ayırma tekniklerden oluşmaktadır. Fiziksel işlemlere yerçekimi ayırma, flotasyon, koagülasyon-flokülasyon ve sıyırma gibi yöntemler örnek verilebilirken kimyasal yöntemlere; demulsifikasyon, elektrokimyasal, fotokatalitik ve ozonlama teknikleri örnek verilebilir. Bu işlemler basit, düşük maliyetli çözümler sunar. Ancak yeterli verimlilik sağlayamazlar [6].

Son yıllarda, özellikle membran teknolojileri, yüksek seçicilik, enerji verimliliği ve kompakt sistem tasarımı ile öne çıkmıştır. Dünyada membran endüstrisi, özellikle atık su arıtımı için, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik gibi önemli avantajlara sahip olan polimerik membranlar tarafından domine edilmektedir. Ancak, bunların çoğu, güçlü asidik/alkalik ortamlara karşı düşük kimyasal direnç, yüksek sıcaklıklarda çalışamama ve doğası gereği düşük geçiş oranı gibi sınırlamalara sahiptir.

Bu nedenle, membran kararlılık ve seçiciliğini iyileştirmeye yönelik sürekli bir ilerleme kaydedilmiş olup, aynı zamanda geçiş hızından ödün vermeden daha yüksek kirlenmeye karşı dirençli membranların geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu iyileştirmeler, yeni kompozit membran malzemelerinin geliştirilmesi ve üretim tekniklerinin iyileştirilmesini içermektedir [6].

2.2.1. Polimer Bazlı Nanofiber Membranlar

Polimer membranlar, gözenek boyutlarını hassas bir şekilde kontrol etme imkânı sunmaları, geniş bir işletim koşulu aralığında çalışabilmeleri, kolay üretilebilmeleri ve ekonomik olmaları sayesinde su arıtma uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen bir teknolojidir. Bu polimerik membranlar; askıda katı maddeler, yağ emülsiyonları ve mikroorganizmaların uzaklaştırılması (mikrofiltrasyon, MF), kolloidal katılar, virüsler, hümkik maddeler, proteinlerin uzaklaştırılması (ultrafiltrasyon, UF), ağır metaller, çözünmüş organik maddeler, yaygın ilaçlar veya pestisitlerin uzaklaştırılması (nanofiltrasyon, NF), tuzdan arındırma ve ultra saf su üretimi (ters ozmoz, RO ve ileri ozmoz) gibi uygulamalar için farklı porozitelerde ticari olarak temin edilip kullanılmaktadır.

Nanomalzemelerin gözenekli ara katmana ya da substrat/destek üzerine entegrasyonu, polimer nanokompozit membranlar oluşturarak saf polimer membranların sınırlamalarını aşarak benzersiz morfolojiler sunabilmektedir. Böylece daha iyi performanslar elde edilmektedir. İnorganik nanoparçacıkların (NP'ler) bir polimer matrisine dahil edilmesi iki şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerden ilki, NP'lerin polimer substratına veya katmanına çok katmanlı kaplama yapılmasıdır. İkincisi ise, NP'lerin bir polimer karışımında dağıtılmasıyla oluşturulmasıdır. Nanoparçacıklar, polimer yüzeyinde in situ olarak büyütülebilir veya polimer, nanomalzemelerin yüzeyine kovalent olarak bağlanabilir. Karışık matris membranlar, nanoparçacıkların bir polimer matrisine dağıtılmış bir faz olarak gömüldüğü membranlardır [7].

Polimerik nanokompozit membranlar (PNC), faz inversiyonu (PI) [8], arayüz polimerizasyonu (IP) [9], elektrospinning [10], çapraz bağlama [11], kimyasal aşılama [12], eriyikten üfleme [13] yöntemi dahil olmak üzere çeşitli teknikler yoluyla nanoparçacıkların (NP'ler), nanotüplerin, nanofiberlerin polimer matrise dağıtılmasıyla üretilmektedir [14]

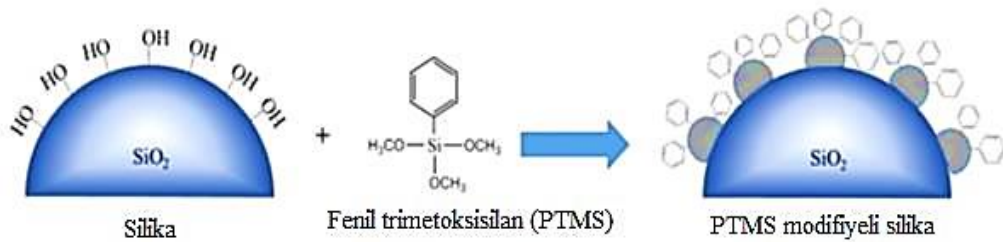
2.3. Silika Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyonu

Silika nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu, inorganik nanoparçacıklar ile matris arasında güçlü ara yüzey etkileşimi oluşturmak için uygulanmaktadır. Aynı zamanda matrislerin(polimerin) mekanik, yapısal ve termal özelliklerini değiştirebilmekte ve bileşiğin kararlılığını da arttırmaktadır. Silika nanoparçacıklarının, işlevsel gruplar içeren silan bağlayıcı ajanlarla tepkimeye girmesi, silika parçacıklarının yüzeyini modifiye etmede uygulanan en yaygın yaklaşımlardan biridir [15, 16]. Silikaların fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan yaygın silan birleştirme ajanları **Tablo 2.1'** de verilmiştir.

Tablo 2.1: Silan birleştirme ajanları.

Silan Ajanı	Referans
Phenyltrimethoxysilane	[17]
Vinyltriethoxysilane	[18]
3-Aminopropyltrimethoxysilane	[19]
Methyltriethoxysilane	[20]

Kang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SNP'lerin yüzeyini hidrofobik forma getirmek için SNP'lerin yüzeyini sol-jel yöntemiyle phenyl trimethoxysilane (PTMS) grubuyla modifiye etmişlerdir (**Şekil 2.1**). M-SNP'lerin yapısı su temas açısı, zeta potansiyeli ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifikasyon sonucunda SNP'ler daha hidrofobik davranış sergilemiş ve NMP organik çözücüsünde yüksek konsantrasyonlarda (ağırlıkça %20) daha iyi dağılma performansı göstermiştir [17].



Şekil 2.1: SNP'lerin PTMS ile modifikasyonu [17].

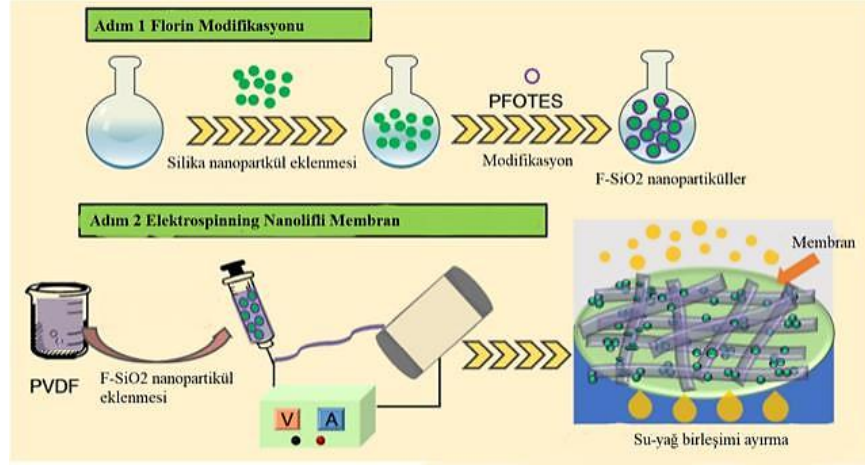
Bu tez çalışması kapsamında, üretilecek olan membran yüzeyinin ıslanabilirliğini geliştirmek amacıyla silika nanoparçacıklarına yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, silika nanoparçacıkları, PTES kullanılarak modifiye edilmiştir. PTES, silika nanoparçacıklarının yüzeyine kovalent bağlarla bağlanarak, yüzeyi süperhidrofobik hale getirmesi amaçlanmıştır.

2.4. Yağ-Su Ayırma Filtrelerinde Süperhidrofobik Nanofiber Membranların Kullanımı

Polimer bazlı nanofiber membranlarının geliştirilmesinde endüstride ve literatürde poliviniliden florür (PVDF) [21], polivinilpirolidon (PVP) [22], polisülfon (PSU) [23], polietilentereftalat (PET), poliakrilonitril (PAN)'da dahil olmak üzere çeşitli polimerler ve bunların kombinasyonları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. PSU liflerinin su arıtma, atık su arıtma, su yüzeyinden petrol sızıntısının giderilmesi, gibi alanlarda yapılmış çalışmaları bulunurken yağ-su ayırma performansı değerlendirilen PSU nanofiber membranlar üzerine yoğunlaşan sınırlı sayıda çalışma vardır.

Obaid ve arkadaşları, SiO₂ nanoparçacıklarını ve grafen oksit (GO) nanotabakalarını PSU/DMF çözeltisiyle farklı katkı oranlarda karıştırarak kolloid çözeltisi hazırlamışlardır. Bu çözeltiyi kullanarak elektro eğirme yöntemiyle nanofiber membranlar üretmiş ve bunların yağ-su ayırma performanslarını incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan SiO₂ nanoparçacıkları pirinç kabuğundan hidrotermal yöntem kullanılarak ekstrakte edilmiş, GO nanotabakaları ise Hammer's yöntemiyle üretilmiştir. SiO₂-PSU membranların WCA değeri saf PSU membran ile karşılaştırıldığında artış gösterirken, GO-PSU membranlarının WCA değeri azalmıştır. Membran yapısına SiO₂ nanoparçacıklarının katılması membranın mekanik özelliklerini ve akıyı önemli ölçüde geliştirmiştir [24].

Yang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise perflorooktantrietoksilan (PFOTES) kullanılarak SNP'ler modifiye edilmiştir. Florlu SNP'ler (F-SNP) doğrudan PVDF ile karıştırılarak çözelti hazırlanmış ve elektro eğirme yöntemiyle polyester nonwoven kumaş üzerine tek aşamada üretilmiştir. F-SNP mikroskobik pürüzlülüğü artırarak yapının hidrofobikliğini artırmıştır. PVDF-F-SNP nanofiber membran, emülsifiye edilmiş yağ-su sistemlerinde farklı akış hızları, yağ konsantrasyonları ve yağ çeşitleri ile yapılan testlerde yüksek ayırma verimliliği göstermiştir [21].



Şekil 2.2: Yang ve arkadaşlarının ürettikleri kompozit nanofiber membran [21].

Jiang ve arkadaşları, elektro eğirme yöntemiyle PVDF/SiO₂ katkılı süperhidrofobik-süperoleofilik özellik gösteren nanofiber membran geliştirmişlerdir. Nanofiber üretiminde kullanılacak çözeltiyi, hidrofobik silika nanoparçacıklarını (SNP) hazırladıkları PVDF/DMF çözeltisine doğrudan karıştırarak hazırlamışlardır. Nanofiber yapısına ağırlıkça %3 SiO₂ katkısıyla membranların WCA değerleri 150.0°'ye yükselmiş, filtrasyon verimliliği ($\sim 99 \pm 0.1$) artmıştır. Membranlar tekrar kullanım testlerinde yüksek filtrasyon performansı sergilemiştir [1].

Sun ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada, elektro eğirme yöntemiyle süperhidrofobik PVDF/ modifiye SiO₂ nanoparçacık nanokompozit membranı üretmişlerdir. Bu çalışmada üç farklı silan katkı malzemesi (n-oktiltrietoksisilan, viniltrimetoksisilan (A-171) ve viniltrioksisilan (A-151) kullanılarak SiO₂ parçacıkları modifiye edilmiştir. Bu parçacıkların yapıya katılması membranların ıslanabilirlik davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Katkı oranı 0,5' ten 5'e çıktığında WCA değeri 149.88°'den 160.1°'e yükselmiştir [25].

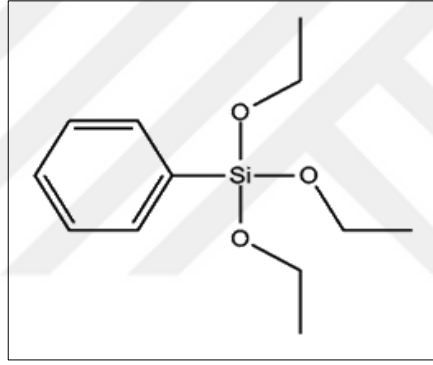
Literatür çalışmalarında, özellikle çözeltiden üfleme yöntemi ile üretilmiş PSU nanofiber membranların yağ-su ayırma filtresi olarak kullanımları ele alınırken, PTES ile modifiye edilmiş silika nanoparçacık katkılı nanofiber membranların filtre performanslarının incelenmesi ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışması kapsamında, EBS kullanılarak PTES ile modifiye edilmiş silika nanoparçacık katkılı PSU nanolif üretimi gerçekleştirilmesi ve üretilen nanoliflerin yağ-su ayırma filtresi olarak kullanımlarının detaylı olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada, fonksiyonlandırma işlemi uygulanan silikalar (Aerosil 380) , Evonik Industries, Almanya firmasından temin edilmiştir.

Hidrofilik silikaların fonksiyonlandırılmasında kullanılan PTES, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bu silan ajanının kimyasal yapısı aşağıdaki **Şekil 3.1**'de görülmektedir. Silika nanoparçacıkların modifikasyonunda Sigma-Aldrich firmasından temin edilen amonyum hidroksit [NH₄OH] ve etil alkol [C₂H₅OH] kullanılmıştır.

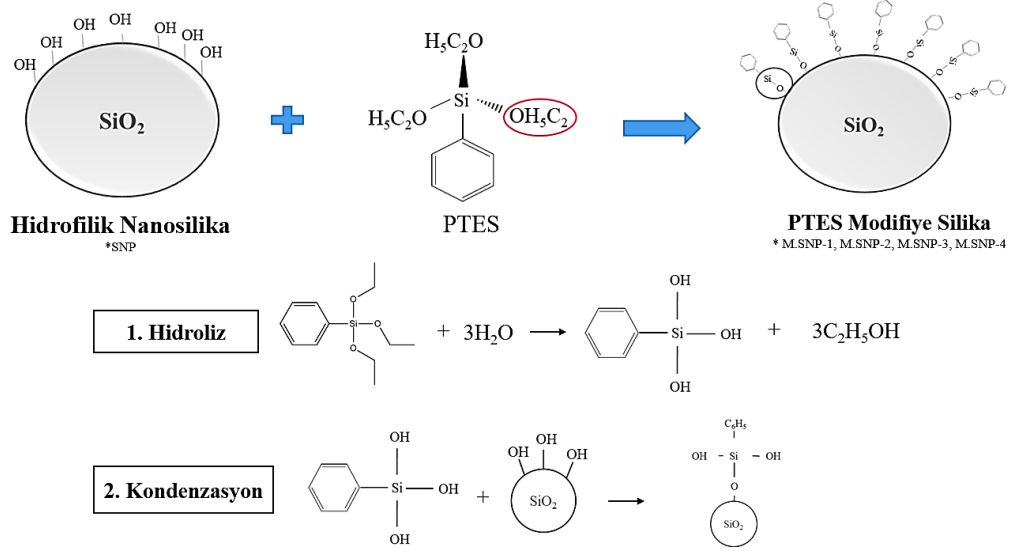


Şekil 3.1: PTES'in kimyasal yapısı.

Tez kapsamında, çözültiden elektro üfleme tekniği kullanılarak nanolif üretmek için polisülfon (PSU) seçilmiştir. Çalışmada kullanılacak olan PSU granülleri SOLVAY, Almanya şirketinden temin edilmiştir. PSU granüllerini çözmek için DMF (Carlo Erba) kullanılmıştır. Nanolif membranların porozite değerlerinin ölçümünde izopropil alkolden (IPA, Merck) yararlanılmıştır. Elde edilen nanoliflerin yağ-su ayırma testlerinde CCL₄, petrol eteri, dizel, ayçiçek yağı olmak üzere 4 farklı yağ kullanılmıştır. CCL₄ ve petrol eteri BDH Chemicals LTD' den temin edilmiştir. Dizel yerel marketten temin edilmiştir. Ayçiçek yağı yerel marketten temin edilmiştir. Yağ boyarmaddesi Sudan IV kullanmıştır. Su boyarmaddesi için metilen mavisi kullanılmıştır.

3.2. SiO₂ Nanoparçacık Yüzeylerinin Fonksiyonlandırılması

Hidrofilik silika nanoparçacıkları, sol-gel yöntemiyle, PTES kullanılarak süperhidrofobik silika nanoparçacıklarına dönüştürülmüş ve bu modifikasyonda farklı silika oranı sahip her bir deneme isimlendirilmiştir (Şekil 3.2) .



Şekil 3.2: PTES ile silika modifikasyonu reaksiyon mekanizması.

Deney gruplarında tanımlanan farklı oranlardaki silika miktarı, 16 mL su ile 4 mL NH₄OH çözeltisine eklendikten sonra mekanik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından 10 dakika süreyle ultrasonikasyon işlemi yapılmıştır. Tek boyunlu balon içerisine ayrıca hazırlanan 0,6 mL PTES, 40 mL etanol ile 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonikasyon uygulanan silika çözeltileri, PTES çözeltisiyle tek boyunlu balon içerisinde birleştirilip 40°C' de 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışımdan elde edilen ürünlere 4.500 rpm'de etanol ile santrifüj işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 3 kez tekrar edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından, ürünler 60°C'de 24 saat süreyle vakumlu etüvde kurutulmuştur. Belirtilen deneysel yöntem adımları **Tablo 3.1**' de yer alan her bir deney grubu için uygulanmıştır.

Tablo 3.1: Deney grupları isimlendirmesi.

Deney Kodu	SiO ₂ miktarı (gr)	PTES miktarı (gr)
M.SNP-0.1*	0,1	0,6
M.SNP-1	1	0,6
M.SNP-3	3	0,6
M.SNP-5	5	0,6

*M.SNP-0.1: 0.1 değeri reaksiyondaki silika miktarını göstermektedir.

3.3. Süperhidrofobik Nanofiber Membranların Hazırlanması

Süperhidrofobik yağ-su ayırma membranların geliştirilmesi için daha önceki yapılan çalışmada optimize edilmiş yüksek fiziksel ve kimyasal stabiliteye sahip ağırlıkça %13 PSU/DMF çözeltisi seçilmiştir [26]. Tez çalışmasının bu aşamasında, ilk aşamada PTES ile modifiye edilen SiO₂ nanoparçacıklarının farklı katkı oranlarında dahil edilmesi ile nanolif membranlar üretilmiştir. Bu amaçla üretilen M-SNP'ler DMF içerisinde kısa süreli manyetik karıştırma ile çözülmesi sağlanmıştır.

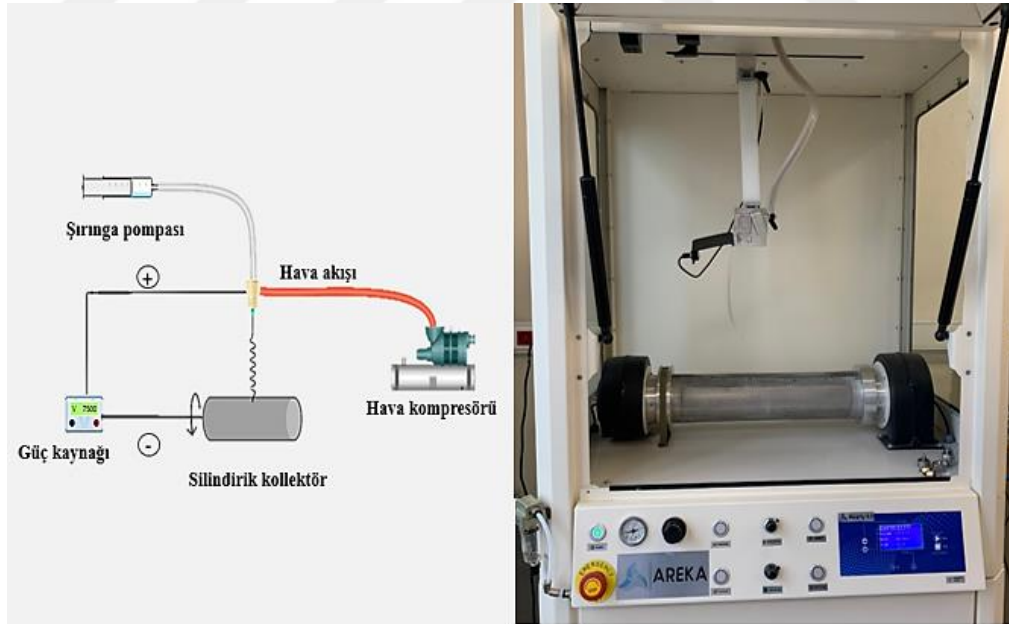
Ardından M-SNP'lerin homojen dağılması ve agglomerasyonun önlenmesi amacıyla 20 dakika boyunca ultrasonik banyo işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiye PSU konsantrasyonu %13 olacak şekilde tartılan polimer granülleri eklenmiştir. Hazırlanan tüm çözeltiler oda sıcaklığında 1 gün mekanik karıştırmaya bırakılmıştır. Silika katkı oranının değiştirilmesi ile hazırlanan M.SNP/PSU çözeltileri **Tablo 3.2'** de verilmiştir. Tablodaki bu değerler 40 gr çözelti için verilmiştir.

Tablo 3.2: M.SNP/PSU çözeltileri.

Numune Kodu	SiO ₂ /PSU oranı (%)	PSU miktarı (gr)
M.SNP-1/PSU- %0*	0	5,2
M.SNP-1/PSU -%1	1	5,2
M.SNP-1/PSU -%3	3	5,2
M.SNP-1/PSU -%5	5	5,2
M.SNP-1/PSU -%7	7	5,2
M.SNP-1/PSU -%10	10	5,2

*M.SNP-1/PSU-%0: 0 değeri çözeltideki silika miktarını temsil etmektedir.

Nanofiber membranının hazırlanmasında, düzgün gerilmiş lif oluşumuna olanak sağlayan elektro üfleme yöntemi (**Şekil 3.3**) kullanılmıştır. Bu yöntem için Aerospinner elektro üfleme cihazı kullanılmıştır. Elektro üfleme sistemi oluşan lifleri üzerinde toplayan döner toplayıcı silindir, toplayıcı ve nozül arasında voltaj farkı oluşturan güç kaynağı, hava basıncı regülatörü, vakum pompası, şırınga pompası, çözeltinin toplayıcının her yerine homojen olarak dağılmasını sağlayan homojenizatör, polimer çözeltisinin ve havanın ko-sentrik olarak püskürtülmesine olanak sağlayan nozuldan oluşmaktadır. Hazırlanan homojen M.SNP/PSU çözeltileri, 12 mL’lik tıbbi şırınga ile çekildikten sonra şırınga pompasına yerleştirilmiştir. Şırınga içerisinde yer alan polimer çözeltisi ve kompresörden gelen hava, polipropilen boru yardımıyla nozüle ulaştırılır. Nozülün uç kısmına zımparalanıp törpülenmiş 21G tek kullanımlık metal iğne yerleştirilir. Ardından ticari olarak temin edilen dokusuz kumaş ile toplayıcı yüzeyi kaplanmıştır. Toplayıcı yüzey ve iğne ucu arasındaki mesafe 35 cm olarak ayarlanmıştır. Deneyler, farklı konsantrasyonlarda M-SNP içeren PSU çözeltileri (Tablo 3-2) ile 3 bar hava basıncı 7,5 kv ve 9 ml/hr besleme hızı ile gerçekleştirilmiştir [26].



Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan elektro üfleme sistemi.

3.4. Karakterizasyon Testleri

3.4.1. FTIR

BRUKER Opus cihazı kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, modifiye edilmemiş hidrofilik silika ve M.SNP'lerin kimyasal yapılarının karakterizasyonu FT-IR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 500-4000 dalga boyu aralığında yapılmıştır.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımı Spektroskopisi (SEM-EDX)

Philips XL30 SFEG marka SEM ile incelenmiştir. PSU liflerinin morfolojisi ve M-SNP'lerin lif üzerindeki dağılımı SEM analizi ile membran yüzeyinde gözlenmiştir. EDX sonuçları ise PSU liflerinin içerisindeki M-SNP miktarı ile ilgili bilgi vermektedir.

3.4.3. Temas Açısı (WCA)

Çalışmada saf halde üretilen PSU gözenekli membranlar ile M-SNP katkılı membranların WCA değerleri hava ortamında ölçülmüş ve farklı katkı oranlarının yüzey davranışları üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler, bir mikro şırınga yardımıyla numunenin üzerine 5 µL saf su damlatılması ve yüzey ile saf suyun yaptığı açı ölçümüyle gerçekleştirilmiştir. Temas açıları, ölçüm gerçekleştirilen her bir membranın farklı yüzey konumlarından üç farklı ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.4.4. Porozite Ölçümü

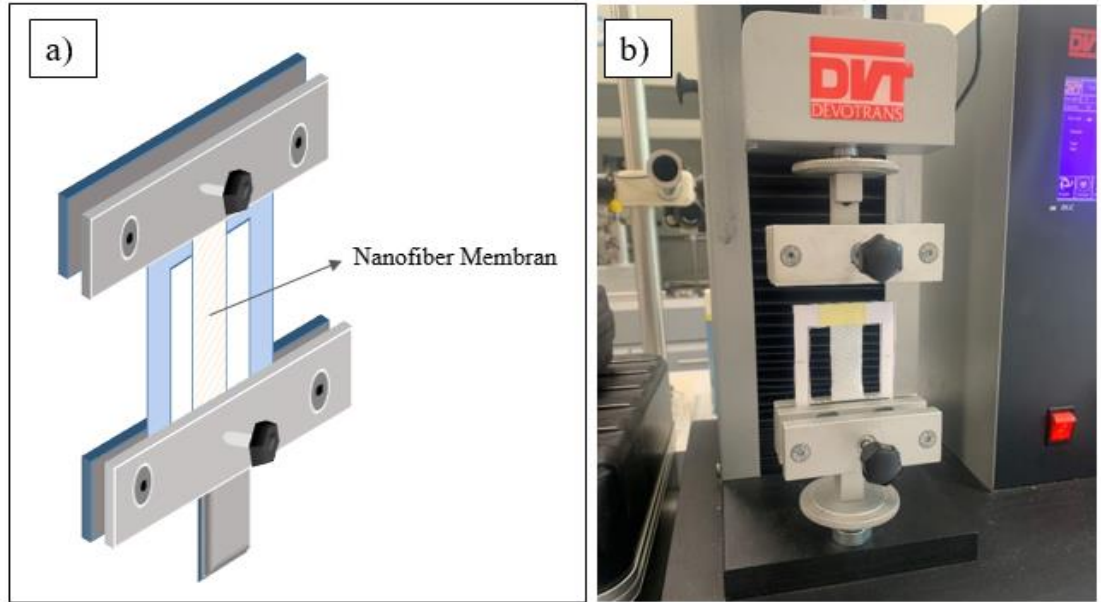
Nanolif membranların poroziteleri (ϵ), gravimetrik yöntemle kullanılarak ölçülmüştür. Numuneler 2 cm x 2cm boyutlarında kesilip daha sonra izopropil alkol (IPA) içerisine daldırılmıştır. Lifli numunelerin önce kuru ağırlıkları (m_d), IPA'ya daldırıldıktan sonra da ıslak ağırlıkları (m_w) hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür. Porozite değerleri eşitlik 3.1'deki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [20, 27] .

$$\epsilon = \frac{(m_w - m_d)/\rho_1}{((m_w - m_d)/\rho_1) + (m_d/\rho_2)} \quad (3.1)$$

ρ_1 ve ρ_2 , sırasıyla IPA ve polimerin ($\rho_{IPA}=0.785\text{g/cm}^3$ ve $\rho_{PSU}=1.24\text{ g/cm}^3$) yoğunluklarıdır.

3.4.5. Çekme Testi

Çekme testini gerçekleştirmek için Devotrans DVT BP D NN test cihazından yararlanılmıştır. Test gerçekleştirilirken makine fikstüründe kaymayı önlemek amacıyla, nanolifler 5cm x 2cm boyutlarında kesilip çerçeveye yerleştirilmiştir. **Şekil 3.4**'te de görülebileceği gibi hazırlanan çerçeveler cihazın çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Cihaz üzerinde gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra 5 mm/dk çekme hızında test gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: a) Çekme testi şematik görsel b) Çalışma gerçekleştirilen çekme testi cihazı.

Çekme testi değerlendirmesi yapılırken stres formülü için Maccaferri ve ark. önerdiği kütle tabanlı normalizasyon yaklaşımından yararlanılmıştır. Bu yaklaşım, stresi, polimer yoğunluğunun, uygulanan kuvvetin ve numune uzunluğunun kütlesine oranı olarak tanımlamaktadır [28].

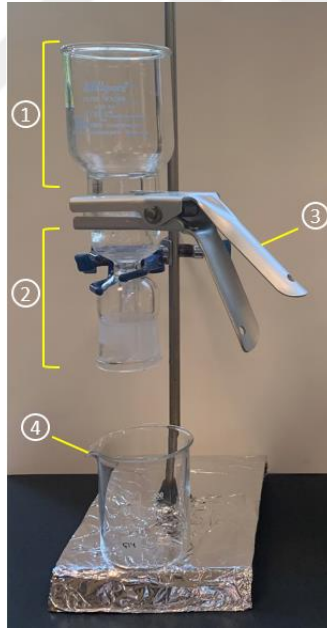
3.4.6. Lif Çapı Ölçümleri

Saf PSU ve M.SNP katkılı PSU nanofiber membranların ortalama lif çaplarını belirlemek için görüntü analiz yazılımı ImageJ programından yararlanıldı.

3.5. Filtrasyon Performanslarının İncelenmesi

Filtrasyon testlerinde, nanofiber membranların yağ/su ayırma kapasitesinin belirlenmesinde sudan daha hafif ve daha ağır olan farklı tür yağlarla (CCl_4 , ayçiçek, dizel, petrol eteri) hazırlanan yağ/su karışımları kullanılmıştır. 1:1 oranda hazırlanan yağ/su karışımları ile yapılan filtrasyon testlerinde membranın ayırma verimliliği, akı değerleri, döngüye dayanıklılık performansları incelenmiştir. Bu testlerin yürütülmesinde yerçekimi destekli ayırma yönteminden yararlanılmıştır. Üretilen membranlara uygulanan filtrasyon testlerinin her birine yer çekimi etkisiyle filtrasyon testi uygulanmış olup **Şekil 3.5'** de gösterilen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Membran numuneleri destekleyici aparatın üzerine yerleştirilerek filtre kabı ile filtrasyon başlığı bir kıskaç yardımıyla sabitlenmiştir. Ardından filtre kabına farklı yağlar ile hazırlanan yağ/su karışımları dökülerek yer çekimi etkisiyle ayırmanın gerçekleşmesi sağlanmıştır. Membran üzerinden ayrılan yağlar toplama kabında birikmiştir. Toplama kabında biriken yağın hacmi mezur yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 3.5: Membran filtrasyon aparatı (1-filtre kabı, 2-filtrasyon başlığı, 3-kıskaç, toplama kabı).

Yer çekimi etkisiyle gerçekleştirilen filtrasyon numunelerinin ayırma verimliliği (E) eşitlik (3.2)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. M_0 ve M_1 sırasıyla, ayırma işleminden önce ve sonraki yağ ağırlıklarını temsil etmektedir [29].

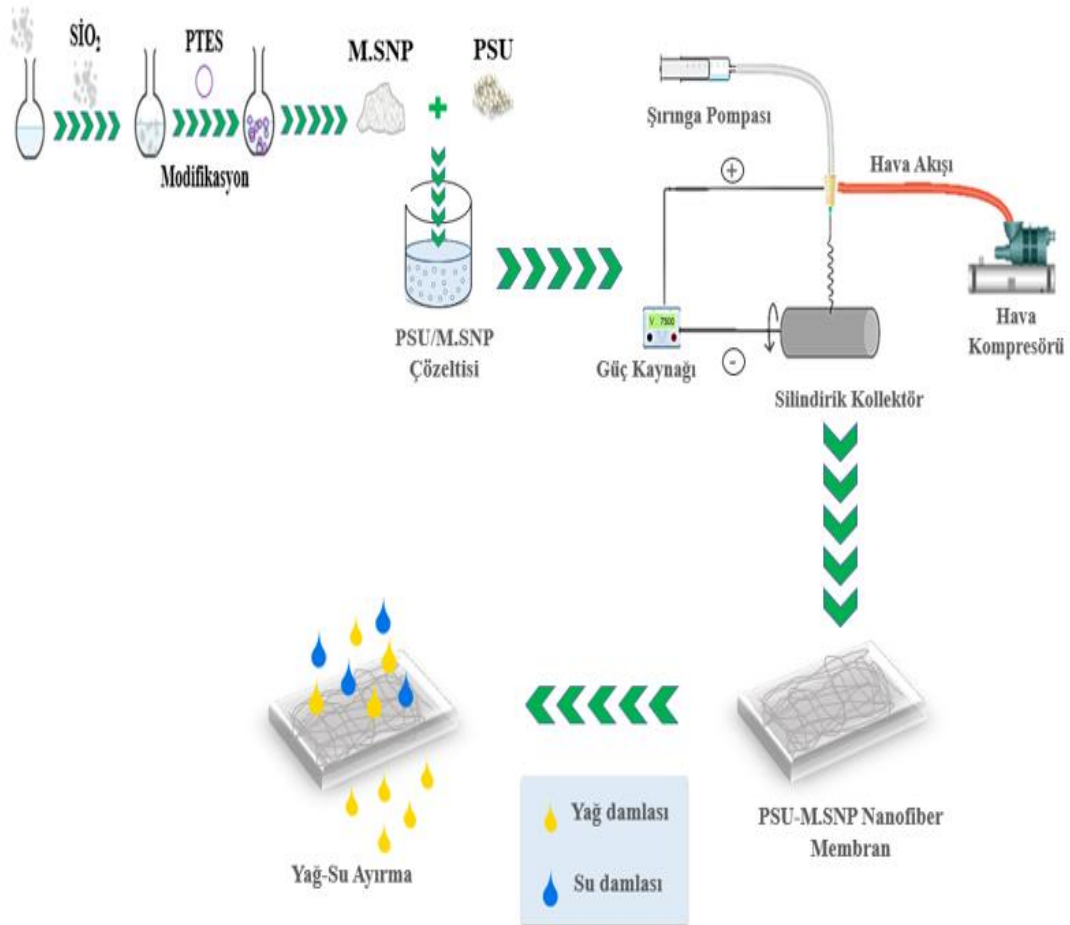
$$E = (M_1 / M_0) \times 100 \quad (3.2)$$

Nanofiber membran akı değerleri J ($L \cdot m^{-2} h^{-1}$) aşağıdaki eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki V (L) değeri filtrasyon testinde toplama kabında biriken yağın hacmini gösterirken, S (m^2) değeri membranın etkin filtrasyon alanını, T (h) ise ayırma zamanı temsil etmektedir [30].

$$J = (V / (S \times T)) \quad (3.3)$$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

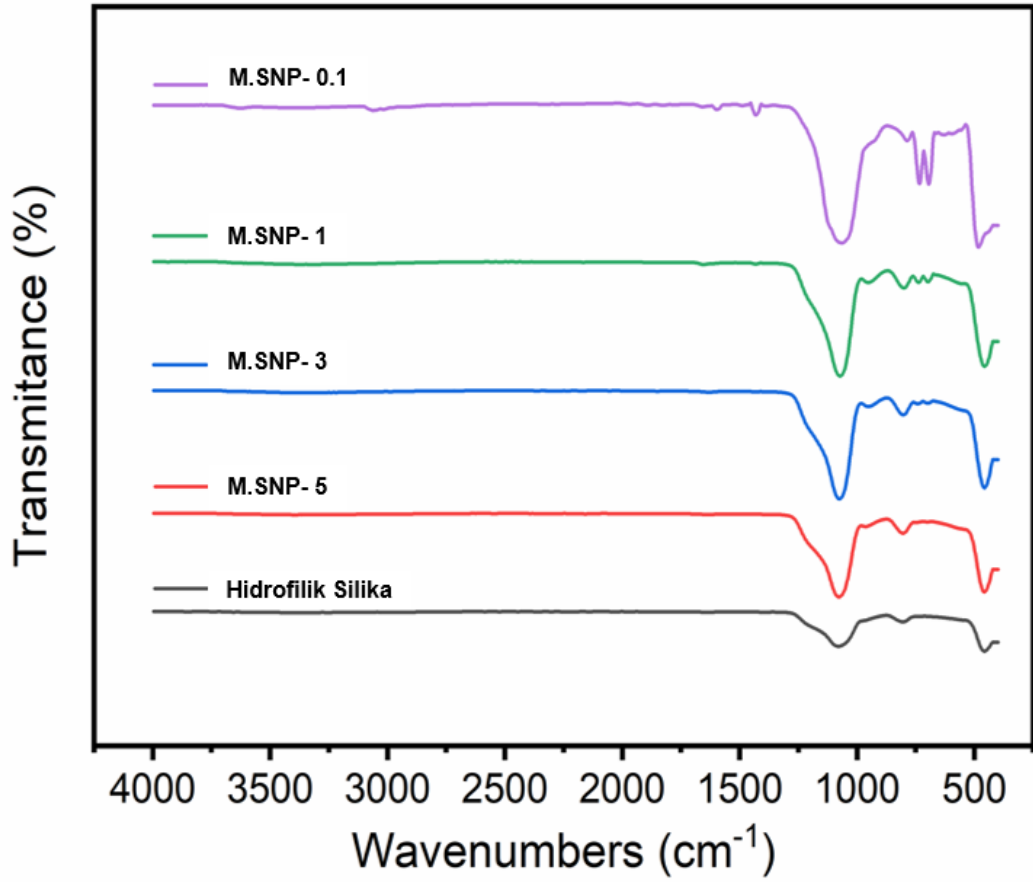
Tez çalışması kapsamında yağ-su ayırma uygulamalarında kullanılmak üzere mekanik ve kimyasal kararlılığı iyi , ayırma verimliliği yüksek süperhidrofobik nanofiber membran üretilmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.1). Membranın ana polimer malzemesi olarak mekanik ve kimyasal kararlılık özellikleri sebebiyle PSU tercih edilmiştir. PSU ile hazırlanacak olan çözeltilere, üretilecek olan membranların ıslanabilirlik özelliklerini geliştirmek amacıyla PTES ile modifiye edilmiş silika nanoparçacık katkısı eklenmiştir. Hazırlanan nihai çözeltiler ile EBS yöntemi kullanılarak nanofiber membran üretimi sağlanmıştır. Üretilen nanofiber membranların yağ-su ayırma performansları yağ akısı ve ayırma verimliliği parametreleri ile değerlendirmiştir.



Şekil 4.1: M.SNP/PSU Nanofiber membran EBS ile üretim illüstrasyonu

4.1. Optimum SiO₂/PTES Miktarının Belirlenmesi

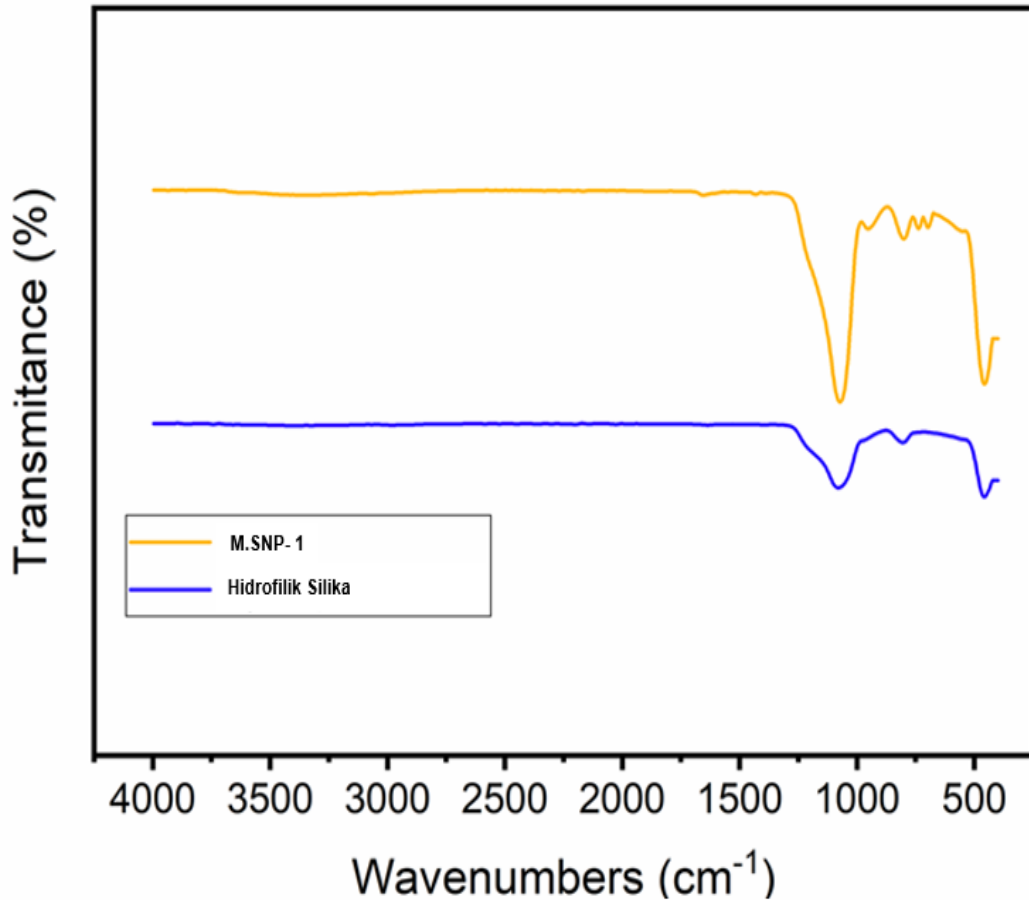
Yapılan çalışmada hidrofilik silika yüzeylerinin PTES ile modifikasyon sonrasında, kimyasal yapıdaki değişimlerin analizi, reaksiyon verimliliğinin değerlendirilmesi ve moleküllerin karakteristik fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin, M.SNP' lerin, FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: M.SNP'lerin FTIR analizleri.

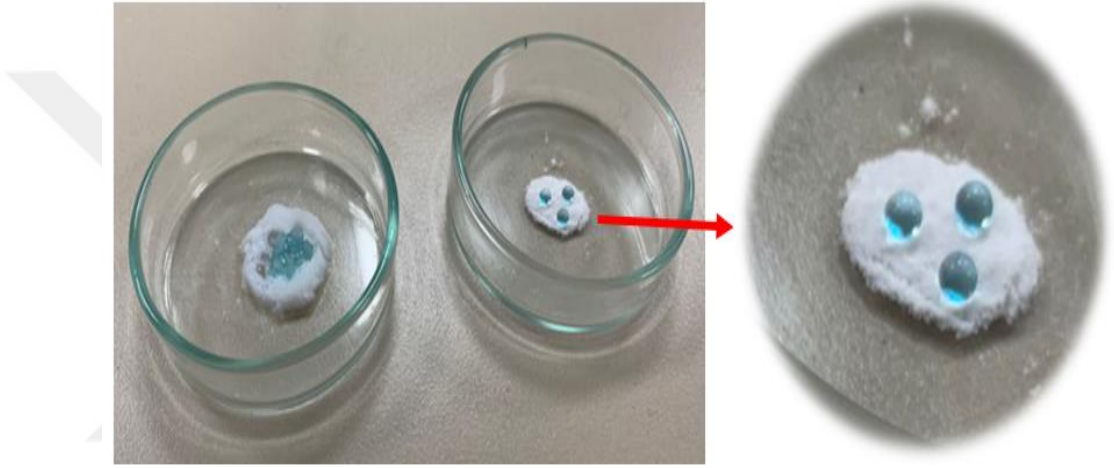
Farklı oranlarda hidrofilik silikaya sahip reaksiyon sonucu ürünlerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde 3200-3600 cm⁻¹ aralığındaki geniş OH bandı, silika yüzeyindeki silanol (-Si-OH) gruplarını temsil etmektedir [31,32]. Bu banttaki genişliğin PTES gruplarının modifikasyon sırasında reaksiyona girmesiyle birlikte giderek azalması beklenmektedir. Bu bölgedeki OH bandı, silanol gruplarının azalmasına bağlı olarak M.SNP-5'den M.SNP-0.1'e doğru giderek küçülmektedir. Deney gruplarındaki silika miktarının azalmasıyla birlikte, yüzeydeki toplam -Si-OH

grubu sayısı azalır ve PTES'in reaksiyona girebileceği bağlanma noktaları sınırlanır. Bu durumda M.SNP-0.1' deki düşük silika oranı nedeniyle Şekil 4.2'de M.SNP-0.1'e ait olan 3060 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} 'de gördüğümüz iki pik, silika oranı nedeniyle bağlanamayan PTES moleküllerinin kendi aralarındaki etkileşimlerinden kaynaklandığı ve bir kısmının serbest kalarak yan etkileşimlere girdiği sonucuna varılabilir [33]. $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen C-H gerilme titreşimleri, PTES'in etoksi gruplarından kaynaklanır [17]. Bu bantların yoğunluğu, PTES'in bağlanma oranını göstermektedir. M.SNP-3'e ait piklere bakıldığında M.SNP-1'e kıyasla daha zayıf pikler olduğu görülmektedir. M.SNP-1'e ait FTIR görüntüsü Şekil 4.3' de açıkça görülmektedir. Burada fenil gruplarındaki C-H bağlarının gerilmesi 2997 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C=C bağlarının düzlem içi gerilmesi 1595 cm^{-1} 'de görülmüştür. Fenil gruplarındaki C=C gerilmesi ve düzlem içi C-H deformasyonu $1430,44\text{ cm}^{-1}$ 'de bir arada ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.3: M.SNP-1 ve hidrofilik silika FTIR analizi.

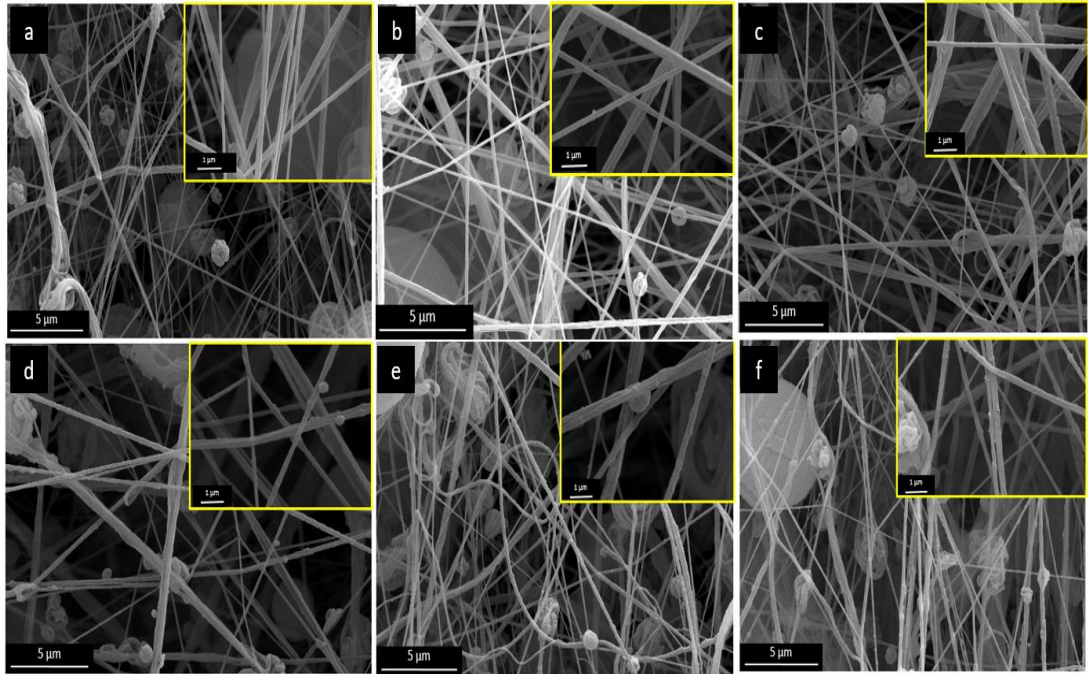
Fenil grubunun silisyum atomuna bağı olduğu Si-C gerilmesi $737,30\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. $1071,34\text{ cm}^{-1}$, $799,59\text{ cm}^{-1}$, $456,25\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerde sırasıyla silikanın Si-O-Si asimetrik, simetrik ve bükülme titreşimleri gözlemlenmiştir. 951.20 cm^{-1} 'deki bant, Si-OH gruplarının Si-O düzlem içi gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1653 cm^{-1} 'deki bant ise adsorbe olmuş su moleküllerinin deformasyon titreşimini göstermektedir [34, 35]. Bu sonuçlar doğrultusunda modifikasyon işlemi için optimum sonucu veren numunenin M.SNP-1 olduğuna karar verilmiştir. M.SNP-1'e ait modifikasyon öncesi ve sonrası görsel Şekil 4.4' de görülmektedir.



Şekil 4.4: M.SNP-1'e ait reaksiyon öncesi & sonrası görüntü.

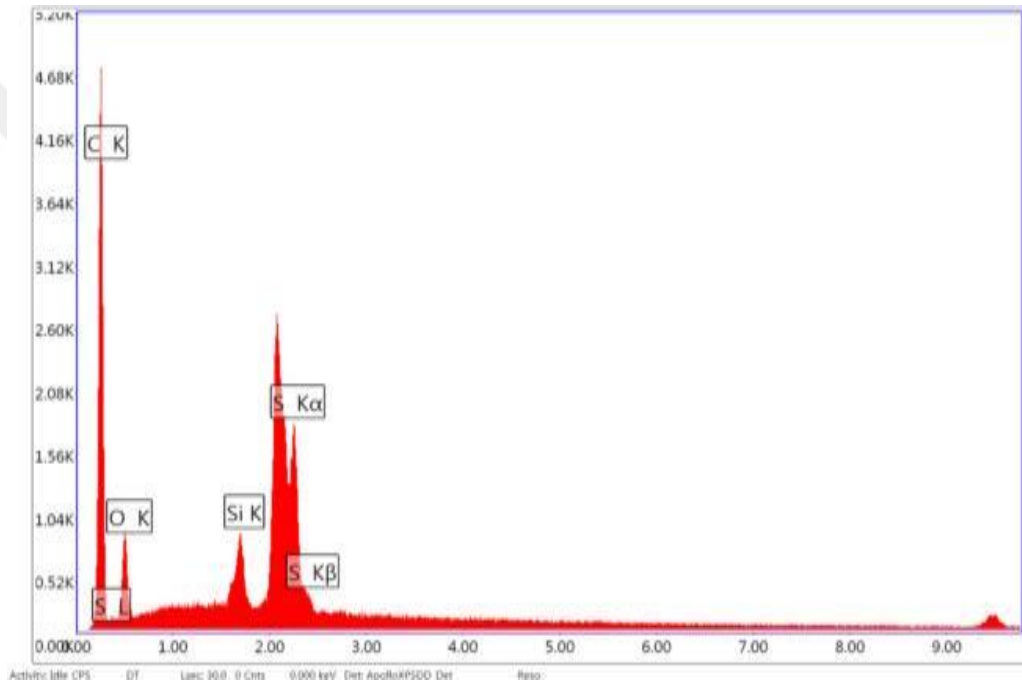
4.2. Yüzey Morfolojilerinin İncelenmesi

Sırasıyla ağırlıkça %1 , %3 , %5 , %7 ve %10 M.SNP-1 katkı oranına sahip M.SNP-1/PSU nanofiber membranların yüzey morfolojileri **Şekil 4.5'** de de görülebilen SEM görüntüleri üzerinden incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki nanofiber membranların yüzey morfolojilerinin birbirinden son derece farklı olduğu görüldü. %1,0 ağırlıkça düşük M.SNP-1 konsantrasyonuna sahip nanofiberlerin yüzeyinde M.SNP'ler nadiren görülürken ağırlıkça %3,0 M.SNP-1 içeren nanofiber membranlarda M.SNP-1'lere daha sık rastlanmıştır. M.SNP içeriği %5,0 ağırlık oranına ulaştığında, membran yüzeyinde büyük miktarda M.SNP içeren mikroküreler oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durumda, M.SNP-1 parçacıklarının PSU nanofiberlerle güçlü bir şekilde bütünleştiği ve yüzeyin belirgin bir pürüzlülük kazandığı görülmüştür. Ayrıca, M.SNP-1 parçacıklarının PSU nanofiberlerin içine tamamen gömüldüğü ve nanofiber yüzeyinde çok sayıda çıkıntının oluştuğu tespit edilmiştir. %7,0 oranına ulaştığımızda liflerin düzgün gerilmediği gözlemlenmiştir. M.SNP-1 parçacıklarının konsantrasyonu %10 ağırlık oranına çıkarıldığında fazla sayıda bead olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5: EBS ile üretilmiş PSU nanoliflerin SEM görüntüleri; (a) M.SNP-1/PSU-%0 (b) M.SNP-1/PSU-%1 (c) M.SNP-1/PSU-%3, (d) M.SNP-1/PSU-%5, (e) M.SNP-1/PSU-%7 (f) M.SNP-1/PSU-%10.

M.SNP-1/PSU-%5 membranı üzerindeki elementlerin dağılımını ve içeriklerini belirlemek amacıyla elementel haritalama analizi yapılmıştır. **Tablo 4.1'** de görüldüğü üzere, M.SNP-1/PSU-%5 nanolifli membranlarının element bileşimi ve oranları sırasıyla C (82,4), S (6,41), Si (0,93) ve O (10,26) olarak belirlenmiştir. Elektro-üflemlili eğirme yöntemiyle üretilen PSU nanofiberlerine M.SNP-1 nanoparçacıkları eklendiğinde, O elementi değerinin artış gösterdiği ve Si elementinin varlığı elementel haritalama sonuçlarıyla görülmüştür (**Şekil 4.6**). Bu bulgular, M.SNP-1 nanoparçacıklarının PSU nanofiberleri üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır.

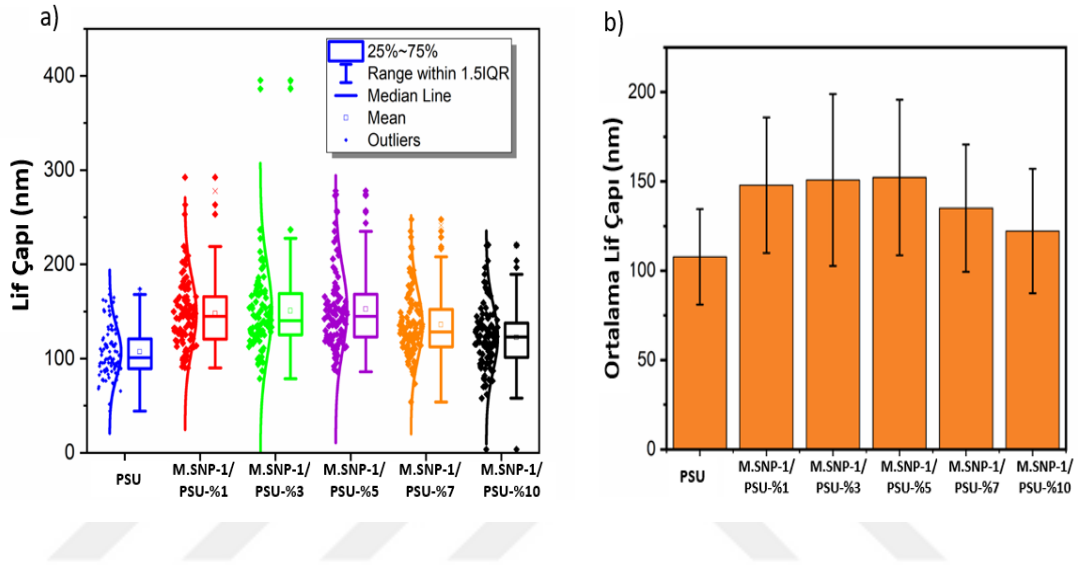


Şekil 4.6: M.SNP-1/PSU-%5 Nanofiber membranın elementel kompozisyonu.

Tablo 4.1: Membranların yüzde atomik değerleri.

Numune	Atomik Yüzde (%)			
	C	O	S	Si
M.SNP-1/PSU -%0	86,05	7,12	6,83	-
M.SNP-1/PSU -%5	82,4	10,26	6,41	0,93

SEM görüntüleri üzerinden Image J programı ile liflerin çapları 100 farklı noktadan ölçülmüştür. **Şekil 4.7'** de yer alan grafikte, farklı ağırlık yüzdellerinde silika ilavesine sahip M.SNP-1/PSU çözeltilerinden üretilen liflerin çap dağılımları ve ortalama lif çapları yer almaktadır. Elektro-üflenmiş liflerin morfolojisinin nano-silika ilavesi ile birlikte önemli ölçüde değiştiği ve tüm gruplarda ölçülen lif çaplarının geniş bir dağılım sergilemekte olduğu açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.7: a) Membranların lif çapı dağılımı grafiği, b) Ortalama lif çapı grafiği.

Şekil 4.7.b ve **Tablo 4.2'** de yer alan ortalama lif çaplarına bakıldığında M.SNP-1 oranı %0 iken $107,2 \pm 20$ nm olan ortalama lif çapı bu oran %1 e ulaştığında $147,8 \pm 38$ nm değerine ulaştığı görülmüştür. M.SNP-1 miktarı %3 e çıktığında ortalama lif çapı $150,7 \pm 48$ nm, %5 iken $152,1 \pm 43$ nm'e kadar düzenli bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum artan silika oranı ile birlikte elektro üfleme sürecinde lif oluşum sürecinde silika nanopartiküllerinin çözeltinin fiziksel ve elektriksel özelliklerine etkimesi sonucu olduğu söylenebilir. Fakat bu oran %7 ve %10 olduğunda ortalama lif çaplarında sırasıyla $134,9 \pm 35$ nm, $122,1 \pm 35$ nm olacak şekilde düşüş gözlemlenmiştir. %5 M.SNP-1 oranına sahip liflerin en yüksek ortalama lif çapını verdiği görülmüş ve optimum parametre olarak seçilmiştir.

Tablo 4.2: Ortalama lif çapı ölçümleri.

Membran	Ortalama Lif Çapı (nm)	Porozite (%)
M.SNP-1/PSU-%0	107,2 ±20	88,03
M.SNP-1/PSU-%1	147,8±38	82,025
M.SNP-1/PSU-%3	150,7 ±48	86,30
M.SNP-1/PSU-%5	152,1 ±43	87,90
M.SNP-1/PSU-%7	134,9±35	85,90
M.SNP-1/PSU-%10	122,1±35	86,43

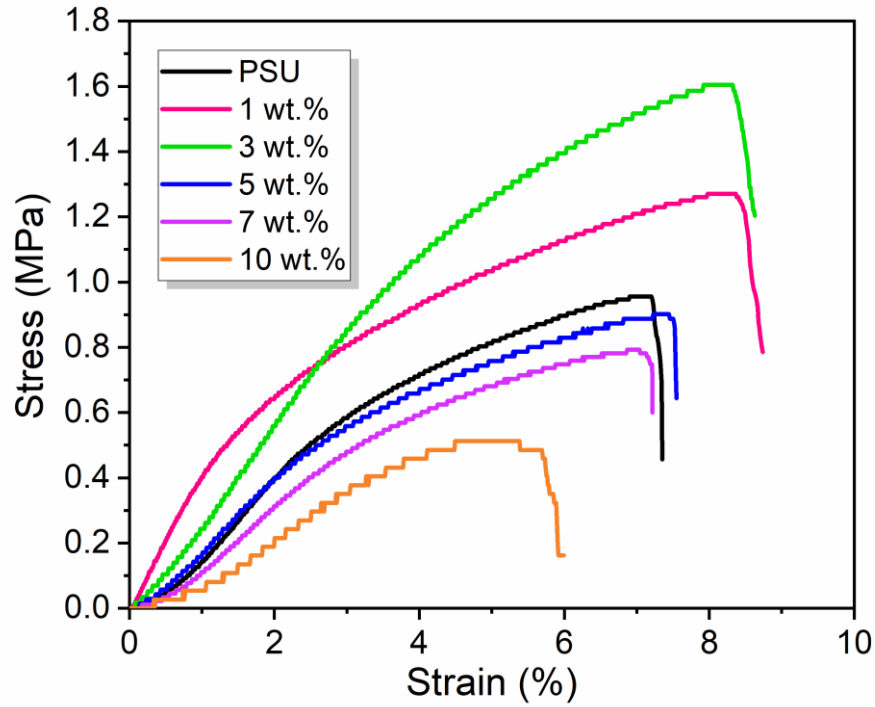
Tablo 4.2' de yer alan porozite değerlerinde homojen bir artış veya azalış görülmemektedir. Bu çalışmada ise M.SNP-1 oranı %0'dan %1'e çıkarıldığında gözeneklilik önemli ölçüde azalmıştır. M.SNP-1 oranı %3 ve üzerine çıkarıldığında gözeneklilikte yeniden bir artış görülmektedir. %7 ve %10 M.SNP-1 oranına sahip membranlarda gözlenen porozitelerdeki azalma ise, silika nanoparçacıklarının yüzey dağılımındaki düzensizliklerden kaynaklanıyor olabilir.

Obaid ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PVDF/SiO₂ elektro eğirme yöntemiyle nanofiber membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar, farklı oranlarda (%0, %0.5, %1, %2 ve %5) SiO₂ nanoparçacıkları eklenerek bu nanoparçacıkların membranın su akışı ve tuz reddi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada silika konsantrasyonu %0'dan %2 'ye arttığı durumda porozite değerlerinde düşüş yaşanırken %2'nin üzerine çıktığı durumlarda artış göstermiştir.%5'lik orana ulaştığında ise %0 'da elde edilen değer yalnızca %3'ü kadar artış göstermiştir [36].

Obaid ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, düşük nanosilika konsantrasyonlu numunelerde nanolif yüzeyindeki nanosilikaların gözenekleri tıkamasıyla ilişkilendirilmiştir. Yüksek nanosilika konsantrasyonlardaki artışın ise yüzeyde birikime yol açarak hem yüzey pürüzlülüğünü artırdığı hem de nanolifler arasında yeni gözenekler oluşturduğu sonucu ile ilişkilendirmişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen porozite değerleri ile yapılan literatür çalışmasının sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

4.3. Nanofiber Membranların Islanabilirlik ve Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

Çekme testleri aynı membranın farklı noktalarından alınan ölçümler ile her bir numune için 3 kez tekrar edilmiştir. Tekrarlı testler sonucunda alınan sonuçlar kullanılarak **Şekil.4.8'** de yer alan grafik oluşturulmuştur. Grafik incelendiğinde %1 ve %3 M.SNP-1 katkı oranına sahip nanolif membranların çekme dayanımında artış olduğu, katkısız PSU nanolif membrandan daha yüksek mukavemete sahip olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın %7 ve %10 M.SNP-1 katkı oranına sahip nanolif membranlarda gerinim değerinde azalma ve mekanik mukavemette düşüş gözlemlenmiştir. M.SNP-1 katkı oranının artışıyla birlikte malzenin daha kırılgan hale geldiği ve esnekliğinde önemli bir azalma meydana geldiği gözlemlenmektedir. Burada yüksek silika oranlarında elektro üfleme işlemi sırasında düzensiz lif kalınlığı oluşumu veya nanoparçacıkların kümelenmesi ile parçacıklar arası yığılma olması dolayısıyla stresin yoğunlaştığı bölgelerin oluşumuna sebep olduğu söylenebilir.



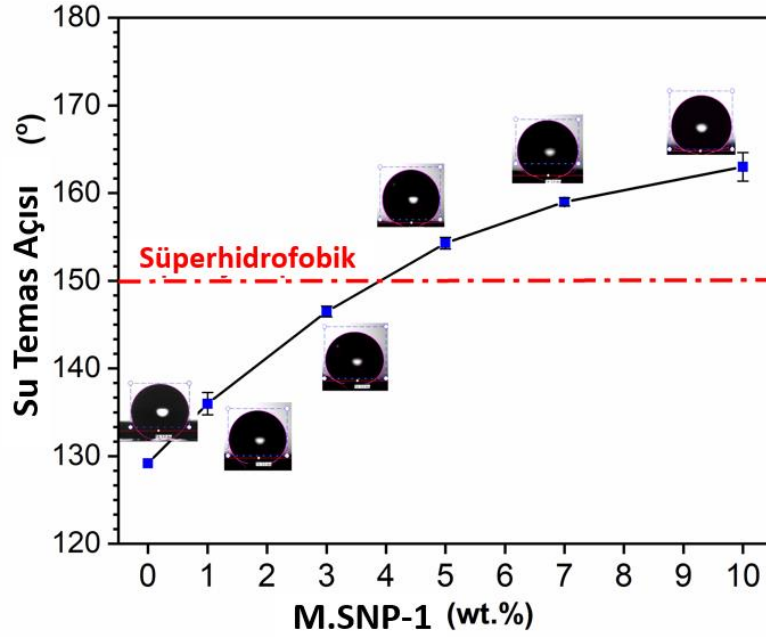
Şekil 4.8: Çekme Testi Grafiği.

%5 M.SNP-1 katkı oranına sahip nanolif membran numunesini incelediğimizde saf PSU ve %1,3 katkı oranına sahip membranlara kıyasla mekanik mukavemetini arttırdığı ancak %3 kadar yüksek mukavemete ulaşamadığı görülmektedir. %7 katkı oranına sahip membranlarda gözlemlenen kırılmalığa kıyasla daha esnek bir yapı sergilediği görülmektedir. Sonuç olarak %5 M.SNP-1 katkı oranına sahip nanolif membranlar için mukavemet ve uzama özellikleri açısından dengeli bir sonuç verdiği, hem dayanımı artırıp hem de kabul edilebilir oranda esneklik sağlayarak, daha yüksek katkıda yaşanan olumsuz etkilerin oluşmadığı, mekanik performans ve homojenlik açısından tatmin edici sonuç olarak değerlendirilmiştir.

Liang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, PTFE nanofiber membranlara silika nanoparçacıkları ekleyerek süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyebilen membranlar üretmişlerdir. Mekanik test sonuçları, hidrofobik silika katkı oranı ağırlıkça %0'dan %4,6 arttıkça kademeli olarak iyileştiği ve ağırlıkça %4,6 SiO₂ içeren membranların tüm örnekler arasında en yüksek çekme mukavemetine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, SiO₂ yüklemesi %4,6'dan %7,3'e çıkarıldığında, mekanik mukavemette %30'dan fazla keskin bir şekilde azalma görülmüştür. Aynı zamanda, kırılma uzamasının SiO₂ içeriğinin %0'dan %10 ağırlıkça artmasıyla daha da azaldığı gözlemlenmiştir [37].

Li ve ark yaptığı bir başka çalışmada ise ,PVDF/ SiO₂ nanofiber membranlarda silika nanoparçacıklarının yüzey pürüzlülüğünü artırarak çekme dayanımını yükselttiğini, ancak kopma noktasındaki uzamayı düşürdüğünü ve malzemeyi daha kırılmal hale getirdiğini raporlamışlardır. Bu durum, silika nanoparçacıklarının matris içinde sert bir faz oluşturması ve polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırlamasıyla açıklanmıştır [38].

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarda, PSU matrisine M.SNP-1 nanoparçacıkları eklendiğinde literatürdeki çalışmalar ile benzer bir eğilim gösterdiği gözlemlenmiştir. Düşük M.SNP-1 konsantrasyonlarında (%1, %3) çekme dayanımında artış gözlemlenirken, yüksek silika oranlarında (%7 ve %10) malzeme daha kırılmal hale gelmiş ve kopma uzamasında belirgin bir düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.9: Su Temas Açısı Grafiği.

M.SNP-1 ağırlıkça katkı oranının, membran yüzeyinin su temas açısı üzerindeki etkisi **Şekil 4.9**'da gösterilmiştir. Temas açısı değerleri, yüzeyin hidrofobik karakterini anlamak için incelenmiştir. Bu bağlamda, su temas açısının 150° ve üzerinde olduğu durumlar süperhidrofobik kabul edildiğinden grafikte bu sınır kırmızı kesikli bir çizgi ile gösterilmiştir. M.SNP-1 katkılı membranların su temas açısı (WCA) değerleri standart sapmaları ile birlikte **Tablo 4.3**' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde saf PSU nanofiber membranın WCA değeri $129,2 \pm 0^\circ$ ölçülürken M.SNP-1 katkı oranı %5 ulaştığında $154,3 \pm 0,6^\circ$, %7 iken $159,0 \pm 0,4^\circ$ ve %10 ulaştığında ise $163,0 \pm 1,6^\circ$ ile süperhidrofobik yapı elde edildiği görülmektedir.

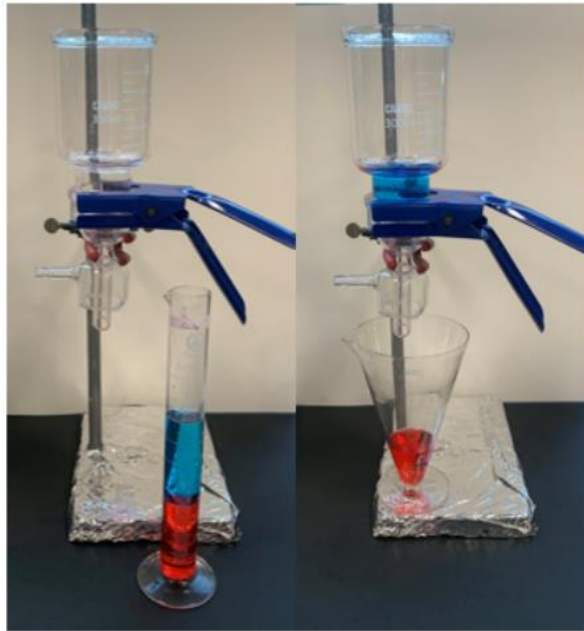
Tablo 4.3: M.SNP-1 katkılı membranların WCA değerleri.

Membranlar	WCA(°)
M.SNP-1/PSU-%0	$129,2 \pm 0$
M.SNP-1/PSU -%1	$135,9 \pm 1,3$
M.SNP-1/PSU -%3	$146,5 \pm 0,6$
M.SNP-1/PSU -%5	$154,3 \pm 0,6$
M.SNP-1/PSU -%7	$159,0 \pm 0,4$
M.SNP-1/PSU -%10	$163,0 \pm 1,6$

Dong Z. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, kompozit PVDF-SiO₂ nanofiber membranların yüzeyi, fluoroalkilsilan ile modifiye edilerek süperhidrofobik özellik kazandırılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, çözeltilerdeki SiO₂ içeriği %0'dan %8'e artırıldığında, modifiye edilmiş nanofiber membranların su temas açısı 130,4° iken 160,5°'ye ulaşmıştır [39]. Bu tez çalışması kapsamında yapılan feniltrietoksisilan ile modifiye edilmiş silika katkılı nanofiber membranların ise katkı oranı %7 iken 159±0,4° iken bu oran %10'a çıkarıldığında 163,0 ± 1,6° elde edilmiştir.

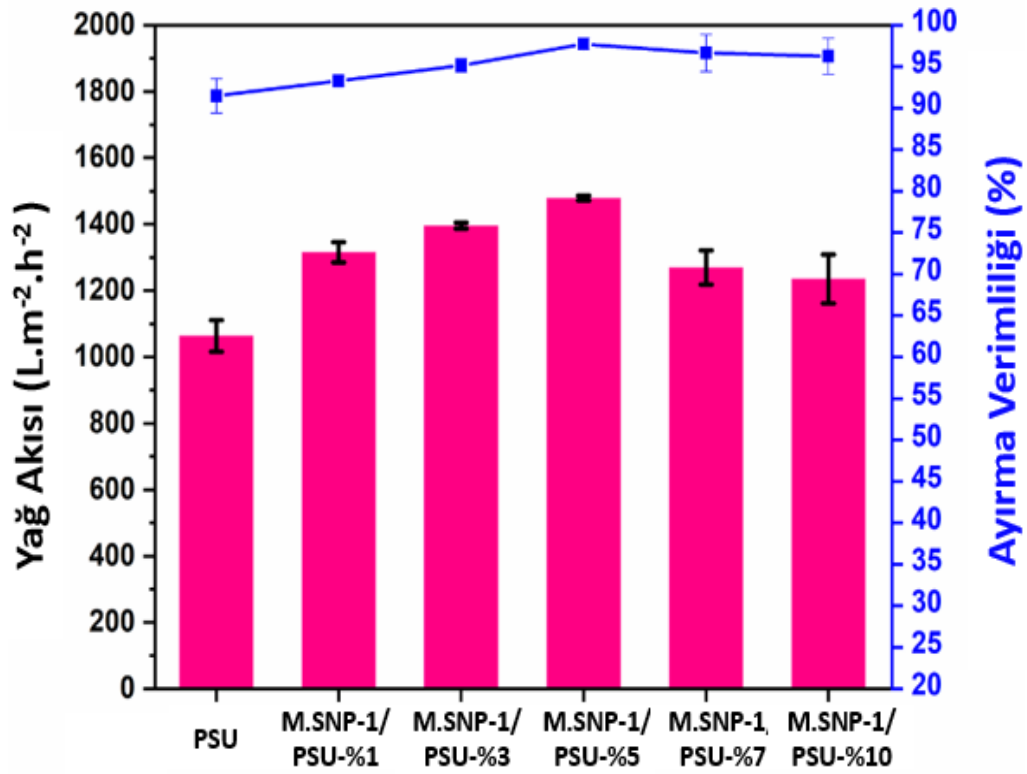
4.4. Nanofiber Membranların Filtrasyon Performanslarının İncelenmesi

Öncesinde yapılan diğer analizlerde M.SNP-1/PSU-%5'in en iyi seçenek olarak görülmüş olsa da akı ve ayırma verimliliği testleri üretilen tüm membranlar için gerçekleştirilmiştir. M.SNP-1/PSU-%5 membran ayırma performansına ait görsel **Şekil 4.10'** da yer almaktadır. Gerçekleştirilen testlerin her birinde metilen mavisi ile boyanan su üstte kalırken kırmızı renge boyanan yağların membran üzerinden geçerek toplanma kabında biriktiği gözlemlenmiş olup ayırma işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



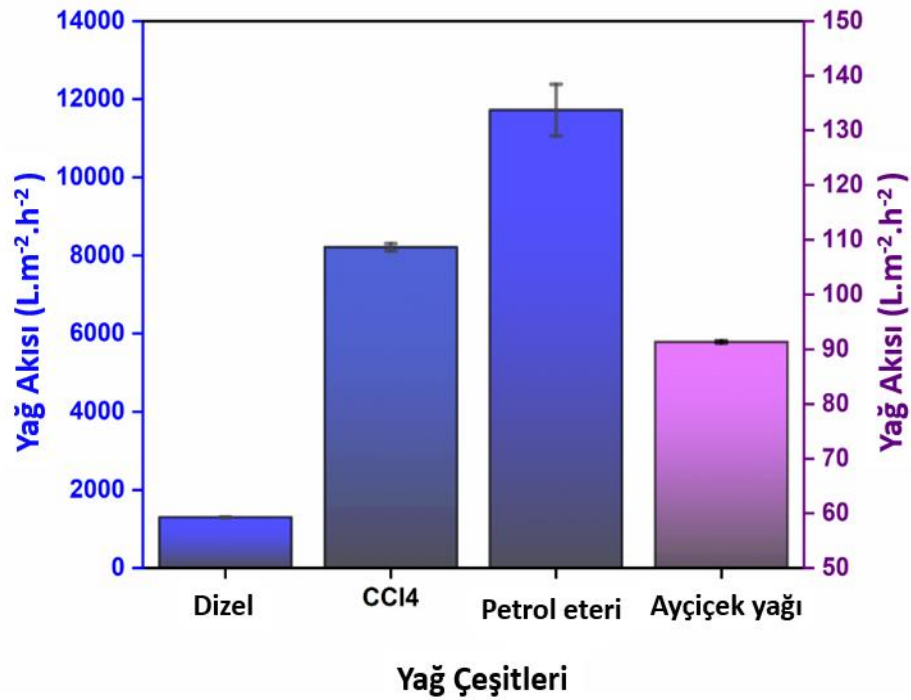
Şekil 4.10: M.SNP-1/PSU-%5 Filtrasyon öncesi ve sonrası görüntü.

Şekil 4.11’ de yer alan grafikte farklı oranlarında M.SNP-1 katkıları ile hazırlanan PSU nanofiber membranlara dizel ile yapılan yağ-su ayırma testi, yağ akısı ve ayırma verimliliği sonuçları gösterilmektedir. Sonuçlar, saf PSU nanofiber membran yağ akısı değerinin $1063 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ ve ayırma verimliliği değerinin ise $\% 91,48 \pm 2,1$ olduğunu göstermektedir. Ağırlıkça $\% 1, 3, 5, 7, 10$ M.SNP-1 katkı oranına sahip PSU membranlarda en yüksek akı ve ayırma verimliliği değerleri sırasıyla $1478,6 \pm 7,46 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$, $\%97,75 \pm 0,67$ ile M.SNP-1/PSU-%5 nanofiber membran olduğu görülmüştür. Nanofiber membran yapısındaki M.SNP-1 katkı oranının artmasıyla yağ akısı ve ayırma verimliliğinde ağırlıkça $\%5$ katkı oranına kadar önemli ölçüde artış yaşandığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple diğer çalışmalarda M.SNP-1/PSU-%5 ile devam edilmiştir.



Şekil 4.11:M.SNP-1/PSU membranların ayırma verimliliği ve yağ akısı.

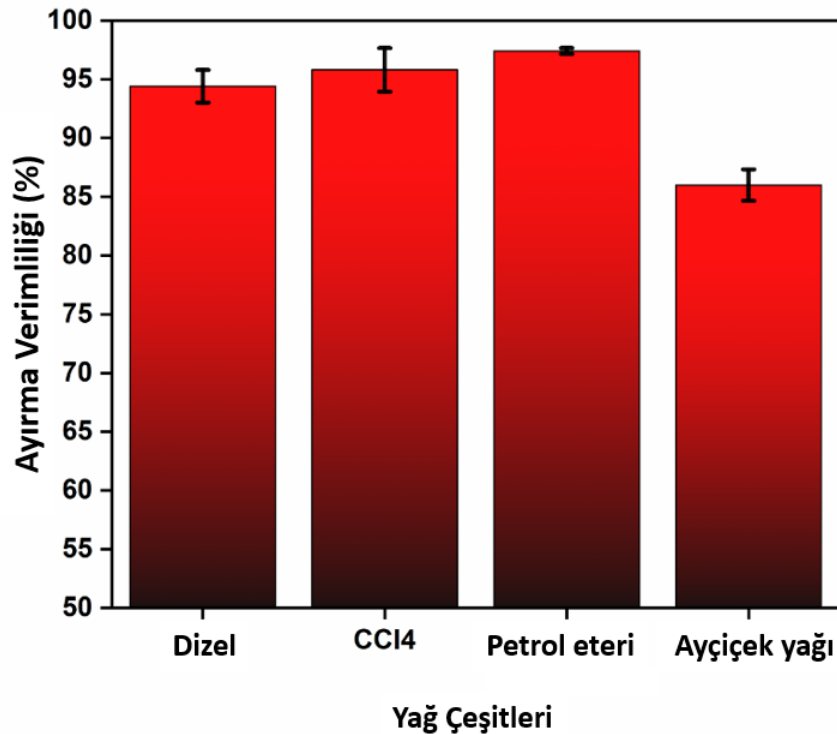
Şekil 4.12' de yer alan grafikte M.SNP-1/PSU-%5 nanolif membrana ait düşük ve yüksek viskoziteli yağlar ile akı testi sonuçları yer almaktadır. Grafiğin sol tarafında gösterilen akı değerleri dizel, CCl₄ ve petrol eterine ait değerleri gösterirken, mor renkli gösterge ayçiçek yağı akı değeri göstergesini temsil etmektedir. Deneyler her bir farklı yağ için 3 kez tekrar edilmiştir. M.SNP-1/PSU-%5 nanolif membranın akı sonuçları petrol eteri için $11722,48 \pm 660,87 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ iken, CCl₄ ve Diesel için bu değerlerin sırasıyla $8211,4 \pm 92,93 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ ve $1478,62 \pm 5,27 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra yüksek viskoziteye sahip ayçiçek yağında ise akı sonucu $91,3 \pm 0,23 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ bulunmuştur.



Şekil 4.12: M.SNP-1/PSU-%5'in farklı yağ-su karışımları ile yağ akısı.

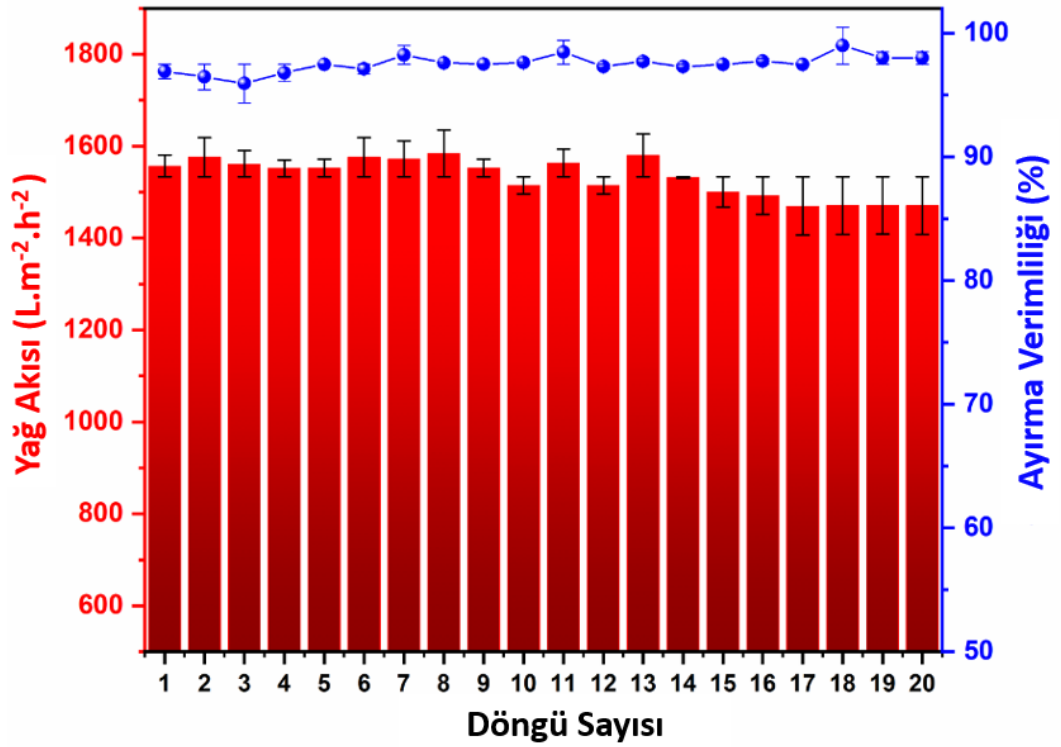
Qing ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, elektro üfleme yöntemi ile yağ/su ayrımı için etkili bir PTFE@PVA hibrit bir nanolifli membran geliştirilmiştir. Hazırlanan membran, 155.0° su temas açısı ve 5.1° kayma açısı ile süperhidrofobik özellik göstermiştir. Membran, yerçekimi ile çalışan yağ/su ayırma işleminde $1215 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ yağ akısı performansı sağlamıştır [10]. Bu çalışmada ise düşük viskoziteli yağ ile yapılan testte $1478,62 \pm 5,27 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ ile daha iyi yağ akısı performansı elde edilmiştir.

Şekil 4.13' de yer alan grafikte M.SNP-1/PSU-%5 nanolif membranlara ait dizel, CCl₄, petrol eteri ve ayçiçek yağı olmak üzere dört farklı yağ türünde yerçekimi etkisiyle ayırma işlemi sonrasında elde edilen M.SNP-1/PSU-%5 membranına ait ayırma verimliliği değerleri yer almaktadır. En yüksek ayırma verimliliği % 97,41± 0,255 ile düşük viskoziteli ve hafif moleküler ağırlıklı petrol eteri olmuştur. CCl₄ ile yapılan testler sonucu ayırma verimliliğinin %95,8 ± 1,85 olduğu görülmektedir. Dizel için ayırma verimliliği %94,4 ± 1,39 olup, membranın ayırma performansı yüksek seviyede korunmaktadır. Dizelin hafif hidrokarbon yapısı nedeniyle membranın yağ-su ayırımında başarılı olduğu söylenebilir. Ayçiçek yağı için ayırma verimliliği diğer yağlara kıyasla daha düşük, %85,1± 1,33 seviyelerinde kalmıştır. Bu durum, ayçiçek yağının daha yüksek viskoziteye sahip olması ve moleküler ağırlığının diğer yağlara göre daha yüksek olmasına bağlanabilir. Ayrıca, ayçiçek yağının membran yüzeyinde birikerek tıkanmaya sebep olma olasılığı, performans düşüşünde etkili olabilir. M.SNP-1/PSU-%5 membran, farklı yağ türlerinde de yüksek ayırma verimliliği gösterdiği sonucuna varılabilir. Özellikle hafif ve düşük viskoziteli yağlarda performansın %94'ün üzerinde sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.13: M.SNP-1/PSU-%5 'in farklı yağ-su karışımları ile ayırma verimliliği.

Nanofiber membranların tekrarlı kullanımlardaki ayırma performansını değerlendirmek amacıyla M.SNP-1/PSU-%5 membran 20 döngüden oluşan yağ/su tekrarlı testine tabi tutulmuştur. **Şekil 4.14** 'de yirmi döngü boyunca dizel/su ayırma testinden elde edilen yağ akısı ve ayırma verimliliği değerleri görülmektedir. Tüm döngüler boyunca ayırma verimliliği %96,6 seviyelerinde sabit kalmıştır. Yüzey modifikasyonu öncesinde saf PSU nanofiber membran $1478,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ yağ akısı performansı sergilerken, bu değer 20 döngü sonunda ortalama $1470,9$ ile $1584,27 \text{ L.m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ seviyelerinde olduğu görülmüştür. Bu durum M.SNP-1/PSU-%5 nanofiber membranların yüksek tekrar kullanılabilirlik performansına sahip olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.14: M.SNP-1/PSU-%5 'in dizel ile döngü testi.

5. SONUÇLAR

- Bu tez çalışmasında, hidrofilik silikalar PTES ile modifiye edilip EBS yöntemiyle üretilen PSU nanolif membranlara katkı olarak kullanılması ile süperhidrofobik nanofiber membranların üretilip yağ-su ayırma uygulamalarında kullanılabilirliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.
- PTES ile hidrofilik silikaların modifikasyon işlemi için sol-gel yöntemi kullanılmıştır.
- Optimum SiO_2/PTES oranı oluşturma çalışmaları için sabit miktarda PTES kullanılmış, optimum deney koşulları 40°C , 24 saat olarak belirlenmiş olup her deneyde bu değerler sabit tutulmuştur.
- Hidrofilik silikaların PTES ile modifikasyonu FTIR analizlerinde tespit edilen ; 1595 cm^{-1} , $1430,44\text{ cm}^{-1}$, $737,30\text{ cm}^{-1}$, $1071,34\text{ cm}^{-1}$, $799,59\text{ cm}^{-1}$, $456,25\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan piklerin varlığı ile kanıtlanmıştır. Bu sayede optimum SiO_2/PTES oranı M.SNP-1'e ait olan 1/0,6 seçilmiştir.
- Modifiye silikalı PSU nanofiber membranların EBS ile üretiminde grubumuzun daha önceki yayınlanmış çalışmalarından faydalanmış, 3bar, 7,5 kv, 9ml/hr koşullar ile ağırlıkça %1, 3, 5, 7, 10 M.SNP-1 katkı oranına sahip nanofiber membran üretimleri gerçekleştirilmiştir.
- Üretim sonucunda elde edilen M.SNP/PSU nanofiber membranlara SEM-EDX analizleri yapılmış olup buradan elde edilen veriler ile modifiye silikaların yapıya katıldığı görülmüştür.
- Sırasıyla ağırlıkça (%0,1,3,5,7,10) M.SNP-1 katkılı nanoliflerin lif çapları $107,2 \pm 20\text{nm}$, $147,8 \pm 38\text{nm}$, $150,7 \pm 48\text{nm}$, $152,1 \pm 43\text{nm}$, $134,9 \pm 35\text{nm}$, $122,1 \pm 35\text{nm}$ ölçülmüştür.
- M.SNP-1/PSU membranların ıslanabilirlik davranışı, su temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Modifiye silika katkı oranı arttıkça ıslanabilirlik davranışının hidrofobikten süperhidrofobiğe arttığı görülmüştür.
- Su temas açısı ölçüm sonuçları ağırlıkça %5, 7, 10 M.SNP-1 katkılı membranlarda sırasıyla $154,3 \pm 0,6^\circ$, $159,0 \pm 0,4^\circ$, $163,0 \pm 1,6^\circ$ ölçülmüş olup bu katkı oranına sahip membranlarda süperhidrofobik membran yapısı elde edilmiştir.

- Çekme testi sonuçlarına göre %1,3 katkıli membranlarda mekanik mukavemette artış gözlenirken %7 ve 10 katkıli membranlarda mukavemette düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. %5 katkıli membranların çekme testinde mukavemet ve uzama özellikleri açısından dengeli bir sonuç verdiği görülmüştür.
- Ağırlıkça %1, 3, 5, 7, 10 M.SNP-1 katkı oranına sahip membranlarda en yüksek akı ve ayırma verimliliği değerleri sırasıyla $1478,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$, %97,75 ile M.SNP-1/PSU-%5 nanofiber membran olduğu görülmüştür.
- Sonuçlar M.SNP-1/PSU-%5 nanofiber membranın $154,3\pm0,6^\circ$ ile süperhidrofobik olduğunu, dizel ile yapılan yer çekimi etkisiyle yağ-su ayırma testlerinde $1478,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ yağ akısı ve %97,75 ayırma verimliliği, 20 döngüdeki $1470,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$ üzerinde akı değeri , %95'in üzerindeki ayırma verimliliği ile en iyi sonuçları veren membran olduğunu göstermiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Jiang S., Meng X., Chen B., Wang N., & Chen G., (2020). Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic PVDF-SiO₂ nanofibers membrane for oil–water separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (47), 49546.
- [2] Yan X., Xiao X., Au C., Mathur S., Huang L., Wang Y., ... & Chen J., (2021). Electrospinning nanofibers and nanomembranes for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(38), 21659-21684.
- [3] Medeiros E. S., Glenn G. M., Klamczynski A. P., Orts W. J., Mattoso L. H. C., (2010). Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro and Nanofibers from Polymer Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (4), 2322–2330.
- [4] Chilvers B. L., Morgan K. J., White B. J., (2021). Sources and reporting of oil spills and impacts on wildlife 1970-2018. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(1), 754-762.
- [5] Sarbatly R., Krishnaiah D., Kamin Z., (2016). A review of polymer nanofibres by electrospinning and their application in oil–water separation for cleaning up marine oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 8–16.
- [6] Junaidi N. F. D., Othman N. H., Fuzil N. S., (2021). Recent development of graphene oxide-based membranes for oil–water separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 258, 118000.
- [7] Sahu A., Dosi R., Kwiatkowski C., Schmal S., Poler J. C., (2023). Advanced Polymeric Nanocomposite Membranes for Water and Wastewater Treatment: A Comprehensive Review. *Polymers*, 15 (3), 540.
- [8] Bărdacă Urducea C., Nechifor A. C., Dimulescu I. A., Oprea O., Nechifor G., Totu E. E., Isildak I., Albu P. C., Bungău S. G., (2020). Control of Nanostructured Polysulfone Membrane Preparation by Phase Inversion Method. *Nanomaterials*, 10(12), 2349.
- [9] Lu X., Elimelech M., (2021). Fabrication of desalination membranes by interfacial polymerization: history, current efforts, and future directions. *Chemical Society Reviews*, 50 (11), 6290-6307.
- [10] Weihua Q., Shi X., Deng Y., Zhang W., Wang J., Tang C. Y., (2017). Robust superhydrophobic-superoleophilic polytetrafluoroethylene nanofibrous membrane for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 540, 354-361.
- [11] Xiong Y., Fang J., Zeng Q. H., Liu Q. L., (2008). Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 311 (1–2), 319-325.
- [12] Jannasch P., (2005). Fuel Cell Membrane Materials by Chemical Grafting of Aromatic Main-Chain Polymers. *Fuel Cells*, 5 (2), 248-260.
- [13] Dong W., Liu F., Zhou X., Wang L., Zhao Z., Zhou Y., Li H., Liu Q., Deng B., Li D., (2022). Superhydrophilic PVDF nanofibrous membranes with hierarchical structure based on solution blow spinning for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 301, 121903.

- [14] Esfahani M. R., Aktij S. A., Dabaghian Z., Firouzjaei M. D., Rahimpour A., Eke J., Escobar I. C., Abolhassani M., Greenlee L. F., Esfahani A. R., Sadmani A., Koutahzadeh N., (2019). Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, 213, 465-499.
- [15] Karahasanoğlu M., (2015), "Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [16] Bulba B., (2010). "ABC Tipi Farklı Kollu Yıldız Polimer ile Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [17] Kang T., Jang I., Oh S. G., (2016). Surface modification of silica nanoparticles using phenyltrimethoxy silane and their dispersion stability in N-methyl-2-pyrrolidone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 501, 24-31.
- [18] Zhang L., Chang Z., Li D., (2012). The Surface Modification of Silica with Vinyltriethoxysilane. *Advanced Materials Research*, 399-401, 1123-1130.
- [19] Cañas M. C., Corredor L. M., Quintero H. I., Manrique E., Romero Bohórquez A. R., (2020). Morphological and Structural Properties of Amino-Functionalized Fumed Nanosilica and Its Comparison with Nanoparticles Obtained by Modified Stöber Method. *Molecules*, 25 (12), 2868.
- [20] Darmawan A., Utari R., Saputra R. E., Suhartana, Astuti Y., (2018). Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Thin Layer Derived from Methyltrimethoxysilane (MTMS). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299, 012041.
- [21] Yang Y., Guo Z., Li Y., Qing Y., Dansawad P., Wu H., Li W., (2022). Electrospun rough PVDF nanofibrous membranes via introducing fluorinated SiO₂ for efficient oil-water emulsions coalescence separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650, 129646.
- [22] Gao D., Xin B., Newton M. A. A., (2023). Preparation and characterization of electrospun PVDF/PVP/SiO₂ nanofiber membrane for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 676, 132-153.
- [23] Obaid M., Barakat N. A. M., Fadali O. A., Al-Meer S., Elsaid K., Khalil K. A., (2015). Stable and effective super-hydrophilic polysulfone nanofiber mats for oil/water separation. *Polymer*, 72, 125-133.
- [24] Obaid M., Tolba G. M., Motlak M., Fadali O. A., Khalil K. A., Almajid A., Barakat N. A., (2015). Effective polysulfone-amorphous SiO₂ NPs electrospun nanofiber membrane for high flux oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 279, 631-638.
- [25] Sun H., Xu Y., Zhou Y., Gao W., Zhao H., Wang W., (2017). Preparation of superhydrophobic nanocomposite fiber membranes by electrospinning poly(vinylidene fluoride)/silane coupling agent modified SiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(13).
- [26] Sarac Z., Kilic A., Tasdelen-Yucedag C., (2023). Optimization of electro-blown polysulfone nanofiber mats for air filtration applications. *Polymer Engineering and Science*, 63(3), 723-737.

- [27] Cojocaru C., Pascariu Dorneanu P., Airinei A., Olaru N., Samoilă P., Rotaru A., (2017). Design and evaluation of electrospun polysulfone fibers and polysulfone/NiFe₂O₄ nanostructured composite as sorbents for oil spill cleanup. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 267-281.
- [28] Maccaferri E., Cocchi D., Mazzocchetti L., Benelli T., Brugo T. M., Giorgini L., Zucchelli A., (2021). How Nanofibers Carry the Load: Toward a Universal and Reliable Approach for Tensile Testing of Polymeric Nanofibrous Membranes. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306 (7), 1-15.
- [29] Wu H., Shi J., Ning X., Long Y.-Z., Zheng J., (2022). The High Flux of Superhydrophilic-Superhydrophobic Janus Membrane of cPVA-PVDF/PMMA/GO by Layer-by-Layer Electrospinning for High Efficiency Oil-Water Separation. *Polymers*, 14, 621.
- [30] Guo H., Zhang D., Jiang L., (2022). PAN/PVA composite nanofibrous membranes for separating oil-in-water emulsion. *Journal of Polymer Research*, 29, 108.
- [31] Karbowiak T., Saada M. A., Rigolet S., Ballandras A., Weber G., Bezverkhyy I., Soulard M., Patarin J., Bellat J. P., (2010). New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 11454-11466.
- [32] Yan Y., Cai Y., Liu X., Ma G., Lv W., Wang M., (2020). Hydrophobic Modification on the Surface of SiO₂ Nanoparticle: Wettability Control. *Langmuir*, 36, 14924-14932.
- [33] Pyo C. E., Chang J. H., (2021). Hydrophobic Mesoporous Silica Particles Modified with Nonfluorinated Alkyl Silanes. *ACS Omega*, 6 (24), 16100-16109.
- [34] Tunlert A., Prasassarakich P., Poompradub S., (2015). Effect of Modified Silica Particles with Phenyltriethoxysilane on Mechanical and Thermal Properties of Natural Rubber Composites. *Macromolecular Symposia*, 354, 62-68.
- [35] Tunlert A., Prasassarakich P., Poompradub S., (2016). Antidegradation and reinforcement effects of phenyltrimethoxysilane or N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline-modified silica particles in natural rubber composites. *Materials Chemistry and Physics*, 173, 78-88.
- [36] Obaid M., Ghouri Z. K., Fadali O. A., Khalil K. A., Almajid A. A., Barakat N. A. M., (2016). Amorphous SiO₂ NP-Incorporated Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Nanofiber Membrane for High Flux Forward Osmosis Desalination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(7), 4561-4574.
- [37] Liang Y., Ju J., Deng N., Zhou X., Yan J., Kang W., Cheng B., (2018). Superhydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications. *Applied Surface Science*, 442, 54-64.
- [38] Li X., Yu X., Cheng C., Deng L., Wang M., Wang X., (2015). Electrospun superhydrophobic organic/inorganic composite nanofibrous membranes for membrane distillation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(39), 21919-21930.
- [39] Dong Z. Q., Ma X. H., Xu Z. L., Gu Z. Y., (2015). Superhydrophobic modification of PVDF-SiO₂ electrospun nanofiber membranes for vacuum membrane distillation. *RSC Advances*, 5 (83), 67962-67970.

ÖZGEÇMİŞ

Safiye Gözde ÇETİN 2014 yılında Özel Ahmet Kırmızı Temel lisesinden mezun oldu. Lisans öğrenimini 2020 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamladı. 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Şu an Gür Metal Hassas Döküm’de Isıl İşlem & Malzeme Laboratuvarı Kalite Mühendisi olarak çalışmaktadır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

ÇETİN S., TAŞDELEN-YÜCEDAĞ Ç., (2024), “ Modifiye Silika Nanoparçacık Katkılı Polisülfon Membranların Elektro Üfleme ile Üretimi ve Yağ-Su Ayırımında Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, 9th Polymer Science and Technology Congress (PolymerTR), Ankara, Türkiye, 163, 16-18 September

