



**ATIK OTOMOBİL ÖN CAMLARINDAN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ
POLİVİNİL BÜTİRAL İLE ELEKTO-EĞRİLMİŞ NANOFİBERLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Burcu GÜNER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Burcu GÜNER

16/08/2021

ATIK OTOMOBİL ÖN CAMLARINDAN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİVİNİL
BÜTİRAL İLE ELEKTO-EĞRİLMİŞ NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Burcu GÜNER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2021

ÖZET

Tez çalışmasının amacı, atık araba ön camlarında ara katman olarak kullanılan polivinil bütiralin (PVB) geri dönüştürülmesi, geri dönüştürülmüş PVB ile elektro-eğirme yöntemi kullanılarak rastgele ve hizalanmış yapıda nanofiber malzeme hazırlanması ve karakterizasyon çalışmalarını kapsamaktadır. Geri dönüşüm işlemi, atık araba ön camının tetrahirofuran (THF) içinde bir gece boyunca bekletilmesi, ardından birbirinden ayrılan cam ve polimer içeren çözeltiye n-Hekzan eklenerek PVB'nin çökeltilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çökelti kurutularak geri dönüştürülmüş atık polivinil bütiral (A-PVB) elde edilmiştir. Sonraki aşamada kütlece %20 (w/v) geri dönüştürülmüş PVB içerikli ve ticari PVB (K-PVB) film içerikli çözeltiler hacimce 70:30 (v/v) oranında tetrahidrofuran (THF):dimetilformamid (DMF) çözücü karışımında hazırlanmıştır. Nanofiberler rastgele ve hizalanmış yapılar elde etmek amacıyla düz ve döner toplayıcılar ile üretilmiştir. Nanofiberlerin kimyasal, morfolojik ve termal özellikleri Fourier dönüşümü kızılötesi mikroskobu (FTIR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), X-ışını kırınımı (XRD), difensiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı electron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve yüzey temas açısı analizi ile belirlenmiştir. FTIR, NMR spektrumları sonuçlarına göre hazırlanan tüm geri dönüştürülmüş malzemelerin geri dönüşüm ve elektro-eğirme işlemlerinden sonra kontrol grubu ile aynı kimyasal yapıda olduğunu ve özelliklerini koruduğunu, XRD desenleri de PVB'nin amorf yapısının korunduğunu göstermiştir. SEM ve AFM sonuçlarına göre nanofiberlerin hepsi boncuksuz ve düzgün bir morfolojide hazırlanmıştır. Ayrıca döner plakada hazırlanan A-PVB ve K-PVB nanofiberler beklendiği gibi hizalanmış morfolojide üretilebilmiştir. DSC termogramları, K-PVB ve A-PVB nanofiberler karşılaştırıldığında plastikleştirici içerikleriyle paralel olarak A-PVB nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerinin 61-64 °C ve K-PVB nanofiberlerin 57-59 °C olduğunu göstermiştir. A-PVB ve K-PVB nanofiberler 130° üzerindeki temas açısı değerleriyle yüksek hidrofobik özellik göstermiştir. Sonuç olarak, atık araba ön camlarından kimyasal olarak başarılı şekilde geri dönüştürülen A-PVB ile elektro-eğrilmiş nanofiberlerin üretilmesinin mümkün olduğu ve tekstil, kaplama, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanımı için son derece uygun bir aday olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Elektro-eğirme, PVB, lamine cam, geri dönüşüm, nanofiber
Sayfa Adedi : 44
Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROSPUN NANOFIBERS
WITH RECYCLED POLYVINYL BUTYRAL FROM AUTOMOBILE WINDSHIELDS

(M. Sc. Thesis)

Burcu GÜNER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2021

ABSTRACT

The aim of the thesis study is to recycle polyvinyl butyral (PVB) which is used as an intermediate layer in waste car windshields, to prepare random and aligned nanofiber material by using the electrospinning method with recycled PVB and to perform characterization studies. The recycling process was carried out by soaking the waste car windshield in tetrahydrofuran (THF) overnight, then adding n-Hexane to the solution containing the glass and polymer separated from each other and precipitating the PVB. The precipitate was dried to obtain recycled waste polyvinyl butyral (W-PVB). In the next step, solutions containing 20% by mass (w / v) recycled PVB and commercial PVB film were prepared in the ratio of 70:30 (v / v) tetrahydrofuran (THF): dimethylformamide (DMF) solvent mixture by volume. Nanofibers are produced with static and rotating collectors to obtain random and oriented structures. Chemical, morphological and thermal properties of nanofibers were determined by Fourier transform infrared microscope (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and surface contact angle analysis. FTIR showed that all recycled materials prepared according to NMR spectra results were in the same chemical structure as the control group after recycling and electrospinning processes, and that the XRD patterns preserved the amorphous structure of the PVB. According to SEM and AFM results, all of the nanofibers were prepared without beads, and uniform morphology. In addition, W-PVB and C-PVB nanofibers prepared in the rotating collector produced in aligned morphology as expected. DSC thermograms showed that when C-PVB and W-PVB nanofibers were compared, the glass transition temperature (T_g) values of W-PVB nanofibers were 61-64 °C and 57-59 °C for C-PVB nanofibers in parallel with their plasticizer content. W-PVB and C-PVB nanofibers showed high hydrophobic properties with contact angle values above 130°. As a result, it has proved possible to produce W-PVB electrospun nanofibers with successfully recycled by chemically from waste car windshields and they are an extremely suitable candidate for use in a wide variety of applications such as textiles, coating, filtration and adsorption.

Science Code : 91213

Key Words : Electrospinning, PVB, laminated glass, recycling, nanofiber

Page Number : 44

Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince öneri aşamasından başlayarak deneysel çalışmalarımın her adımında fikirlerimi hayata geçirmemde ve onları geliştirmemde beni destekleyen, yolumu açan, laboratuvar imkanları ve özgür, güvenli bir çalışma ortamı sağlayan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e, tez çalışmamı "06/2020-04" No'lu Proje ile maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, deneylerime başladığım ilk günlerde tanıştığım içinde bulunduğu yoğun sürece rağmen tüm çalışmalarımın sonuna kadar bana her konuda rehber olan, ufkumu genişleten, adımlarımı daha sağlam atmamı sağlayan, hiçbir koşulda desteğini esirgemeyen ve aynı zamanda manevi olarak da en büyük destekçim çok sevgili dostum Araş. Gör. Yunus Emre BÜLBÜL'e, beni çalışmanın ana problemiyle tanıştıran ve konuyla ilgili farkındalığımı ortaya çıkmasına vesile olan çok sevgili arkadaşım Emre ÖZCAN'a, FTIR ve NMR analizlerinde hem sağladığı kolaylıklar hem de paylaştığı bilgi birikimi için sevgili Araş Gör. Doğukan DOYDUK'a, SEM analizlerinde sağladıkları kolaylıklar için Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye, Prof. Dr. Selami CANDAN'a, Öğr. Gör. Damla AMUTKAN'a ve Öğr. Gör. Nurcan ÖZYURT'a, aynı laboratuvarı paylaştığım ve varlıkları ile süreci benim için daha keyifli hale getiren sevgili arkadaşlarım Esmâ Yeliz KAYA'ya, Zeynep Kübra ÇINAR'a, Sinem YAZICIOĞLU'na, liseden beri hayatımın iyi ve kötü tüm anlarında yanımda olup beni destekleyen kadim dostlarım Gizem MERMER'e, Ezgi ÇALKAN'a ve Gürhan ÇETİK'e, ve elbette hayatımı güzelleştiren, bana her zaman inanan, büyük sabırla girdiğim her süreci benimle beraber tamamlayan ve sonsuz destekleriyle güç bulduğum en başta annem Duda ALDEVİR ve ablam Nazlıcan GÜNER olmak üzere canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİVİNİL BÜTİRAL.....	3
2.1. PVB'nin Özellikleri	3
2.2. PVB'nin Geri Dönüştürülmesi	4
2.3. PVB'nin Kullanım Alanları	5
2.4. Elektro-Eğirme Tekniği	6
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
4.1. Materyaller ve Metod.....	19
4.1.1. Materyaller	19
4.1.2. Metot	19
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	21
4.2.1. FTIR analizi	21
4.2.2. NMR analizi	21
4.2.3. XRD analizi.....	21
4.2.4. SEM analizi.....	21

	Sayfa
4.2.5. AFM analizi	22
4.2.6. DSC analizi	23
4.2.7. Yüzey temas açısı analizi	23
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	25
5.1. Karakterizasyon Sonuçları	25
5.1.1. FTIR analizi	25
5.1.2. NMR analizi	26
5.1.3. XRD analizi.....	28
5.1.4. DSC analizi	29
5.1.5. Yüzey morfolojisi analizleri.....	31
5.1.6. Yüzey temas açısı analizi.....	32
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	42

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Elektro-eğirme İşlemi Parametreleri ve Numunelerin İsimlendirilmesi	20
Çizelge 4.2. PVB Nanofiberlerin Temas Açısı Değerleri.....	34
Çizelge 5.1. Fonksiyonel Grupların IR Spektrumları	25
Çizelge 5.2. CDCl ₃ 'te ¹ H NMR Spektrumları.....	28



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektro-eğirme yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 5.1. FT-IR Spektrumları: a) Düz plaka üzerinde üretilen K-PVB, b) Düz plaka üzerinde üretilen A-PVB, c) Döner plaka üzerinde üretilen K-PVB, d) Döner plaka üzerinde üretilen A-PVB'nin FTIR spektrumları.	26
Şekil 5.2. NMR Spektrumları: PVB'nin ¹ H NMR spektrumları a) Düz plakada üretilen K-PVB, b) Döner plakada üretilen K-PVB, c) Düz plakada üretilen A-PVB, d) Döner plakada üretilen K-PVB.	27
Şekil 5.3. XRD kırınım desenleri: a) Düz plaka üzerinde üretilen K-PVB, b) Düz plaka üzerinde üretilen A-PVB, c) Döner plaka üzerinde üretilen K-PVB, d) Döner plaka üzerinde üretilen A-PVB.	29
Şekil 5.4. DSC termogramları: a) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB, b) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, c) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB.	30
Şekil 5.5. SEM ve AFM görüntüleri: a) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, b) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB, c) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB.	32

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. PVB'nin kimyasal yapısı	4
Resim 2.2. Taylor Konisi: a) Yüksek yüzey gerilimi ile asılı kalan çözelti, b) Artan elektrostatik yük ile asılı damlanın uzaması, (c) Kritik gerilimde Taylor konisi ve sonrasında jet oluşumu (Peijs, 2017).....	7
Resim 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	22
Resim 4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	23
Resim 4.3. Temas Açısı Ölçüm Cihazı.....	24
Resim 5.1. Elektro-eğrilmiş nanofiberlerin temas açısı değerleri: a) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, b) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, c) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB.	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
Hz	Hertz
J	Eşleme sabiti
K	Kelvin
kV	Kilovolt
m²	Metrekare
mL	Mililitre
°C	Santigrat derece
ppm	Milyonda bir birim
rpm	Dakikadaki devir sayısı
sa	Saat
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
A-PVB	Atık PVB
DMF	N,N-Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PVB	Polivinil Bütiral
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofuran
VA	Vinil alkol
VB	Vinil bütiral
XRD	X-ışını Kırınımı Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Polivinil butiral (PVB), özellikle otomobil ön camları ve mimari yapılarda ara tabaka olarak lamine güvenlik camları yapımında kullanımıyla bilinen yüksek performanslı bir termoplastik polimerdir (Grethe ve diğerleri, 2017). Genellikle güçlü bağlanma, optik netlik, çeşitli yüzeylere yapışma yeteneği nedeniyle tokluk ve esneklik gerektiren uygulamalar için kullanılır. Özellikle düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı ile bilinir (Ueno, Mizutani ve Nakane, 2019). Dünya çapında üretilen tüm PVB'nin %65'inden fazlası sadece otomotiv uygulamalarında kullanılır ve bununla birlikte Avrupa Komisyonu verilerine göre, yalnızca Avrupa'da her yıl milyonlarca aracın atıldığı tahmin edilmektedir (Swain ve diğerleri, 2015). PVB filmin yüksek fiyatına (yaklaşık 15 ABD Doları / m²) ve yıllık olarak toprak sahalarına atılan yüksek miktardaki atık araba ön camlarına rağmen (yılda 100 bin ton, % 7'si PVB filminden oluşuyor, sadece ABD'de) lamine cam atıklarının arazi alanlarına bertaraf edilmesine alternatif bulmak konusunda çok az çalışma yapılmıştır (Valera ve Demarquette, 2008). Üstelik yarattığı çevresel problemlerden ötürü ömrü tükenmiş araçların (ELV) ağırlığının %95 oranında geri kazanımı ve yeniden kullanımı AB'nin bazı direktifleri ile zorunlu hale gelmiştir (Swain ve diğerleri, 2015). Dolayısıyla atık PVB filminin yeni uygulamalarda geri dönüşümü ve kullanımının ekonomik ve çevresel açıdan önemli konular olduğu görülmektedir. PVB film ve cam levhalar birbirinden ayrılabilirdiğinden, geri dönüştürülmüş yeni ürünler geliştirmek mümkündür. Bu şekilde, atık PVB diğer polimerlerle harmanlanabilir veya kompozitlerin imalatında kullanılabilir (Zanjanijam, Hakim ve Azizi, 2018a).

Nanofiberler çok çeşitli polimerlerden üretilir. Bu fiberler, küçük çapları nedeniyle oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir ve nanofiber malzemeler oldukça gözenekli yapıda olabilir. Bu fiberler ayrıca yüksek yüzey/ağırlık oranına, mikroorganizmalara ve ince partiküllere karşı iyi bariyer özelliklerine, iyi nem buharı iletim hızlarını gösteren yüksek yüzey enerjisine, birim ağırlık başına iyi mukavemete, düzleştirme ve kaplama etkilerine, üretim için düşük enerji gereksinimine sahiptir. Bu benzersiz özellikler, ileri uygulamalar için arzu edilen özelliklere sahip nanofiberleri verir. Nanofiber üretmek için nano-kalıp, kendiliğinden tutunma, faz ayırma, eriyik püskürtme ve elektro-eğirme gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Yener ve Yalçınkaya, 2013). Bunlar arasında, elektro-eğirme, nano boyutta fiber üretmek için çok yönlü bir yöntemdir. Elektro-eğirme işleminde bir polimer çözeltisi veya eriyiği şırınga pompası yardımıyla iğne ucundan çıkarılır ve iğne ucundaki polimer

damlacığı elektrik alana maruz bırakılır. Jetler, sıvı yüzeyinde elektrostatik kuvvet ile taşınır. Elektrik alanın yoğunluğu arttıkça, kapiler tüpün ucundaki çözeltinin yarım küre yüzeyi Taylor koni olarak bilinen konik bir şekil oluşturmak üzere uzar. Elektrostatik kuvvet, polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aştığında, çözeltinin yüklü bir jeti Taylor konisinin ucundan çıkar. Jet havada kollektöre doğru hareket ederken, çözücü aynı anda buharlaşır ve kollektör üzerinde fiberler toplanır. Bu yöntem laboratuvar üretim ölçeğine uygundur (Yalçınkaya, 2015).

PVB polimerinin yaygın kullanım alanları olmasına rağmen, PVB esaslı nanofiberler hakkında yeterli araştırma yapılmamıştır. PVB, yüksek verimliliği nedeniyle endüstriyel ölçekte üretim için iyi bir adaydır (Yalçınkaya, 2015). Dolayısıyla PVB esaslı nanofiberlerin üretimi üzerinde yapılacak olan araştırmalar farklı uygulama alanlarına entegrasyonda ön adım oluşturacaktır.

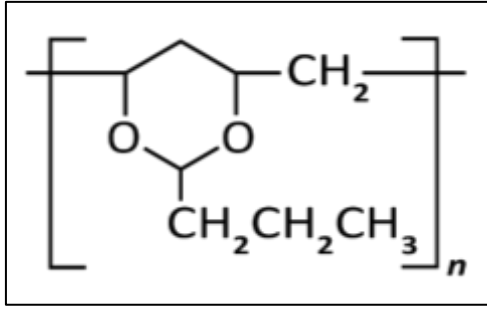
Tez çalışması kapsamında, atık araba ön camlarından PVB polimerinin geri dönüşümü ve geri dönüşümden elde edilen PVB polimeri ile endüstride çok çeşitli uygulama alanlarına (atık su arıtımı, tekstil, savunma sanayii vb.) sahip nanofiberler elektro-eğirme yöntemi ile üretilerek bunların fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

2. POLİVİNİL BÜTİRAL

Polivinil bütiral (PVB), elastik özellikleri, tokluğu ve cam gibi inorganik malzemelere çok iyi yapışması gibi özellikleri ile özellikle otomotiv, havacılık ve mimari cam sektörlerinde lamine güvenlik camları olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahip amorf yapıda bir termoplastiktir. Bu sektörler, geri dönüşüm için henüz yaygın bir şekilde yönlendirilmemiş büyük miktarda PVB açığa çıkarır (Ambrósio, Lucas, Otaguro ve Costa, 2011; Olabisi ve Adewale, 2016: 90). Son yıllarda, yarattığı büyük çevresel sorunlar, saf PVB polimerine göre yaklaşık yarı fiyatta olması gibi sebeplerden ötürü PVB atığının geri dönüşümüne ilgi artmış ve birçok araştırma başlatılmıştır. Tüm özellikleriyle PVB, yüksek gözeneklilik, onlarca nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen gözenek boyutları ve birbirine bağlı açık alanlar gibi çeşitli özelliklere sahip nanofiber matların yapımında kullanılarak endüstride birçok alana hizmet edebilir.

2.1. PVB'nin Özellikleri

PVB; vinil butiral (VB), vinil alkol ve vinil asetat monomerik birimlerden oluşan amorf bir terpolimerdir. Yapısı ve özellikleri büyük ölçüde hidroksil içeriğine bağlıdır. Örneğin; yüzeylere yapışmayı kontrol eder, termoset reçinenin özelliklerini geliştirir, çapraz bağlanma davranışını etkiler ve karışımların karışabilirliğini ve morfolojisini etkiler. Hidrofobik vinil bütiral gruplar, esneklik, dayanıklılık ve çeşitli plastikleştiricilerle uyumluluk sağlamaktadır. Hidrofilik vinil alkol ve vinil asetat grupları ise cam gibi inorganik malzemelere yüksek yapışma sağlamaktadır (Valera ve Demarquette, 2008; Sônego, Costa, Ambrósio, 2015). Bunlara ek olarak şeffaflık ve yüksek gerilme mukavemeti gibi üstün özellikleri ile PVB, lamine güvenlik camı olarak özellikle araba ön camlarında, mimari yapılarda kullanılmak üzere yaygın olarak tercih edilmektedir. Lamine cam, iki veya daha fazla cam levha arasına PVB film yerleştirilmesi ve bunların ısı ve basınç altında birleşmesi ile hazırlanır. PVB ile cam arasında tamamen moleküler etkileşim sonucu oluşan kuvvetli bağ sayesinde güçlü bir yapışma sağlanır. Patlama, ani ve şiddetli çarpma gibi durumlarda sağladığı tokluk ve yapışma sayesinde cam deforme olurken gelen enerji dalgasını tamamen absorbe eder ve bu şekilde parçaların çevreye saçılmasını önlemektedir. Böylece olası kazaların büyük ölçüde önüne geçilebilmektedir (Knapčíková, 2018; Samieian ve diğerleri, 2019).



Resim 2.1. PVB'nin kimyasal yapısı

PVB amorf yapıda bir polimerdir ve kristalin yapı göstermez. Yalnızca yüksek miktarda vinil alkol (VA) grubu içeren PVB'ler kristal özellik gösterebilmektedir. Erime sıcaklığı 171 °C ile 218 °C arasındadır. Polimer için en önemli karakteristik özelliklerden biri olan camsı geçiş sıcaklığı (T_g), PVB içeriğindeki VA grubunun bir fonksiyonu olarak kendini gösterir ve artan VA miktarı arttıkça T_g de artmaktadır. T_g değerleri hidrojen bağlarından etkilenir. İçeriğindeki hidroksil gruplarının artışıyla hidrojen bağları artar bu da T_g değerini artırır (M. D. Fernández, M. J. Fernández ve Hoces, 2006; Olabisi ve Adewale, 2016: 104). Düşük VA (%10) içeren PVB'ye ait T_g 330 K iken bu içerik arttıkça (%80'e kadar) T_g değerinin 358 K'i gösterdiği görülmüştür (Dhaliwal ve Hay, 2002). Araba camlarında kullanılan PVB farklı plastikleştiriciler ile yüksek derecede (%30'a kadar) plastikleştirilerek kullanılır. Plastikleştiricilerin de T_g ve bozunabilirlik üzerine etkileri mevcuttur. Plastikleştirilmemiş PVB'nin T_g değerlerinin daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür (Corroyer, Brochier-Salon, Chaussy, Werry ve Belgacem, 2013; Dhaliwal ve Hay, 2002).

2.2. PVB'nin Geri Dönüştürülmesi

Bahsedildiği üzere PVB'nin yoğunlukla lamine koruma camı olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında dünya çapında PVB'nin kullanımının yaklaşık %65'i otomotiv sektöründe kullanılmaktadır (Tupy, Mokrejs, Merinska, Svoboda ve Zvonicek, 2014; Dhaliwal ve Hay, 2002). Uluslararası Motorlu Araç İmalatı Örgütü'nden (International Organization of Motor Vehicle Manufacturers [Oica], 2020) alınan güncel verilere göre 2020 yılında tüm dünyada toplam 80 milyon araç üretilmiştir. Sadece otomobil endüstrisine ait bu verilere bakılarak yıllık PVB üretimi milyonlarca ton atığı da beraberinde getirmektedir (Tupy ve diğerleri, 2014). Son yıllarda çevreyle ilgili sorunların artmasıyla beraber PVB geri dönüşümüne olan ilgi de ciddi bir artış göstermiştir. PVB'nin bertarafı, ya depolama alanlarında biriktirilmesi ya da toprağa gömülmesi gibi yöntemlerle

sağlanmaktadır. Yöntemlerin sürdürülebilirlikten çok uzak olmasının yanı sıra sadece PVB'nin toprakta yok olması 500 yıl sürmektedir (Tupy ve diğerleri, 2014). Buna karşın PVB, cama kıyasla çok daha az geri dönüştürülmektedir. Oysaki geri dönüştürülmüş PVB'nin fiyatı saf PVB'ninkinin yarısı olabilme potansiyeline sahiptir (Olabisi ve Adewale, 2016: 129).

PVB geri dönüşümü çevre dostu bir yolla ele alınmalıdır. Literatürde birkaç inceleme, politika analizi, operasyonel süreç veya etki çalışmaları rapor edilmiştir (Tupy ve diğerleri, 2014; Zhao, Lv ve Ni, 2018; Lurederra Teknoloji Merkezi, 2013), ancak atık otomotiv lamine camdan PVB ve cam eldesine ilişkin sistematik araştırma raporu azdır. Günümüzde bile lamine camdan PVB'nin geri dönüşümü faaliyetlerini gerçekleştiren çok az sayıda firma mevcuttur. Mevcuttaki tüm geri dönüşüm metotlarında kaliteli cam hurdası elde edilebilirken ortaya çıkan PVB atıkları içerdikleri yüksek orandaki cam kırıntıları, cam renklendiricileri, plastikleştiriciler ve farklı safsızlıklarla birlikte tekrar kullanıma uygun olmaktan çok uzaktır (Priore, 2019).

Lamine cam geri dönüşüm prosesi, mekanik sıyırma ve mekanokimyasal ayırma olmak üzere temelde iki farklı metot izlenerek gerçekleştirilir. Ancak mekanik sıyırma metodu sonucunda elde edilen PVB çok miktarda cam tozu/kırıntısı ve diğer kirleticileri içerir. Islak ayırma yönteminde hem cam kırıntıları etkin bir şekilde yıkanabilmekte hem de cam ile polimer arasındaki –OH bağları kırılabilir. Bu sebeple mekanokimyasal işleminin çok daha verimli sonuç verdiği görülmüştür (Tupy ve diğerleri, 2014; Swain ve diğerleri, 2015). Bu nedenle bu çalışmada optimizasyon yoluyla en etkin ayırma süreci geliştirilmeye çalışılmıştır. Mevcut cam-PVB ayırma sistemlerine kıyasla camdan çok PVB geri dönüşümüne odaklanılarak atık PVB'nin yeniden uygulamalara kazandırılması hedeflenmiştir.

2.3. PVB'nin Kullanım Alanları

Polivinil bütiral, sahip olduğu birçok üstün özelliğin arasında özellikle yüzeylere iyi yapışma özelliğine sahip düşük maliyetli bir alternatif olması sebebiyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. İyi yapışma özelliğinin yanında optik netlik ve elastik özellikleri ile birlikte PVB'nin ana kullanım alanı otomotiv, mimari ve havacılık sektörlerinde güvenlik amacıyla kullanılan lamine güvenlik camlarıdır (Ambrósio ve diğerleri, 2011). Diğer uygulamalara

örnek olarak çeşitli kaplamalar, yapıştırıcılar, mürekkepler/kuru tonerler, boyalar, seramikler ve kompozit fiberler verilebilir. Hidroksil gruplarının kovalent ve hidrojen bağı yapmasıyla ortaya çıkan bağlayıcı özelliği PVB'nin tüm bu uygulamalar için uygun bir materyal olmasını sağlamaktadır (Olabisi ve Adewale, 2016: 122; Albert, Čitbajová, Knapčíková, Behún ve Behúnová, 2019).

Son yıllarda nano boyutlu polimer fiber yapılar, geniş yüzey alanı/hacim oranı, mükemmel mekanik özellikler, yüksek yüzey enerjisi, küçük gözenek çapları ile birçok uygulama alanı için cazip malzemeler olarak büyük ilgi görmüştür (Mishra, Militky ve Venkataraman, 2019; Yener ve Jirsak, 2012). Bu fiberleri hazırlamak için eriyik püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, nano-kalıp, faz ayırma, çizme, kendiliğinden tutunma, lazer buharlaştırma ve elektro-eğirme dahil birçok yöntem kullanılmaktadır (Subbiah, Bhat, Tock, Parameswaran ve Ramkumar, 2005). Tüm alternatif üretim tekniklerinin yanında elektro-eğirme, polimer çözelti özellikleri ile çalışma parametrelerinin kontrol edilebilirliği sayesinde pürüzsüz ve mikro/nano boyutlu fiberler elde etmek için basit bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Mishra ve diğerleri, 2019). Bu şekilde üretilen fiberler daha küçük gözenek çapı, yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle doku iskeleleri, filtrasyon, tekstil, nanokataliz gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptir (Subbiah ve diğerleri, 2005; Havlíček, Svobodová, Bakalova ve Lederer, 2020). PVB ise toksik olmayan çözücülerde çözünebilmesi, düşük maliyeti ve diğer tüm önemli özellikleriyle elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimine elverişli bir polimerdir.

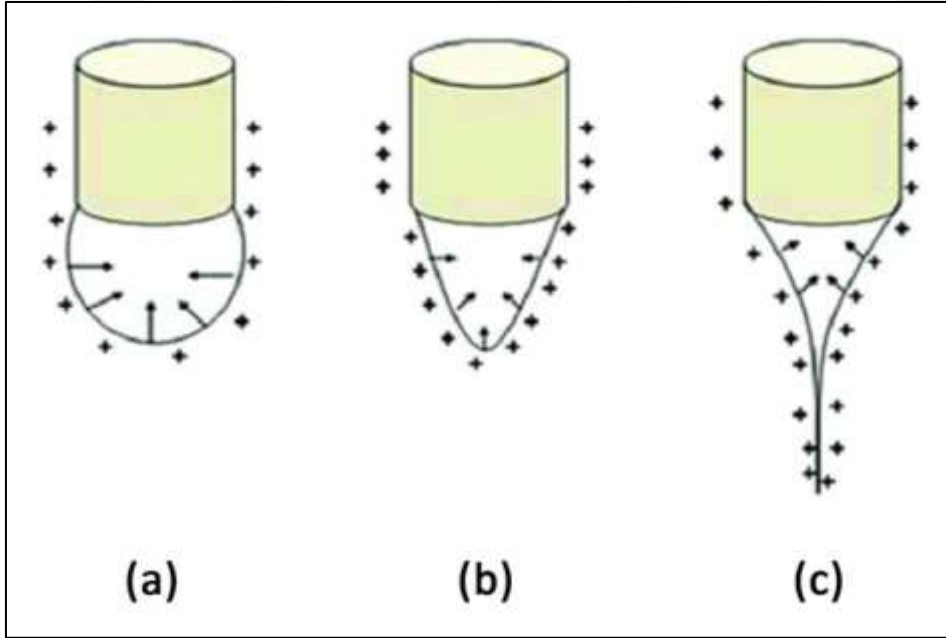
2.4. Elektro-Eğirme Tekniği

PVB nanofiberler elektro-eğirme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bu nedenle bu bölümde yöntemden ayrıntılarıyla bahsedilmiştir.

Elektro-eğirme tekniğinin tarihi ve çalışma prensibi

Elektro-eğirme, geleneksel eğirme sistemlerinden farklı olarak bir polimer çözeltisi veya eriyiğinden elektrostatik kuvvetleri kullanarak ince lifler (nanometre ve/veya mikrometre boyutunda) üretmeyi sağlayan benzersiz bir sistemdir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Bu yöntem eski bir yöntemdir ve geçmişi on dokuzuncu yüzyıla kadar uzanmaktadır. İlk olarak 1897'de Rayleigh tarafından gözlemlendi ve daha sonra 1914'te Zeleny tarafından elektro-

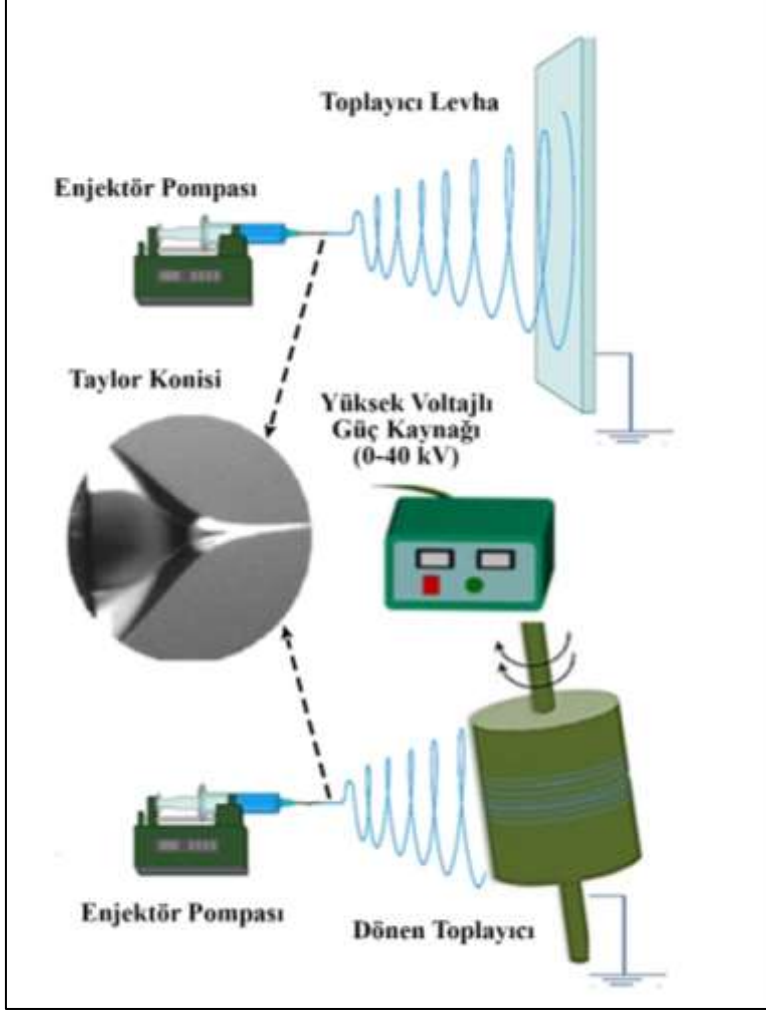
speytleme olarak incelendi ve 1934'te Formhals tarafından patentlendi (Zeleny, 1914; Bhattacharai, Thapa, Basnet ve Sharma, 2014). Elektro-eğirme işlemini tanımlayan ilk patent, elektrostatik itmelerden yararlanarak yapay filamentler üretmek için bir düzenek geliştiren Formhals tarafından 1934'te alınmıştır (Li ve Xia, 2004). Ardından (Taylor, 1969), elektriksel alan altındaki sıvı damlacığının koni şeklinde bir jete dönüşmesi üzerine yaptığı çalışmalar elektro-eğirme işleminin temellerini atmıştır (Bkz. Resim 2.2). 1990'lı yıllardan beri hızla gelişen nanoteknoloji ile birlikte elektro-eğirme yöntemine olan ilgi hızla artmıştır. Dünya çapındaki bilim insanları elektro-eğirme ile ilgili birçok deneysel ve teorik çalışmalarla işlemin başka perspektiflerden incelemeye devam etmektedir (Angammana ve Jayaram, 2016; Li ve Xia, 2004).



Resim 2.2. Taylor Konisi: a) Yüksek yüzey gerilimi ile asılı kalan çözelti, b) Artan elektrostatik yük ile asılı damlanın uzaması, (c) Kritik gerilimde Taylor konisi ve sonrasında jet oluşumu (Peijs, 2017).

Elektro-eğirme işleminde iğne ucunda tutulan bir polimer çözeltisi, elektrik alana maruz bırakılır ve böylece sıvı yüzeyinde yük indüklenir. Karşılıklı yük itme ile yüzey geriliminin tersi yönde bir kuvvet oluşur. Elektrik alanın yoğunluğunun artması ile iğne ucundaki çözelti Taylor konisini oluşturmak üzere uzar. İtici elektrik kuvveti, çözeltinin yüzey gerilimini aşacak kritik değere geldiğinde Taylor konisinin ucundan toplayıcıya doğru çözeltinin yüklü bir jeti fırlatılır (Doshi ve Reneker, 1995). Yöntem için gerekli deney düzeni temel olarak üç ana bileşenden oluşur (Bkz. Şekil 2.1):

- i. Yüksek voltajlı güç kaynağı
 - ii. Çözelti besleme nozülü (şırınga, metal iğne vb.)
 - iii. Topraklanmış bir toplayıcı plaka (genellikle metal plaka, döner silindir, düz plaka vb.)
- (Bhardwaj ve Kundu, 2010)



Şekil 2.1. Elektro-eğirme yönteminin şematik gösterimi

Yöntemde öncelikle polimer veya polimer karışımları uygun bir çözücünde tamamen çözülerek polimer çözeltisi hazırlanır. Çözelti daha sonra besleme ünitesine verilir. Enjektörün ucunda yüzey gerilimi ile tutulan polimer çözeltisi enjektör ve toplayıcı arasında oluşturulan elektrik alana maruz bırakılır. Uygulanan voltaj eşik değere ulaştığında polimer çözeltisi yüzey gerilimi kuvvetlerinin üstesinden gelir ve enjektör ucu ile toplayıcı arasındaki boşlukta yüklü bir çözelti olarak püskürtülür, havada yol aldıkça çözücü buharlaşır ve fiber halini alır.

Elektro-eğirme işlemini etkileyen parametreler; sistem parametreleri ve malzeme parametreleri olarak iki sınıfta toplanabilir. Polimer çözeltisinin viskozitesi, moleküler ağırlığı, yüzey gerilimi, konsantrasyonu, iletkenliği ve dielektrik özellikleri malzeme parametreleri olarak sınıflandırılır. Proses parametreleri arasında voltaj, çözeltinin besleme hızı, toplayıcı ve enjektör ucu arasındaki mesafe, ortam sıcaklığı ve nem bulunmaktadır. Tüm parametreler elektro-eğirme işleminin sonucunda önemli bir rol oynamaktadır (Yener ve Jirsak, 2012; Bhardwaj ve Kundu, 2010).





3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

PVB, yüksek gerilme dayanımı, yırtılma, kopma gibi darbelere direnci, şeffaflık ve esneklik gibi, özellikle emniyet camı üretiminde olmak üzere başka birçok uygulamada yararlı olan bir dizi özelliğe sahiptir (Knapčíková, Radchenko, Dupláková ve Hatala, 2018). Bu bölümde literatürde PVB ve/veya geri dönüştürülmüş PVB ile yapılmış olan çalışmalara yer verilecektir.

Brendgen ve diğerleri (Brendgen, Graßmann, Grethe, Mahltig ve Schwarz-Pfeiffer, 2021), geri dönüştürülmüş PVB (r-PVB)'nin tekstil kaplamalarında kullanılabileceğini göstermiştir. Çapraz bağlı r-PVB, daldırma kaplama işlemi kullanılarak polyester ve poliamid mono- ve multifilament iplikler için kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. İplikler hem yalnızca bir polimer dispersiyonu hem de çapraz bağlama ajanı içeren polimer dispersiyon karışımları ile sürekli olarak kaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında, çapraz bağlı r-PVB, aşınma ve kimyasal dirence karşı gelişmiş özellikler sergilerken çapraz bağlama ajanı içermeyen kaplamaların aşınma direnci azalan bir performans sergilemiştir. Kaplamanın mekanik özellikleri, çapraz bağlama ajanlarının değişen konsantrasyonları ile değişmezken genel olarak r-PVB kaplamasından etkilenmiştir.

Park ve diğerleri (J.C. Park, J-C. Kim, S. Park ve D-W. Kim, 2020), yaptıkları bir çalışmada atık su ıslahı için atık araba ön camlarından geri dönüştürülmüş PVB ve doğal selüloz kompoziti matrisi ile elektro-eğirme metodu kullanarak yüksek gözenekli yapıda karbon nanofiberler üretilmiştir. Sadece selüloz ile üretilenlere kıyasla W-PVB ile hazırlanan kompozit matrisinden uçucu maddelerin ve artık karbonun hızlıca uzaklaşması ile oldukça gözenekli nanofiberler hazırlanmış ve daha yüksek performans göstermiştir. Yüksek mikro gözenekli yapının sağladığı geniş yüzey alanı, gözenek hacmi ve aktif alanların yüksek yoğunluğu sonucunda üretilen yüksek aktiviteli karbon nanofiberler çevresel uygulamalarda üstün performans göstermiştir.

PVB içeriğinin, fiberin eğirilebilirliği, kristallliği ve çapı üzerindeki etkiyi incelemek için yaptıkları çalışmada Zakaria ve diğerleri (Zakaria, Shibahara ve Nakane, 2020), lazer eriyik elektro-eğirme cihazı (M-ESP) kullanarak PVB ile düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) nanofiberler hazırlamıştır. İşlem iki aşamalı olarak fiber çapını düşürmeyi içermektedir. Öncelikle M-ESP işlemi esnasında PVB'nin karışıma eklenmesi ardından LDPE/PVB

fiberlerden PVB'nin çıkarılması olarak gerçekleştirilmiştir. PVB içeriği %10'dan %90'a kadar doğrusal olarak arttırılmıştır. Karışımda artan PVB içeriği ile birlikte gelişmiş kristalliğe sahip LDPE fiberin çapında önemli bir azalma göstermiştir. Ayrıca PVB, karışımın polaritesini ve çekme etkisini iyileştirerek fiberin eğirilebilirliğini arttırdığını gözlemlenmiştir. PVB'nin ayrılma aşamasından sonra da fiber ayrılması sebebiyle çaplarında ayrıca düşme gözlemlenmiştir. Özellikle PVB içeriğince zengin numunelerde en iyi sonuçlar elde edilmiştir ve süper ince polietilen nanofiberler elde edilmiştir.

Alüminyumun korozyon direnci özelliğinin geliştirilmesi için Zhu ve diğerleri (Zhu ve diğerleri, 2019) çalışmalarında PVB/ grafen oksit (GO) nanokompozit kaplama spin-coating (döndürerek kaplama) yöntemi ile hazırlamıştır. Çapraz bağlanma derecesini arttırmak ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için PVB antikoroziv kaplamaya poli (metilhidrosiloksan) (PMHS) uygulanmıştır. PVB'deki hidroksil grupları ile bağlanan silikon-hidrojen bağları, GO'nun iyi bir dağılım gerçekleştirmesini ve kaplamanın karmaşık bir çapraz bağ yapısına sahip olmasını sağlamıştır. Buna ek olarak PVB'deki, hidroksil gruplarının varlığı kimyasal reaksiyonlar için aktif alan sağlamış ve böylece kimyasal modifikasyonlarla hazırlanacak kompozit kaplamalar için daha fazla olasılık sağlamıştır.

Başka bir çalışmada elektro-eğirme işleminde PVB'nin bağlayıcı ve eğirilebilme özelliğini kullanarak PVB/Bentonit (Ben) nanofiber hazırlanmıştır (Jalil ve Ismail, 2019). Elektro-eğirme işlemi, yüksek yüzey alanına sahip, hafif ve ince yapıları nano boyutta fiberlerin yapımı için en etkili yöntem olarak seçilmiştir. Elde edilen geniş yüzey alanına sahip fiber adsorban, atık su arıtımında yeni ve önemli bir yol olarak bahsedilmiştir. Bentonit, atık su arıtımı için adsorban işlevi görürken PVB yapısındaki vinil ve vinil bütiral grupları ile yapıştırıcı özellikleri desteklemiştir ayrıca organik kısımlar için bağlayıcı olarak görev yapmıştır. Çalışma sonunda PVB/Ben nanofiber başarıyla üretilmiştir ve metilen mavisi adsorban testi yapılmıştır. Islatılabilirlik testine göre PVB'nin hidrofobik özelliğine bağlı olarak ilk bir saat yüksek temas açısı (108,5°) gözlemlenirken bir saatin sonrasında düşük ıslatılabilirlik derecesi kademeli olarak yüksek ıslatılabilirlik derecesine (37,3°) çıkmıştır.

Kahraman ve diğerleri (Kahraman, Avcı ve Pehlivan, 2019), çalışmalarında atık yağların giderilmesi için oleofilik ve hidrofobik nanofiber matlar hazırlamıştır. Üç farklı polimerden oluşan bu yeni yağ emici nanofiber mat, bir orta katman olarak PVB-kitosan (Ch) nanofiberlerin alt ve üst yüzeylerinde poliakrilonitril (PAN) nanofiber katmanı

oluşturulması yoluyla üretilmiştir. PVB, hem vinil bütiral grup hem de vinil hidroksil grubu içeren kimyasal yapısı nedeniyle hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte elektro-eğirme tekniği ile PVB nanofiber formda üretilirken hidrofobik özelliği de gelişmektedir. Tüm bu özellikleriyle PVB, üç katmanlı fiber matın orta katmanında kullanılmıştır. Kitosan ilavesi, PVB nano fiberlerin yağ emme kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır.

Peer ve diğerleri (Peer, Polaskova ve Musilova, 2019) çalışmalarında, farklı boyutlarda hidrofobik silika nanopartiküller içeren SiO_2/PVB kompozit nanofiber membranları elektro-eğirme yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Membranların hidrofobik özelliklerini iyileştirmek için silika nanopartiküllere farklı yüzey modifikasyonları da uygulanmıştır. Elektro-eğrilmiş nanofibelerin içeriğindeki silika nanopartiküllerin boyutlarındaki farklılık süperhidrofobik özelliklerin ortaya çıkmasında kritik bir etki yaratmıştır. Islanabilirlik testleri, en büyük boyuta sahip silika nanopartikülleri ile hazırlanan PVB nanofiberlerin en iyi hidrofobik özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Uygulanan modifikasyonların polimer çözeltisinin reolojik özelliklerini değiştirdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, iğne ucu kollektör arası mesafe, uygulanan voltaj gibi elektro-eğirme parametrelerinin ortalama fiber çapındaki etkisinin, polimer çözeltisinin reolojik özelliklerinden daha önemli olduğu görülmüştür.

Yalcinkaya ve Komarek (Yalcinkaya ve Komarek, 2019) çalışmalarında, elektro-eğirme yöntemini kullanarak antibakteriyel özelliklere sahip nanofiber kaplı iplikler üretilmiştir. Antibakteriyel ajan olarak bakır oksit (CuO) ve vanadyum oksit (V_2O_5) nanopartiküller kullanılmıştır. Toksik olmayan çözücü sistemi, esnekliği, yüzeylere iyi yapışma ve elektro-eğirmeye elverişli özelliği göz önünde bulundurularak PVB nanofiberleri hazırlamak için seçilmiştir. Sonuçlar, iplik hazırlama hızı, nanopartikül miktarı ve malzemelerin antibakteriyel verimliliği arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermiştir. Yüksek hızlı üretimde iplik üzerine nanofiber kaplaması daha düşük oranda gerçekleşmiştir bu da daha az bakteri azalması ile sonuçlanmıştır. Ancak karışımındaki nanopartikül miktarının iplik hazırlama hızından daha önemli olduğu tespit edilmiştir. CuO nanopartiküllerin daha iyi antibakteriyel verimlilik gösterdiği gözlenmiş ve buna göre CuO yüklü nanofiber kaplamalı iplikler başarıyla üretilmiştir.

Baştürk ve diğerleri (Baştürk, Yüksel Deniz ve Kahraman, 2019) yaptıkları çalışmada, termal enerji depolama uygulamalarında kullanımı için bir dizi polivinil bütiral-Poli (akrilik asit) (PVB-PAA) bazlı kararlı faz değiştirme malzemeleri (PCM'ler) hazırlanmıştır. DSC ve TGA ölçümleri, PVB-PAA tabanlı PCM'lerin yüksek gizli ısı depolama kapasitesi ve termal ağırlık kaybı sıcaklık sonuçları bu malzemelerin potansiyel termal enerji depolama uygulamasını göstermiştir. Bulgular göz önüne alındığında, önerilen PVB-PAA bazlı PCM'lerin umut verici bir malzeme olacağı ve termal kurulum, aktif termal soğutma uygulamaları ve güneş soğutma sistemleri ve güneş havası ısıtma sistemleri gibi sektörlerde pratik uygulamalara sahip olabileceği raporlanmıştır.

Zanjanijam ve diğerleri (Zanjanijam ve diğerleri, 2018a) yaptıkları bir çalışmada polipropilen (PP)/atık PVB karışımları hazırlamış ve atık PVB'nin içeriğindeki plastikleştiricinin karışım bileşenleri arasındaki dağılımını ve göçünü deneysel ve teorik yöntemlerle incelemiştir. PP ve PVB fazlarının camsı geçiş sıcaklıklarında gösterdiği değişiklikler plastikleştiricinin karışımdaki göç fenomenini akla getirmiştir. Gözlemi değerlendirmek için yapılan termal hesaplamalar, proses aşamasında PVB fazının içerdiği plastikleştiricinin buharlaştığını veya PP matrisinde yayılma ve lokalize olma eğilimi gösterdiğini doğrulayan sonuçlar vermiştir. Büyük kısmının PVB fazında kaldığı tespit edilen plastikleştiricinin göçü ve PP/PVB arayüzündeki dağılımının hazırlanan farklı karışımların davranışında önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

Düşük darbe dayanımına sahip matrisler için sertleştirici olarak atık PVB kullanımının incelendiği başka bir çalışmada Zanjanijam ve diğerleri (Zanjanijam, Hakim ve Azizi, 2018b) poliamid-6 (PA-6)/PVB karışımları ve PA-6/PVB/nanokil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin reolojik ve mekanik özellikleri ile mikro yapısı arasındaki ilişki araştırılarak PVB ağırlık fraksiyonu ile nanokil dahil edilmesinin etkileri incelenmiştir. Karışımlarda PVB içeriği arttırıldığında gerilme mukavemeti azalırken kopmada uzama önemli ölçüde artmıştır. Ağırlıkça %50-60 PVB içeren karışımlarda, PVB'nin yüksek tokluğu darbe dayanımında önemli bir iyileşme sağlamıştır. Bu sonuç, PVB ve PA zincirlerinin polar fonksiyonel grupları arasında oluşan güçlü etkileşimlerin darbe stresinin uygun şekilde transfer edildiğini işaret etmektedir. Kırık yüzeylerin morfolojisi, PVB'nin mekanik özellikleri oldukça geliştirdiğini gösterirken karışıma nanokil ilave edilmesiyle darbe mukavemetinde düşüş görülmüştür. TGA analizlerine göre PVB'nin

termal bozunması PA ile karıştırıldığında iyileşmiştir ancak nanokil eklenmesinin termal stabilite üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Güneş pilleri ve elektronik cihazların ısı transfer oranını güçlendirmek için Huang ve diğerleri (Huang, Lin ve Fang, 2018) termal iletkenlik artırıcı dolgu olarak grafen kullanılan PVB kompozitler hazırlamışlardır. İyi mekanik mukavemet, iyi stabilite, yüksek yapışma, esneklik, optik netlik gibi avantajlarıyla PVB destekleyici malzeme olarak seçilmiştir. Farklı kütle oranlarında (%5, %10, %15, %20, %25 ve %30) grafen plakaları (GP) ilave edilmiştir. Sonuçlara göre, iyi termal stabilite, yüksek termal iletkenlik ve mükemmel yalıtım gibi özelliklere sahip kompozitler hazırlanmıştır. Bunun yanında PVB'nin iyi yapışma ve düşük maliyet gibi özellikleriyle kompozitlerin daha uygun koşullarla hazırlanmasına olanak sağlamasına bağlı olarak GN dolgulu uygulamalarının yaygınlaşacağı öngörülmüştür.

Fenolik matris, tokluğu önemli derecede düşük bir termosettir. Barzoki ve diğerleri yaptıkları çalışmada fenolik bazlı lamine kompozit malzemelerin dayanıklılığını arttırmak için PVB nanofiberler uygulanmıştır (Barzoki, Rezadoust, Latifi ve Saghafi, 2018). İyi yapışma ve yüksek bağlanma özelliği ile PVB, fenolik reçinede sertleştirici olarak kullanılmıştır. PVB nanofiberler elektro-eğirme metodu ile cam/epoksi kompozitlerin orta katmanlarına direkt olarak uygulanmıştır ve nanofiber mat kalınlığının tokluk üzerine etkisi incelenmiştir. 25, 45 ve 65 μm kalınlıklarında hazırlanan PVB nanofiberlerinin tokluk üzerinde ayarlanabilir bir etkisi oldu kanıtlanmış ve belli bir değer üzerindeki kalınlıkta nanofiberlerin kırılma dayanımının azaldığı görülmüştür. Optimum nanofiber kalınlığı ise 25 μm olarak belirlenmiştir. SEM görüntülerine göre PVB nanofiberler kompozit tabakalar arasında köprü yaparak çatlağın yolundan sapmasına engel olmuşlardır.

Lin ve diğerleri (Lin, Wu, Juang, Fu ve Guo, 2016) yaptıkları çalışmada, PVB/CdS kompozit malzemeleri mikrodalga destekli elektro-eğirme işlemi ile sentezlenmiş ve fotokatalitik performansları boya bozunması açısından değerlendirilmiştir. CdS'nin fotokorozyon problemini çözmek ve fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için polimerik malzemeler aday bir katkı maddesidir. Bazı spesifik polimerler suda dağılabilir ve kararlı bir süspansiyon oluşturabilmektedir. Bu tür polimerler, fotokatalizör nanopartiküllerinin suda süspansiyon haline gelmesine izin vermektedir. Buna karşın polivinil bütiral (PVB) toksik olmayan, kokusuz ve çevre dostu bir polimerdir. Ayrıca foto-korozyon, nano boyutlu kristalitlerin polimerik bir desteğin yüzeyi üzerine dağıtılmasıyla en aza indirilebilmektedir. Bu bilgilere

bağlı olarak bu çalışmada bozulma kabiliyetinin kullanılan PVB ile arttırıldığı görülmüştür. Elde edilen PVB/CdS kompozit fiberler için en yüksek bozunma verimliliği % 78 olarak elde edilmiştir. PVB, görünür ışık aydınlatması altında CdS'nin fotokorozyon direncini geliştirmiş ve bu nedenle fotokatalitik reaksiyonlarda kullanım için uygun olduğu belirlenmiştir. Fiber şeklini koruyan mikrodalga destekli elektro-eğirme yöntemleri geniş reaksiyon alanı sağlamış ve pratik uygulamalarda kullanım için oldukça cazip olduğu sonucuna varılmıştır.

Swain ve diğerleri (Swain ve diğerleri, 2015), yaptıkları çalışmada PVB reçinelerini camdan ayırmak ve PVB'yi geri dönüştürmek için bir mekano-kimyasal ayırma işlemi geliştirmişlerdir. Kimyasal ayırma, mekanik ayırma ve her ikisini birlikte kullanan mekano-kimyasal ayırma yöntemleri araştırılmış ve bu süreçler arasında mekano-kimyasal ayırma işlemi en iyisi olarak belirlenmiştir. Optimizasyon yoluyla tam bir ayırma işlemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sürecin, daha sonra yarı endüstriyel ölçekte uygulanabilmesi için tüketici sonrası PVB'yi pilot ölçekte ayırabilir, saflaştırabilir ve yeniden kullanabilir olduğu rapor edilmiştir ve önemli bir küresel çevre sorununu basit bir olası mekano-kimyasal işlemle çözebileceği kanıtlanmıştır.

Peer ve diğerleri (Peer, Stecnika, Pavlinek, Filip, Kuritka ve Brus, 2014) yaptıkları çalışmada farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan PVB çözeltilerinin elektoreolojik özellikleri ve bunların elektro-eğrilebilirlikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Zayıf ve güçlü çözücülerle hazırlanan farklı viskozite oranlarına sahip PVB çözeltileri uygulanan elektrik alana farklı şekilde yanıt vermiştir. Güçlü çözücüler kullanıldığında nanofiberlerin kalitesi önemli ölçüde bozulurken zayıf çözücülerle daha yüksek kalitede elde edilmiştir. Zayıf çözücülerle hazırlanan farklı viskozite oranlarına sahip çözeltilerin bu oranın elektrik alanla birlikte artmasıyla elektro-eğrilme özelliklerinin iyileştiği kaydedilmiştir. Fakat bu artışın güçlü çözücülerle hazırlanan ve kalitesi kabul edilemez derecede olan nanofiberler için sabit olduğu bildirilmiştir.

Chen ve diğerleri (L.J. Chen, Liao, Lin, Chuan ve Fu, 2009) çalışmalarında, hücrelerin, virüslerin ve biyokimyasalların tespiti de dahil olmak üzere çeşitli sensör uygulamalarında kullanılmak üzere elektro-eğirme yöntemi ile PVB/silika nanofiber malzeme üretmişlerdir. Silika önemli ölçüde katalitik aktiviteye ve seçiciliğe sahip bir malzemedir. Kullanılan polivinilbütiral (PVB) mezogözenekli matris sistemi olarak işlev görmüştür. PVB toksik

olmayan, kokusuz, çevre dostu bir polimerdir ve çeşitli alanlarda fonksiyonel malzemeler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik malzemelerle uyumluluğu nedeniyle PVB'nin organik/inorganik hibrid kompozitlerin üretimi için mükemmel bir organik bileşen olduğu görülmüştür. PVB/silika nanofiberleri elektro-eğirme ile başarıyla üretilmiş ve PVB konsantrasyonunun arttırılması ile fiberlerde istenmeyen boncuk yapılar kaybolurken homojenliğin arttığı sonucu elde edilmiştir.

Valera ve Demarquette (Valera ve Demarquette, 2008) bir çalışmalarında, atık araba ön camlarının mekanik olarak ayrılmasıyla geri kazanılmış PVB, Polyamid-6 (PA-6) için bir darbe düzenleyici olarak test edilmiştir. Araba ön camları üretimi ve geri dönüşüm prosesinin PVB üzerinde ortaya çıkardığı değişiklikler değerlendirilmiştir. PA-6/orijinal PVB film ve PA-6/geri kazanılmış PVB film karışımları elde edilmiş ve bunların mekanik özellikleri, karışım morfolojisi, karışım imalatı ve geri dönüşüm işlemi sırasında PVB filminin yaptığı değişiklikler ışığında karşılaştırılmış ve açıklanmıştır. Çalışmada, bir tanesi endüstriyel bir geri dönüşüm şirketinden (R2) bir tanesi de kendi laboratuvarlarında elde ettikleri (R1) olmak üzere iki çeşit geri kazanılmış PVB film kullanılmıştır. Her iki öğütülmüş malzemeyi de önce elekten geçirmiş ve geçen malzemeyi ekstrüzyon yoluyla Polyamid-6 ile karıştırarak ürünlerini elde etmişlerdir. Sonuç olarak iki tür PVB katkısının da sentezlenen malzemenin tokluğunda çok önemli bir artış sağladığı gözlenirken gerilme mukavemetinde ve Young modül değerlerinde bir azalma gösterdiği görülmüştür.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmanın deneysel bölümü sunulmuştur. İlk olarak kullanılan malzemeler ve cihazlar tanıtılmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalar sırasıyla atık araba ön camlarından PVB geri dönüşümü ardından elde edilen atık PVB (A-PVB) ve kontrol grubu olarak ticari PVB (K-PVB) filminden elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber eldesi için çözeltilerin hazırlanması ve morfolojik, fizikokimyasal ve termal karakterizasyonlarının yapılarak malzeme özelliklerinin belirlenmesidir.

4.1. Materyaller ve Metod

4.1.1. Materyaller

Atık otomobil ön camı, Türkiye'nin önde gelen araç camı onarım ve değiştirme şirketi Carglass'tan tedarik edilmiştir. Ticari PVB film (Butasit) DuPont (Delaware, USA)'tan tedarik edilmiştir. Dimetilformamid (DMF): saflık% 99.8, tetrahidrofuran (THF): saflık>% 99.9, her ikisi de Sigma Aldrich Co., Ltd., ABD'den satın alınmıştır. n-Hekzan: saflık $\geq$ % 95, Merck KGaA, Darmstad, Almanya'dan satın alınmıştır.

4.1.2. Metot

Atık araba ön camlarından PVB geri dönüştürülmesi

35 gram atık ön cam, 24 saat boyunca 150 ml THF içinde çözülmüştür. Böylece, PVB ve cam tamamen birbirinden ayrılmıştır. PVB çökeltisi, elde edilen PVB çözeltisine 100 ml n-Hekzan ilave edilerek elde edilmiştir. Oluşan çökelti ayrıldıktan sonra 2 saat boyunca 50° C'de vakumlu bir fırında kurumaya bırakılmıştır.

PVB nanofiberlerin hazırlanması

Geri dönüştürülmüş ve ticari PVB'den elektro-eğirme çözeltilerinin hazırlanması

PVB nanofiberlerinin hazırlanması için 70:30 oranında bir DMF ve THF karışımı içinde PVB çözeltisi (ağırlıkça % 20) hazırlanmıştır. Hem geri dönüştürülmüş hem de saf PVB çözeltisi aynı şekilde hazırlanmıştır.

Polimerlerin çözücü içinde tamamıyla çözünmesini sağlamak için, tüm çözeltiler 24 saat boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Ayrıntılı elektro- eğirme işlemi parametreleri, numunelerin isimlendirilmesi ve çözelti içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Laboratuvar ölçekli elektro-eğirme sistemi Teknotıp Analytical Systems Ltd.'den (Ankara, Türkiye) satın alınmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler dikkatli bir şekilde 5 ml'lik şırıngalara yerleştirildi ve şırınga iğnesi bir DC güç kaynağına bağlandı. Boncuk kusuru olmadan düzgün morfoloji elde etmek için çözelti akış hızları ($0,7-1 \text{ mLh}^{-1}$), uygulanan voltaj (sabit) ve topraklanmış kolektör ile iğne ucu arasındaki mesafe (17-22,5 cm) ön çalışmalarla belirlenmiştir. Fiber morfolojisi dikkate alınarak, elde edilen fiberlerin nihai kalitesine göre parametreler belirlenmiştir. Belirtilen parametreler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Elektro-eğirme işlemi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Elektro-eğirme İşlemi Parametreleri ve Numunelerin İsimlendirilmesi

		Örnekler	Akış Hızı	Uygulanan Voltaj	İğne Ucu-Kolektör Arası Mesafe	Döner Kolektör Hızı
			(mL.h^{-1})	(kV)	(cm)	(rpm)
Kolektör Tipi	Düz Plaka	Geri Dönüştürülmüş A-PVB (20%)	0.5	15	20	-
		Ticari K-PVB (20%)	0.8	15	20	-
	Döner Plaka	Geri Dönüştürülmüş A-PVB (20%)	1.0	15	20	1200
		Ticari K-PVB (20%)	1.2	15	20	1200

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. FTIR analizi

A-PVB ve K-PVB'nin geliştirilmiş tüm nanofiberlerinin FTIR spektrumları, bir Nicolet FTIR Spektrometre kullanılarak fonksiyonel kimyasal bağını tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. Numuneler, cihazın inceleme yüzeyine yerleştirildi ve spektrumlar, 16 taramada 4 cm^{-1} çözünürlük ile 500 ila 4000 cm^{-1} arasında değişen bir dalga boyunda toplanmıştır. Spektrumları analiz etmek için Thermo Fisher Scientific'in OMNIC görüntüleyici yazılımı kullanılmıştır.

4.2.2. NMR analizi

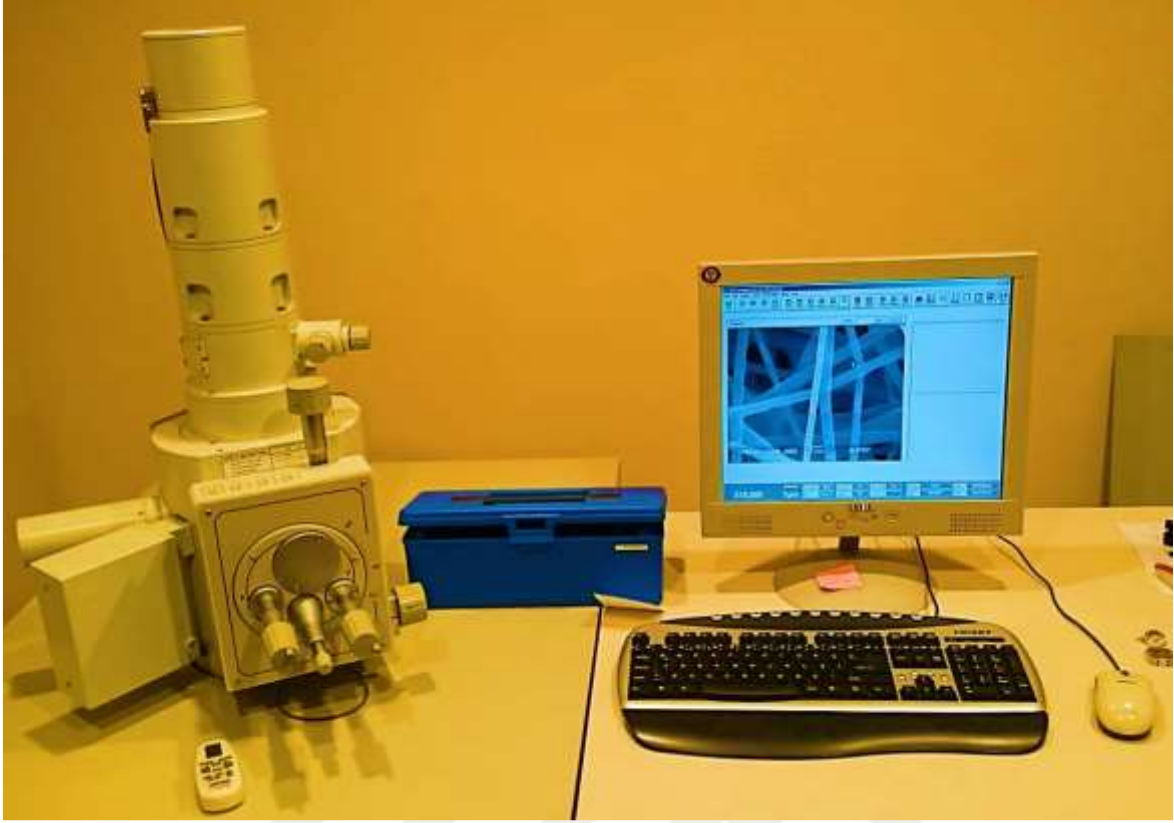
Tüm NMR spektrumları, CDCl_3 içinde bir Bruker 300 (1H: 300 MHz, 13C: 75 MHz) NMR spektrometre (Bruker Corporation, Almanya) üzerinde kaydedilmiştir. Kimyasal kayma değerleri, referans standardı olarak kullanılan TMS'e göre ppm cinsinden bildirilmiştir, J, Hz olarak. Veriler şu şekilde rapor edilir: kimyasal kayma (δ), çokluk (s = singlet (tekli), s = broad singlet (geniş tekli), d = dublet (ikili), t = triplet (üçlü), q = quadruplet (dörtlü), qt = quintet (beşli), st = sextuplet (altılı), m = multiplet (çoklu)), sinyal özellikleri (br = broad (geniş), ap = apparent (görünür)) ve Herzt cinsinde eşleme sabiti (J) ve entegre yoğunluk.

4.2.3. XRD analizi

XRD analizleri, üretilen nanofiberlerin yapısal özellik tayini için APD 2000 Pro difraktometre (GNR, ABD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kırınım desenleri, 25°C 'de, $(2\theta) = 10\text{-}80^\circ$ tarama aralığında, 40 kV ve 30 mA'da her numune için $0.01^\circ/\text{s}$ tarama hızıyla kaydedilmiştir.

4.2.4. SEM analizi

Geliştirilen nanofiberlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopuyla 10 kV 'de ve 500 ve $5,000$ büyüme aralığında incelenmiştir (Bkz. Resim 4.1.). Numuneler inceleme öncesinde olası parlamaları önlemek için 90 saniye altınla kaplanmıştır (Polaron SC 502).



Resim 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

4.2.5. AFM analizi

Atomik kuvvet mikroskobu çalışmaları XE-100 AFM model (Park Systems Corp., Suwon, Kore) AFM cihazı ile SmartScan™ programı kullanılarak yapılmıştır (Bkz. Resim 4.2.). AFM analizi için fiberler elektro-eğirme işlemi sırasında bir-iki dakika lamel yüzeyine toplanarak incelenmiştir. Numunelerin yüzey topografya görüntüleri, oda koşullarında, 0,5 Hz tarama hızında ve tapping modda yapılmıştır. Analizde NCM15 ‘non-contact ve tapping’ özellikli uç (tip) ile çalışılmıştır. Örneklerin 2D, 3D topografya görüntüleri ve yüzey pürüzlülüğü değerleri XEI-7 programı kullanılarak elde edilmiştir.



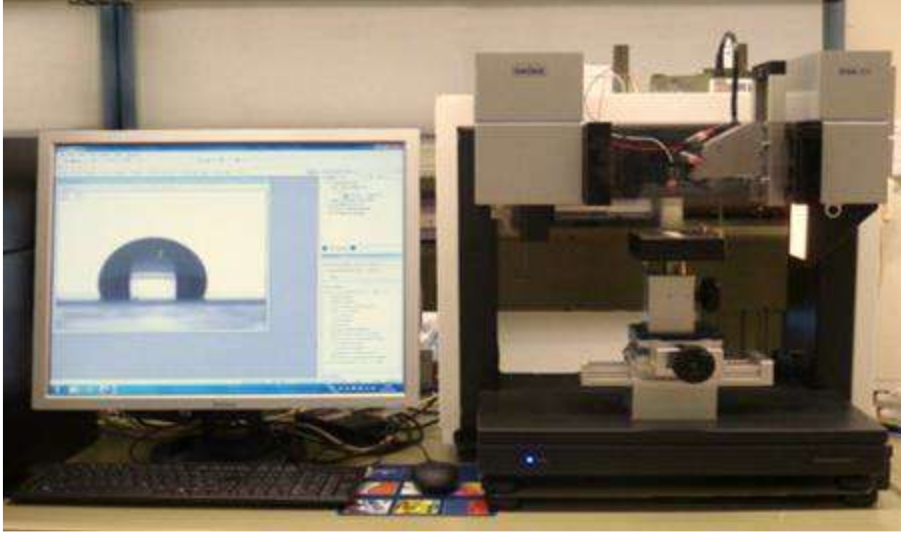
Resim 4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu

4.2.6. DSC analizi

PVB'nin geri dönüştürülmüş ve ticari nanoliflerinin numuneleri termal olarak PerkinElmer Pyris Diamond diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile karakterize edilmiştir. Ölçümler, azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızı ve -30 °C ila 300 °C sıcaklık aralığında alınmıştır.

4.2.7. Yüzey temas açısı analizi

PVB nanofiberlerin yüzey ıslanabilirliğini analiz etmek için yüzey temas açısı analizi yapılmıştır. Analiz için numuneler cihaz (Krüss DSA 100, Almanya) haznesine yerleştirilerek 'sessile drop' yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Temas açısı değerleri mikro enjektör yardımıyla her birinin hacmi 3µL'ye eşit olan damlalar halinde yüzeye yerleştirilerek ölçülmüştür. Her numunenin yüzeyinde farklı alanlardan en az üç ölçüm yapılarak ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır (Bkz. Resim 4.3.).



Resim 4.3. Temas Açısı Ölçüm Cihazı

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Karakterizasyon Sonuçları

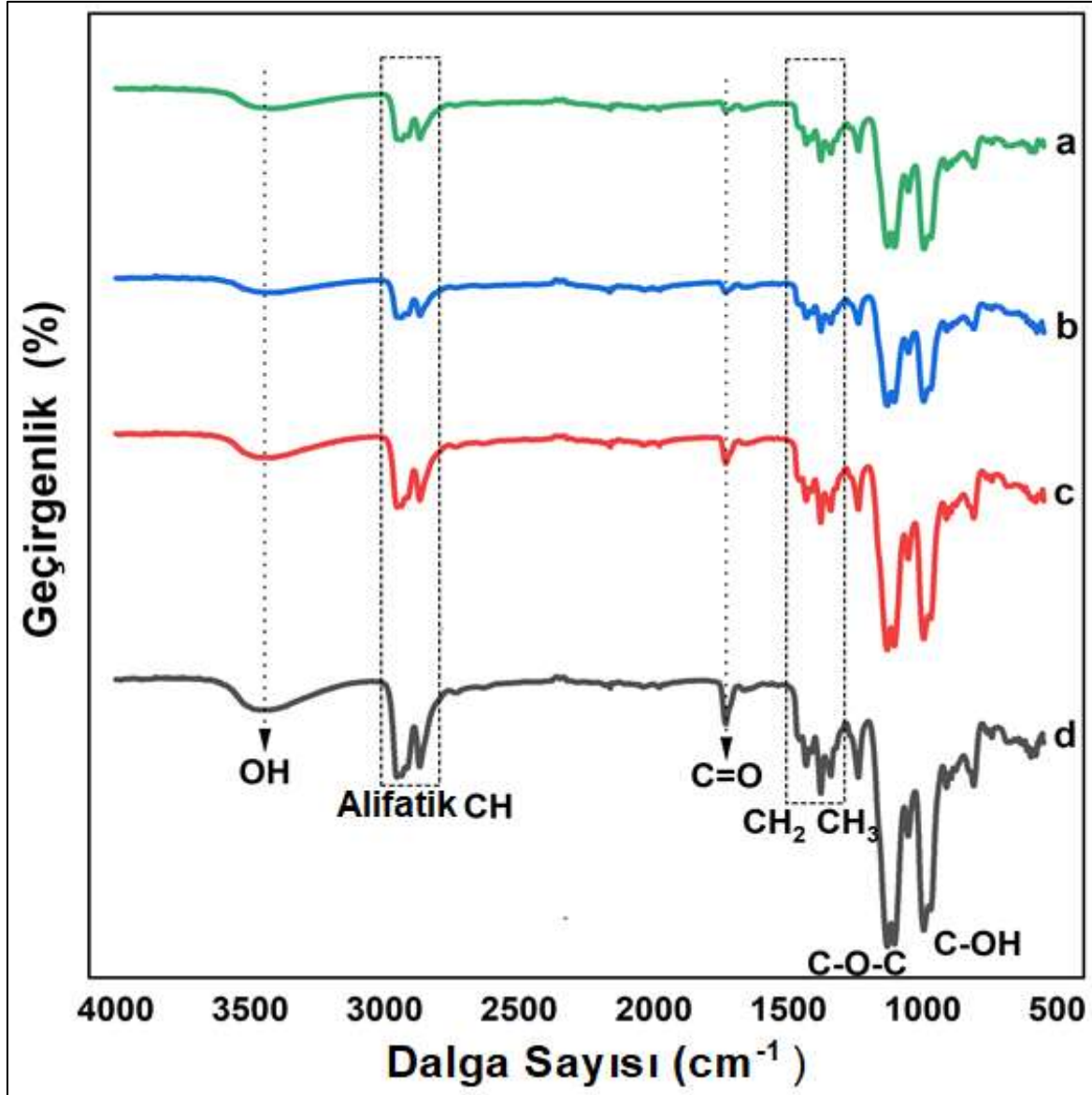
5.1.1. FTIR analizi

Geri dönüştürülmüş PVB ve ticari PVB'den elde edilen elektro-eğrilmiş nanofiberler, Şekil 1'de gösterildiği gibi FTIR spektrumlarında benzer pikler sergilemiştir. 2870 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} deki pikler, doymuş CH, CH_2 ve CH_3 gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1433 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} ve 1342 cm^{-1} deki pikler CH bükülme titreşimini göstermektedir. 1732 cm^{-1} deki pik, asetat grubunun C = O gerilme titreşimi ile ilgilidir. 996 cm^{-1} ve 1239 cm^{-1} deki pikler, asetat grubunun C-O-C gerilme titreşimine atfedilir (Corroyer ve diğerleri, 2013).

Ayrıca literatür ile karşılaştırıldığında geri dönüştürülmüş PVB ve ticari PVB'ye ait IR spektrumlarının aynı olduğu belirlenmiştir (Dognani ve diğerleri, 2019; Corroyer ve diğerleri, 2013). İlgili fonksiyonel grupların IR spektrumları çizelge 5.1.'de listelenmiştir. FTIR sonuçları, geri dönüştürülmüş ve ticari PVB arasında elektro-eğirme işlemi veya geri dönüşüm işlemi nedeniyle hiçbir kimyasal farklılık göstermemiştir.

Çizelge 5.1. Fonksiyonel Grupların IR Spektrumları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)					Gruplar
Literatür	Ticari PVB		Geri Dönüştürülmüş PVB		
	Döner Plaka	Düz Plaka	Döner Plaka	Düz Plaka	
3490	3424		3424		OH (VA)
2850 ve 3000	2870 ve 2955		2870 ve 2955		CH ₃ ,CH ₂ ,CH
1400 ve 1280	1433 ve 1342		1433 ve 1342		Alifatik CH
1740	1732		1732		C=O (Vac)
1200	1239		1239		Ester
1100	1105		1105		C-O-C (VB)
960	996		996		Asetal (VB)



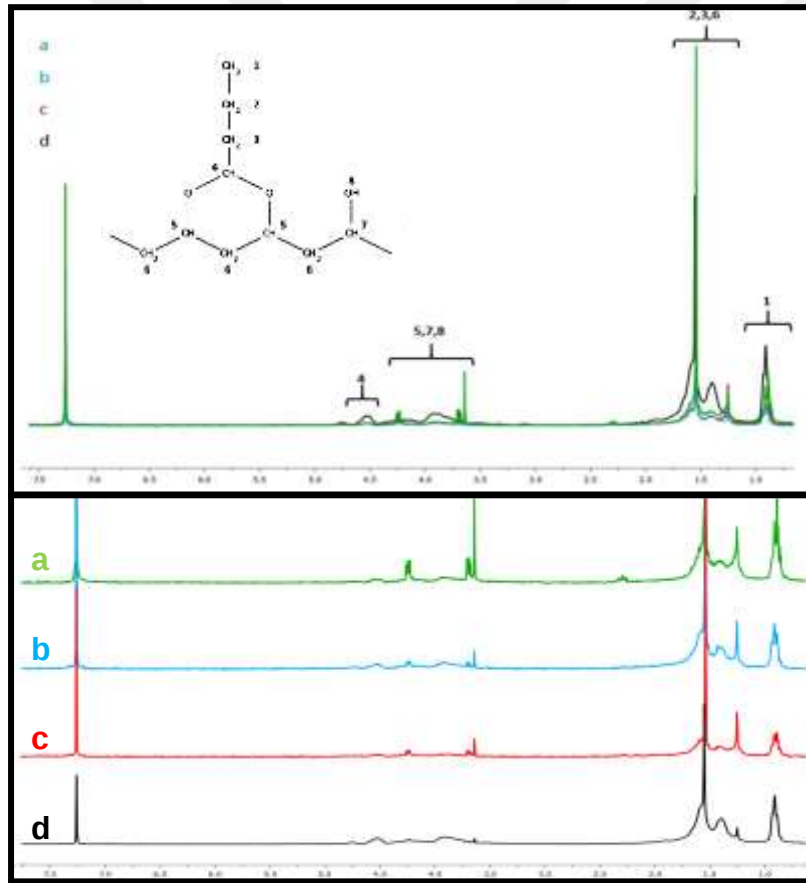
Şekil 5.1. FT-IR Spektrumları: a) Düz plaka üzerinde üretilen K-PVB, b) Düz plaka üzerinde üretilen A-PVB, c) Döner plaka üzerinde üretilen K-PVB, d) Döner plaka üzerinde üretilen A-PVB'nin FTIR spektrumları.

5.1.2. NMR analizi

FTIR analizi, fonksiyonel grupları belirlemek için iyi bir yöntem olmasına rağmen, ticari PVB ve geri dönüştürülmüş PVB nanofiberler arasındaki olası kimyasal yapı farklılıklarını belirlemek için daha ayrıntılı analizler gerekmektedir. Bu nedenle PVB'nin tipik spektrumlarının doğrulanmasını sağlamak için ^1H NMR analizi yapılmıştır. Elektro-eğrilmiş A-PVB ve K-PVB nanofiberlerin NMR analiz sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında, elde edilen spektrumların birbirine çok benzediği görülmüştür. ^1H NMR kimyasal kaymaları, standart madde tetrametilsilan piki (d 0.0 ppm) referans alınarak ppm cinsinden

bildirilmiştir. Veriler şu şekilde rapor edilir: kimyasal kayma (δ), çokluk (s = singlet (tekli), s = broad singlet (geniş tekli), d = dublet (ikili), t = triplet (üçlü), q = quadruplet (dörtlü), qt = quintet (beşli), st = sextuplet (altılı), m = multiplet (çoklu)), sinyal özellikleri (br = broad (geniş), ap = apparent (görünür)) ve Herzt cinsinde eşleme sabiti (J) ve entegre yoğunluk. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (s, 1H), 4.53 (d, $J = 25.6$ Hz, 1H), 4.24 (s, 1H), 4.75 – 3.42 (m, 2H), 4.86 – 3.48 (m, 2H), 1.76 – 1.17 (m, 4H), 1.69 – 1.20 (m, 3H), 1.84 – 0.68 (m, 5H), 1.08 – 0.75 (m, 1H), 1.07 – 0.79 (m, 1H).

Şekil 5.2’de, PVB nanofiberlerin NMR spektrumları verilmiş ve Çizelge 5.2’de, NMR verilerini listelenmiştir.



Şekil 5.2. NMR Spektrumları: PVB'nin ^1H NMR spektrumları a) Düz plakada üretilen K-PVB, b) Döner plakada üretilen K-PVB, c) Düz plakada üretilen A-PVB, d) Döner plakada üretilen K-PVB.

Çizelge 5.2. CDCl₃'te ¹H NMR Spektrumları

		Kimyasal Kayma Değerleri (δ,ppm)	
	Yapısal Birim	Deneysel	Literatür
1	Bütiral Metil CH ₃	0.91	0.90 ^{a,b}
2	Bütiral ve Alkol Metilen CH ₂	1.25-1.85	1.2-1.8 ^{a,b}
3	Bütiral ve Alkol Metilen CH ₂	1.25-1.85	1.2-1.8 ^{a,b}
4	Bütiral Dioksimetin O-CH-O	4.53-4.75	4.6-4.8 ^{a,b}
5	Metin Bütiral CH	3.57-4.31	3.6-4.4 ^{a,b}
6	Bütiral ve Alkol Metilen CH ₂	1.25-1.85	1.2-1.8 ^{a,b}
7	Metin Bütiral CH	3.57-4.31	3.6-4.4 ^{a,b}
8	Vinil OH	3.57-4.31	3.6-4.4 ^c

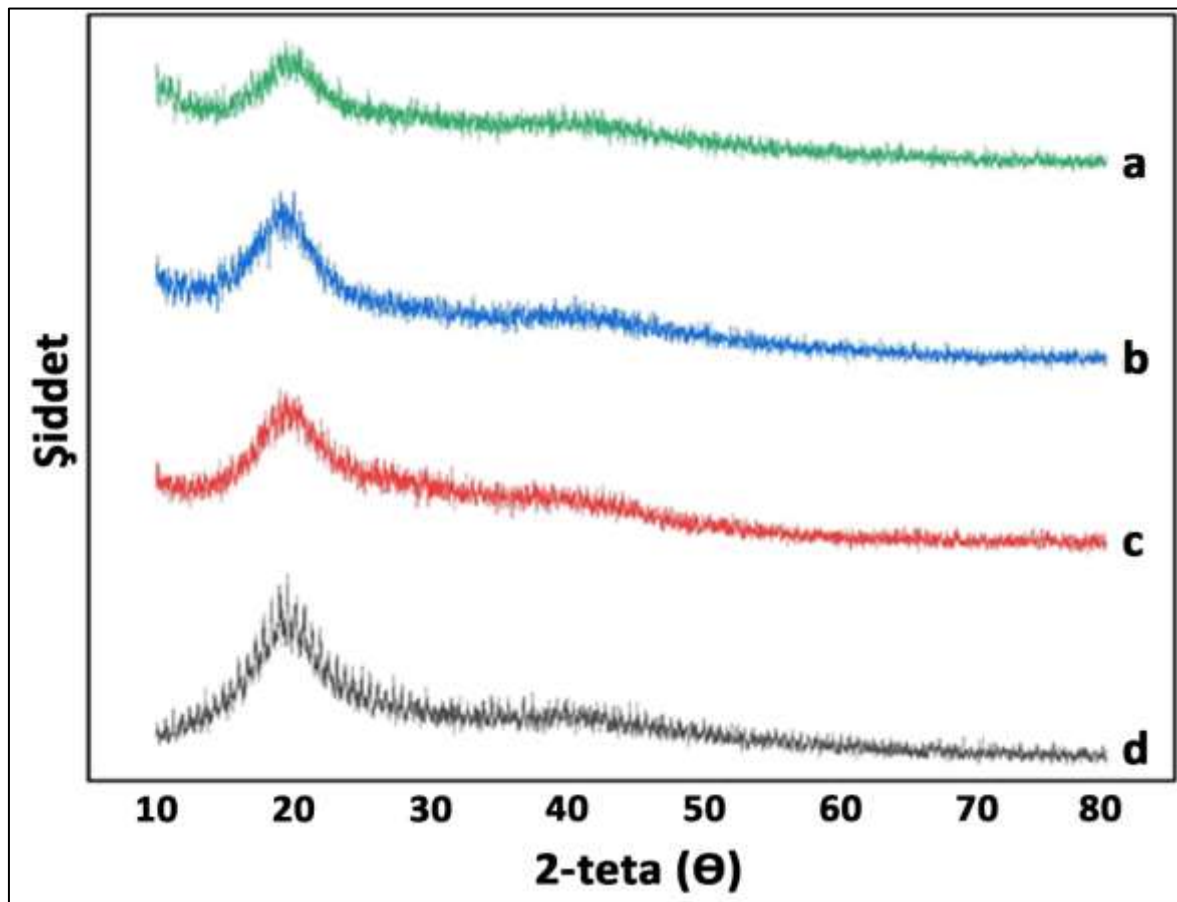
a: (Qin ve Cheng, 2016); b: (Olabisi ve Adewale, 2016: 103); c: (Fulmer ve diğerleri, 2010)

Ticari PVB ve geri dönüştürülmüş PVB nanofiberler için NMR spektrumlarının karşılaştırması, hemen hemen aynı kimyasal kaymaları göstermiştir. Ticari PVB için, 3.65, 3.7 ve 4.26 ppm'de görülen üç kimyasal pikin yüksek yoğunluğu, plastikleştiricileri işaret etmektedir. İlginç bir şekilde, bu piklerin yoğunluğu geri dönüştürülmüş PVB için daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, geri dönüşüm işlemi sırasında gerçekleşen plastikleştirici kaybından olabilir. Daha önce Swain ve diğerlerinin çalışmasında da rapor edildiği gibi, hem geri dönüştürülmüş hem de ticari PVB'de plastikleştirici piklerinde oldukça az kirlenmeler gözlemlenmiştir (Swain ve diğerleri, 2015). Sonuç olarak, FTIR ve NMR spektrumları geri dönüştürülmüş PVB'nin ticari PVB ile benzer kimyasal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.

5.1.3. XRD analizi

Nanofiberlerin kristal yapılarının geri dönüşüm ve elektro-eğirme işlemleri sonrasında korunduğunu belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. PVB, iyi bilinen bir termoplastik malzemedir. Doğası gereği amorf bir yapıya sahiptir, sadece yüksek VA içeriğine sahip polimerler kristalin özellikler gösterir (Olabisi ve Adewale, 2016: 104). İşlenmemiş PVB,

literatürü takiben 20°'de geniş bir kırınım tepe noktasına sahip amorf bir polimerdir (Dang ve diğerleri, 2017). PVB'nin keskin tepe noktaları olmayan yapısı onun amorf ve kristalin olmadığını göstermektedir (Lin, Zhu, Alva ve Fang, 2018). Şekil 5.3, imal edilen elektro-eğrilmiş nanoliflerin XRD desenlerini göstermektedir. Buna göre, tüm elektro-eğrilmiş nanofiberler amorf yapılarını korumuş ve kristal tepe noktaları olmadan geniş bir kırınım modeli sergilemişlerdir. Bu sonuç FTIR ve NMR verilerini tamamlar; hem geri dönüştürülmüş PVB hem de ticari PVB nanofiberlerin geri dönüşüm ve/veya elektro-eğirme işleminden sonra orijinal yapılarını koruduklarını kanıtlamaktadır.

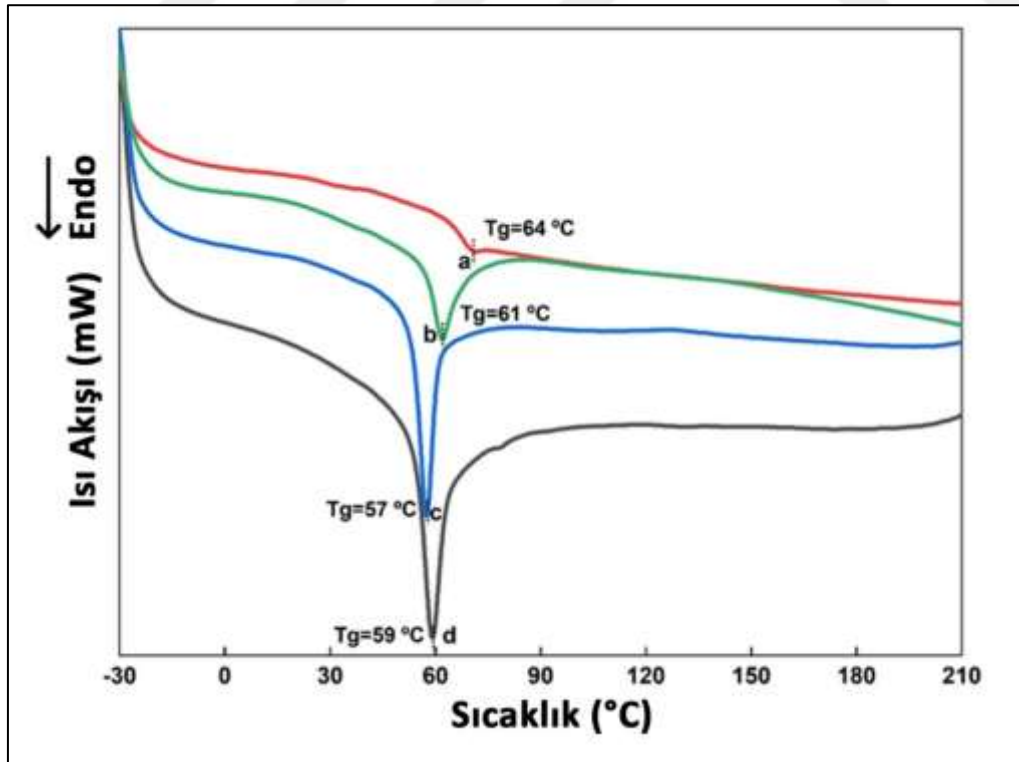


Şekil 5.3. XRD kırınım desenleri: a) Düz plaka üzerinde üretilen K-PVB, b) Düz plaka üzerinde üretilen A-PVB, c) Döner plaka üzerinde üretilen K-PVB, d) Döner plaka üzerinde üretilen A-PVB.

5.1.4. DSC analizi

DSC analizi, Şekil 5.4'te gösterildiği gibi, PVB bazlı elektro-eğrilmiş nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin (T_g) 57-64 °C arasında olduğunu göstermiştir. Araba ön camlarında kullanılan PVB için plastikleştiriciler, yaygın olarak kullanılan katkı

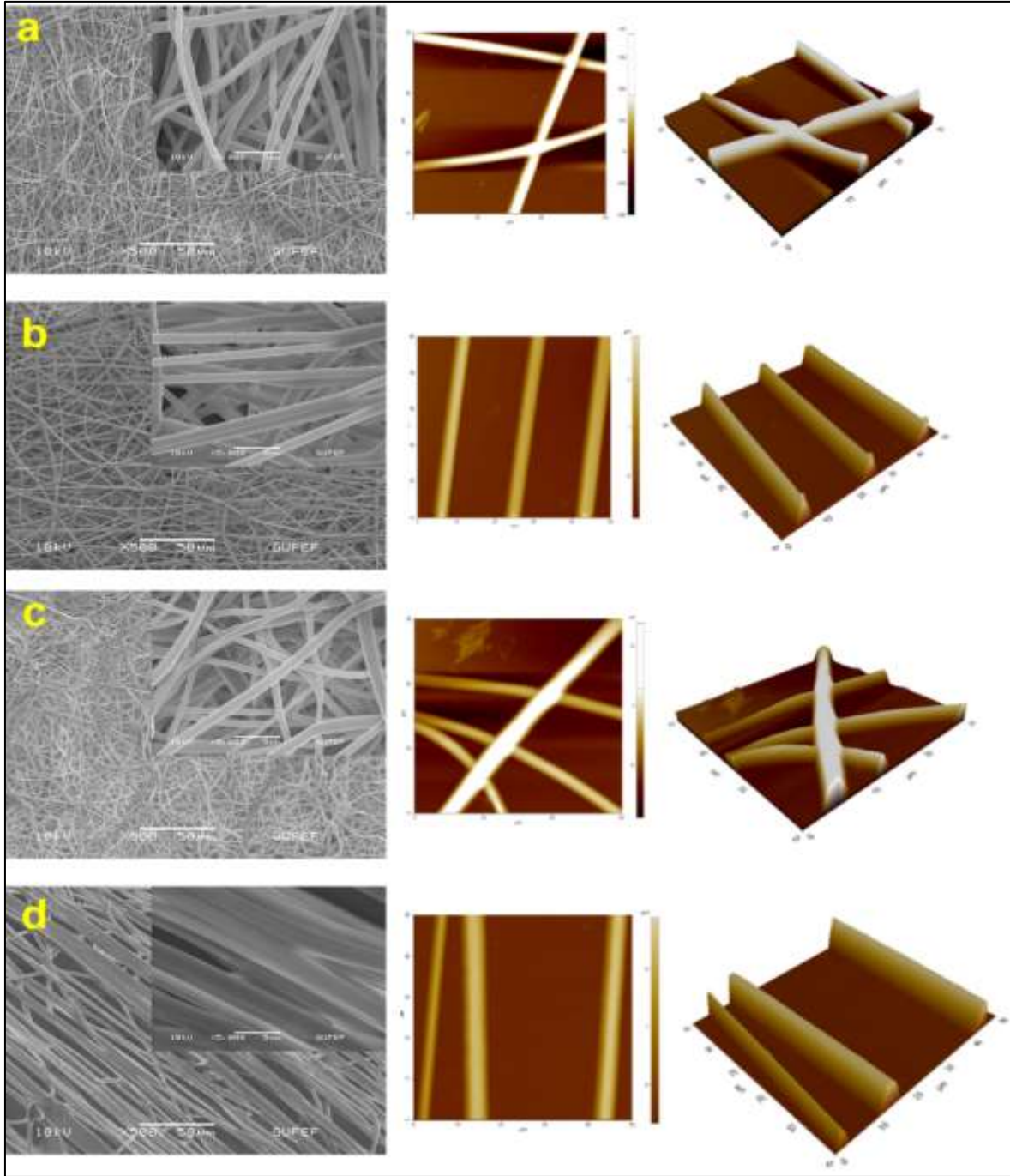
maddeleridir (örneğin; alkil ftalat, dibutil sebakat ve trietilen glikolün di-2-etilheksanoatı) (Sônego ve diğerleri, 2015; Dhaliwal ve Hay, 2002). Polimerde plastikleştiricilerin varlığı, polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırmaktadır. Buna bağlı olarak, polimerin T_g değerini etkilemektedir. Literatüre göre, işlenmemiş PVB'nin T_g değeri (plastikleştirici içermez) 70°C 'den yüksektir (Olabisi ve Adewale, 2016: 104; Dhaliwal ve Hay, 2002). Bu nedenle, bu araştırmada kullanılan geri dönüştürülmüş ve ticari PVB için ölçülen $57\text{-}64^{\circ}\text{C}$ arasındaki T_g değeri, plastikleştirici içeriğine dair kanıt sağlamaktadır. Geri dönüştürülmüş PVB ve ticari PVB örnekleri birbiri ile karşılaştırıldığında, düz plakada üretilen K-PVB ve döner plakada üretilen K-PVB, sırasıyla 57°C ve 59°C 'lik en düşük cam geçiş sıcaklıklarını sergilemiştir. Geri dönüştürülmüş PVB numuneleri, düz plakada üretilen A-PVB ve döner plakada üretilen A-PVB'ye karşılık gelen değerler sırasıyla 61°C ve 64°C idi. Geri dönüştürülmüş PVB nanofiberlerine ait T_g değerlerindeki bu artış, geri dönüştürme işlemi sırasında plastikleştirici kaybindan kaynaklanıyor olabilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, polivinil bütiralin termal analizle karakterizasyonunu bildiren Dhaliwal ve arkadaşlarının çalışmasına çok benzerdir (Dhaliwal ve Hay, 2002). Ayrıca geri dönüştürülen malzemenin T_g 'sindeki artışın plastikleştirici kaybı ile tutarlı olduğunu da belirtmişlerdir.



Şekil 5.4. DSC termogramları: a) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB, b) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, c) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB.

5.1.5. Yüzey morfolojisi analizleri

Bu çalışmada, rastgele veya hizalanmış morfolojiye sahip PVB bazlı elektro-eğrilmiş nanofiberler düz ve döner toplayıcılar kullanılarak üretilmiştir. Üretilen nanofiberlerin morfolojisi 10 kV'de, 500 ve 5000 büyüme aralığında, SEM analizi ile mikro düzeyde incelenmiştir. Elektro-eğrilmiş malzemelerin SEM analizinin yanı sıra, Şekil 5.5'da gösterildiği gibi fiber yapılarıdaki tek fiberin yüzey morfolojisini göstermek için AFM kullanılmıştır. Elektro-eğrilmiş nanofiber malzemeler, hem ticari hem de geri dönüştürülmüş PVB'den başarılı bir şekilde herhangi bir kusur (örn. boncuk, kürecikler, kötü tanımlanmış şekil, vb.) olmadan üretilmiştir. Üretilen tüm elektro-eğrilmiş nanofiberler, kullanılan toplayıcıya göre rastgele veya hizalanmış fiber yapılar sunmaktadır. Özetle, geri dönüştürülmüş veya ticari PVB'den elde edilen elektro-eğrilmiş nanofiberlerin mikro ve nano ölçekte benzer morfolojik özellikler gösterdiği sonucuna varılabildiği gibi geri dönüştürülmüş PVB'den yüksek kaliteli, rastgele ve hizalanmış morfolojiye sahip nanofiberler üretmenin mümkün olduğu görülmüştür.

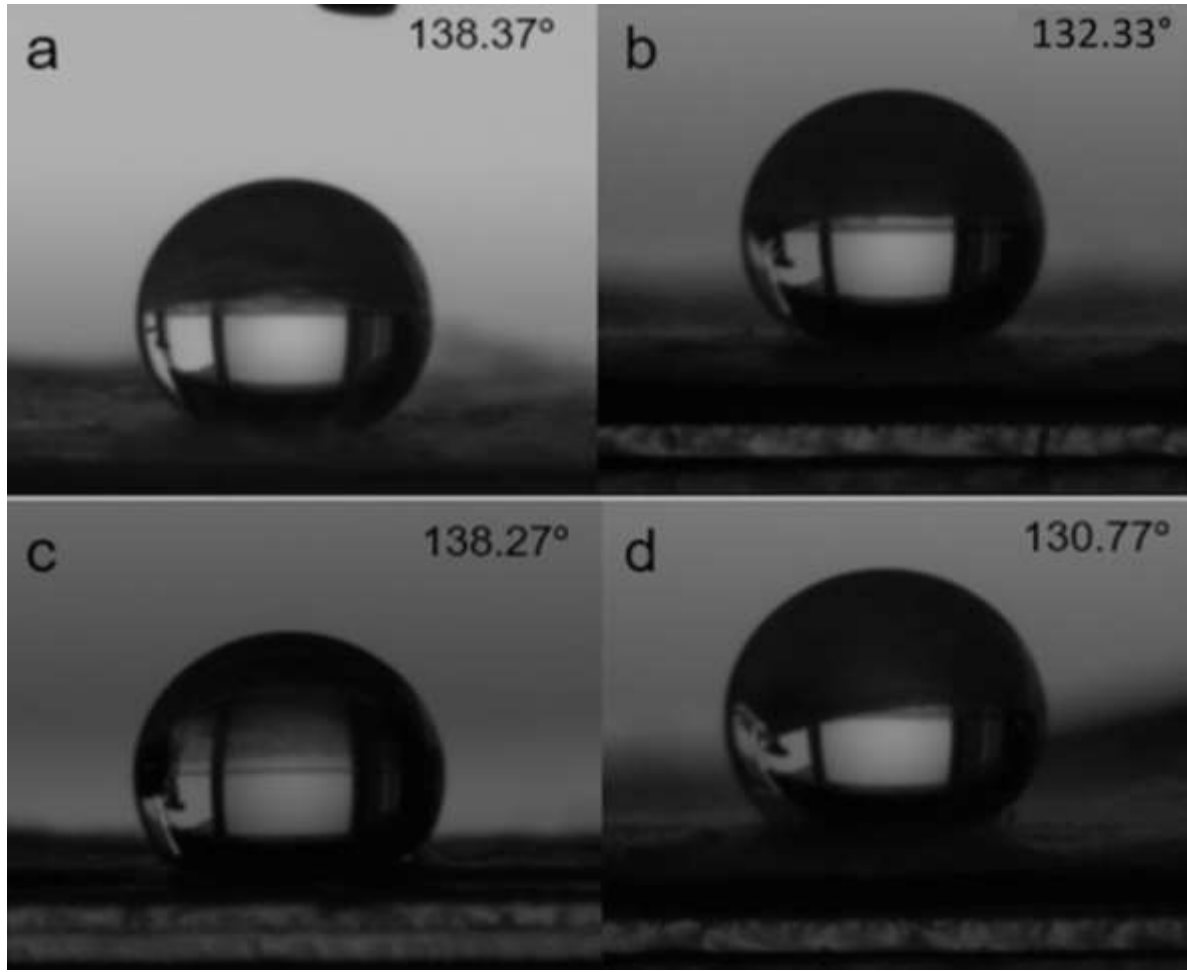


Şekil 5.5. SEM ve AFM görüntüleri: a) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, b) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB, c) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB.

5.1.6. Yüzey temas açısı analizi

Katı bir yüzeyin sıvıya maruz kaldığında gösterdiği davranış, malzemenin hidrofilik/hidrofobik özelliklerini anlamamızı sağlayan çok önemli bir özellik olan ıslanabilirlik olarak adlandırılır. Temas açısı, ıslanabilirliğin nicel bir ölçüsüdür (Kahraman

ve diğeri, 2019). Çeşitli bir çok malzemenin arasında PVB kimyasal yapısındaki vinil bütiral ve vinil hidroksil grupları ile hem hidrofilik hem hidrofobik özellik gösterir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda PVB'nin elektro-eğrilmiş nanofiber yapılarının hidrofobikliği araştırılmıştır (Yan ve diğeri, 2016). Ticari ve geri dönüştürülmüş PVB'lerden hazırlanan nanofiberlerin yüzey ıslanabilirliğini (hidrofiliklik/hidrofobiklik) incelemek için yapılan temas açısı analiz sonuçları Resim 5.1'de verilmiş ve Çizelge 4.2'de listelenmiştir.



Resim 5.1. Elektro-eğrilmiş nanofiberlerin temas açısı değerleri: a) Düz toplayıcıda üretilen A-PVB, b) Düz toplayıcıda üretilen K-PVB, c) Döner toplayıcıda üretilen A-PVB, d) Döner toplayıcıda üretilen K-PVB.

Çizelge 4.2. PVB Nanofiberlerin Temas Açısı Değerleri

		Numune Adı	Temas Açısı (°)
Toplayıcı Tipi	Düz Toplayıcı	A-PVB	138,37
		K-PVB	132,33
	Döner Toplayıcı	A-PVB	138,27
		K-PVB	130,77

Resim 5.1’de görüldüğü üzere hem düz toplayıcıda üretilen hem de döner plakada üretilen geri dönüştürülmüş ve ticari PVB nanofiberlerin suya yapışma eğilimi oldukça düşüktür bu da hidrofobikliği göstermektedir (Kahraman ve diğerleri, 2019). Görüldüğü gibi nanofiberlerin temas açısı değerleri sırasıyla; düz toplayıcıda üretilen A-PVB, düz toplayıcıda üretilen K-PVB, döner toplayıcıda üretilen A-PVB ve döner toplayıcıda üretilen K-PVB için 138,37°, 132,33°, 138,27° ve 130,77°’dir. Tüm numeneler yüksek hidrofobiklik göstermiştir. Bunun yanında hem düz hem de döner toplayıcıda üretilen geri dönüştürülmüş nanofiberler aynı temas açısını sergilerken düz toplayıcıda üretilen K-PVB ve döner toplayıcıda üretilen K-PVB nanofiberlerin temas açısı değerleri arasında fark görülmüştür. Bu fark yüzey pürüzlülüğüne büyük ölçüde etki eden elektro-eğirme koşullarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde meydana gelebilecek farklılıklarla açıklanabilir. Literatürde de belirtildiği üzere bir yüzeyin hidrofobikliği yüzey pürüzlülüğüne, porozite, fiber çapı ve yüzey topoğrafyasına bağlıdır, yüzey ne kadar pürüzlü ve gözenekli olursa hidrofobiklik de o kadar artmaktadır (Kahraman ve diğerleri, 2019; Chen ve diğerleri, 2019; Yener ve Jirsak, 2012). Sonuç olarak geri dönüştürülmüş PVB’den hazırlanan tüm nanofiberler ticari PVB’den hazırlanan nanofiberlere benzer şekilde 130°’nin üzerinde ölçülen temas açısı değerleri ile yüksek hidrofobik özellik göstermiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan çalışmada, polivinil bütiralin geri dönüşüm süreci ve elektro-eğrilmiş nanofiber malzemelerinin rastgele ve hizalanmış morfoloji ile üretimi araştırılmıştır. Geri dönüştürülmüş PVB'nin yeniden kullanımının uygunluğunu anlamak için, farklı teknikler (yani, kızılötesi spektroskopisi (IR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), X-ışını kırınımı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı analizi (DSA)) elektro-eğrilmiş nanofiber malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Geri dönüştürülmüş PVB'nin özellikleri ticari PVB ile karşılaştırılmıştır. XRD desenleri, IR ve NMR verilerini tamamlamış yani hem geri dönüştürülmüş PVB hem de ticari PVB nanofiberlerin orijinal yapılarını koruduklarını kanıtlamıştır. DSC analizi, PVB bazlı elektro-eğrilmiş nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 57-64 °C arasında olduğunu göstermiştir. Geri dönüştürülmüş PVB ve ticari PVB örnekleri karşılaştırıldığında, düz plakada üretilen K-PVB ve döner plakada üretilen K-PVB sırasıyla 57 °C ve 59 °C olan en düşük camsı geçiş sıcaklığı değerlerini sergilemiştir. Geri dönüştürülmüş PVB numuneleri, düz plakada üretilen A-PVB ve döner plakada üretilen A-PVB için karşılık gelen değerler ise sırasıyla 61 °C ve 64 °C idi. Geri dönüştürülmüş PVB malzemelerinin T_g değerindeki artış, geri dönüştürme işlemi sırasında gerçekleşen plastikleştirici kaybından kaynaklanıyor olabilir. Electro-eğrilmiş nanofiber malzemeler, hem ticari PVB'den hem de geri dönüştürülmüş PVB'den herhangi bir kusur (örneğin boncuk, kürecikler, kötü tanımlanmış şekil vb.) olmadan başarıyla üretilmiştir. Üretilen tüm elektro-eğrilmiş nanofiberler, kullanılan toplayıcıya göre rastgele veya hizalanmış fiber yapılar sunar. Geri dönüştürülmüş veya ticari PVB'den elde edilen elektro-eğrilmiş nanofiberlerin mikro ve nano ölçekte benzer morfolojik özellikler göstermiştir. Özetle, geri dönüştürülmüş PVB'den yüksek kaliteli, rastgele ve hizalanmış morfolojiye sahip nanolifler üretmek mümkündür. Geri dönüştürülmüş PVB'den hazırlanan tüm nanofiberler ticari PVB'den hazırlanan nanofiberlere benzer şekilde 130°'nin üzerinde ölçülen temas açısı değerleri ile yüksek hidrofobik özellik göstermiştir. Bu nedenle, geri dönüştürülmüş PVB elektro-eğrilmiş nanofiber malzemeler tekstil, kaplama, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu araştırma, istenen özelliklere sahip A-PVB bazlı fiber malzemelerin

imalatına yönelik yenilikçi bir yol başlatabilir ve bu da A-PVB'nin yeniden kullanımını genişletecektir.



KAYNAKLAR

- Albert, M., Čitbajová, J., Knapčíková, L., Behún, M., and Behúnová, A. (2019). Positive environmental and economic impact of polyvinyl butyral waste material after recycled windscreen. *Acta Montanistica Slovaca*, 24(2), 120–128.
- Angammana, C. J., and Jayaram, S. H. (2016). Fundamentals of electrospinning and processing technologies. *Particulate Science and Technology*, 34(1), 72–82.
- Baştürk, E., Yüksel Deniz, D., and Kahraman, M. V. (2019). Form-stable electrospun nanofibrous mats as a potential phase change material. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 56(7), 708–716.
- Bhardwaj, N., and Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347.
- Bhattacharai et. al. (2014). Electrospinning: How to Produce Nanofibers Using Most Inexpensive Technique? An Insight into the Real Challenges of Electrospinning Such Nanofibers and Its Application Areas. *International Journal of Biomedical and Advance Research*, 05(09), 427–430.
- Brendgen, R., Graßmann, C., Grethe, T., Mahltig, B., and Schwarz-Pfeiffer, A. (2021). Coatings with recycled polyvinyl butyral on polyester and polyamide mono- and multifilament yarns. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(3), 819–829.
- Chen, L. J., Liao, J. Der, Lin, S. J., Chuang, Y. J., and Fu, Y. S. (2009). Synthesis and characterization of PVB/silica nanofibers by electrospinning process. *Polymer*, 50(15), 3516–3521.
- Chen, S., Liu, G. S., He, H. W., Zhou, C. F., Yan, X., and Zhang, J. C. (2019). Physical Structure Induced Hydrophobicity Analyzed from Electrospinning and Coating Polyvinyl Butyral Films. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2019.
- Corroyer, E., Brochier-Salon, M. C., Chaussy, D., Wery, S., and Belgacem, M. N. (2013). Characterization of Commercial Polyvinylbutyrals. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 18(5), 346–357.
- Dang, D., Zhao, B., Chen, D., Yoo, S., Lai, S. Y., Doyle, B., Dai, S., Chen, Y., Qu, C., Zhang, L., Liao, S., and Liu, M. (2017). A durable polyvinyl butyral-CsH₂PO₄ composite electrolyte for solid acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 359, 1–6.
- Dhaliwal, A. K., and Hay, J. N. (2002). The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 391(1–2), 245–255.
- Dognani, G., Hadi, P., Ma, H., Cabrera, F. C., Job, A. E., Agostini, D. L. S., and Hsiao, B. S. (2019). Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering Journal*, 372(December 2018), 341–351.
- Doshi, J., and Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatic*, 35(2–3), 151–160.

- Fernández, M. D., Fernández, M. J., and Hoces, P. (2006). Synthesis of poly (vinyl butyral)s in homogeneous phase and their thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 5007–5017.
- Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., and Goldberg, K. I. (2010). NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*, 29(9), 2176–2179.
- Fundación Lurederra (2014). Recycled-PVB - Design and development of a demonstrative pilot plant for the recycling of polyvinyl butyral (PVB), ENV/ES/000501, Spain, 22.
- Grethe, T., Grassmann, C., Engelhardt, E., Feld, S., Guo, F., and Vrieze, M. De. (2017). Polyvinylbutyral (PVB) coatings for optical modification of textile substrates. *Polymer Research: Communicating Current Advances, Contributions, Applications and Educational Aspects*, November, 36–45.
- Havlíček, K., Svobodová, L., Bakalova, T., and Lederer, T. (2020). Influence of electrospinning methods on characteristics of polyvinyl butyral and polyurethane nanofibres essential for biological applications. *Materials and Design*, 194.
- Huang, X., Lin, Y., and Fang, G. (2018). Thermal properties of polyvinyl butyral/graphene composites as encapsulation materials for solar cells. *Solar Energy*, 161(January), 187–193.
- J.D. Ambrosio, A.A. Lucas, H. Otaguro, L. C. C. (2011). Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Butyral)- Leather Fiber Composites. *Polymer Composites*, 32(5), 776–785.
- Jalil, A. I. A., and Ismail, S. (2018, 11–13 December). *Adsorption of methylene blue via electrospun polyvinyl butyral/bentonite*. Paper Presented at the AIP Conference, Penang, Malaysia.
- Kahraman, H. T., Avcı, A., and Pehlivan, E. (2019). Novel sandwiched composite electrospun mats based on polyacrylonitrile and polyvinyl butyral for fast oil–water separation. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 28(6), 445–453.
- Kheirkhah Barzoki, P., Rezadoust, A. M., Latifi, M., and Saghafi, H. (2018). The experimental and numerical study on the effect of PVB nanofiber mat thickness on interlaminar fracture toughness of glass/phenolic composites. *Engineering Fracture Mechanics*, 194(January), 145–153.
- Knapčíková, L. (2018). Laboratory investigation on thermal properties of recycled polyvinyl butyral. *Advances in Thermal Processes and Energy Transformation*, 1(1), 19–22.
- Knapcikova, L., Radchenko, S., Duplakova, D., and Hatala, M. (2017, November 22-24). *Advanced Materials based on the Recycled Polyvinyl Butyral (PVB)*. Paper presented at 2nd EAI International Conference on Management of Manufacturing Systems, Starý Smokovec, Slovakia.

- Li, D., and Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 16(14), 1151–1170.
- Lin, P. Y., Wu, Z. S., Juang, Y. Der, Fu, Y. S., and Guo, T. F. (2016). Microwave-assisted electrospun PVB/CdS composite fibers and their photocatalytic activity under visible light. *Microelectronic Engineering*, 149, 73–77.
- Lin, Y., Zhu, C., Alva, G., and Fang, G. (2018). Palmitic acid/polyvinyl butyral/expanded graphite composites as form-stable phase change materials for solar thermal energy storage. *Applied Energy*, 228(July), 1801–1809.
- Mishra, R., Militky, J., and Venkataraman, M. (2019). Electrospun Nanofibers for Waterproof and Breathable Clothing, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, 543-570.
- Oica. (2020). World motor vehicle production by country and type. *Oica*, 600(1), 1.
- Olabisi, O., and Adewale, K. (2016). Handbook of Thermoplastics. In *Handbook of Thermoplastics*.
- Park, J. C., Kim, J. C., Park, S., and Kim, D. W. (2020). Efficient waste polyvinyl(butyr)al and cellulose composite enabled carbon nanofibers for oxygen reduction reaction and water remediation. *Applied Surface Science*, 510(September 2019), 145505.
- Peer, P., Stenicka, M., Pavlinek, V., Filip, P., Kuritka, I., and Brus, J. (2014). An electrorheological investigation of PVB solutions in connection with their electrospinning qualities. *Polymer Testing*, 39, 115–121.
- Peer, Petra, Polaskova, M., and Musilova, L. (2019). Superhydrophobic poly(vinyl butyral) nanofibrous membrane containing various silica nanoparticles. *Journal of the Textile Institute*, 110(10), 1508–1514.
- Peijs, T. (2017). Electrospun polymer nanofibers and their composites. In *Comprehensive Composite Materials II* 6, 162–200.
- Priore, R. (2019). A patent intelligence analysis aimed at identifying eco-friendly methodologies for recycling PVB to be used as windscreens interlayer. *World Patent Information*, 59(October), 101932.
- Qin, X. X., and Cheng, Z. L. (2016). Application of ionic liquids as a catalyst in the synthesis of polyvinyl butyral (PVB) polymer. *Chinese Chemical Letters*, 27(1), 145–148.
- Samieian, M. A., Cormie, D., Smith, D., Wholey, W., Blackman, B. R. K., Dear, J. P., and Hooper, P. A. (2019). On the bonding between glass and PVB in laminated glass. *Engineering Fracture Mechanics*, 214(March), 504–519.
- Sônego, M., Costa, L. C., and Ambrósio, J. D. (2015). Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam. *Polimeros*, 25(2), 175–180.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., and Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 557–569.

- Swain, B., Ryang Park, J., Yoon Shin, D., Park, K. S., Hwan Hong, M., and Gi Lee, C. (2015). Recycling of waste automotive laminated glass and valorization of polyvinyl butyral through mechanochemical separation. *Environmental Research*, 142(2015), 615–623.
- Taylor, G. (1969). Electrically driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 313(1515), 453–475.
- Tupy, M., Mokrejs, P., Merinska, D., Svoboda, P., and Zvonicek, J. (2014). Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4), 1–9.
- Ueno, T., Mizutani, K., and Nakane, K. (2019). Structure and properties of plasticized polyvinyl butyral-silica nanocomposite films and test production of laminated glass using films. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25, E59–E63.
- Valera, T. S., and Demarquette, N. R. (2008). Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. *European Polymer Journal*, 44(3), 755–768.
- Yalcinkaya, F. (2015). Experimental study on electrospun polyvinyl butyral nanofibers using a non-solvent system. *Fibers and Polymers*, 16(12), 2544–2551.
- Yalcinkaya, F., and Komarek, M. (2019). Polyvinyl butyral (PVB) nanofiber/nanoparticle-covered yarns for antibacterial textile surfaces. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(17), 1–11.
- Yan, X., You, M. H., Lou, T., Yu, M., Zhang, J. C., Gong, M. G., Lv, F. Y., Huang, Y. Y., and Long, Y. Z. (2016). Colorful Hydrophobic Poly(Vinyl Butyral)/Cationic Dye Fibrous Membranes via a Colored Solution Electrospinning Process. *Nanoscale Research Letters*, 11(1).
- Yener, F., and Jirsak, O. (2012). Comparison between the needle and roller electrospinning of polyvinylbutyral. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- Yener, F. & Yalcinkaya, B. (2013). Electrospinning of polyvinyl butyral in different solvents: . *e-Polymers*, 13(1), 021.
- Zakaria, M., Shibahara, K., and Nakane, K. (2020). Melt-electrospun polyethylene nanofiber obtained from polyethylene/polyvinyl butyral blend film. *Polymers*, 12(2), 457.
- Zanjanijam, A. R., Hakim, S., and Azizi, H. (2018a). Migration of the plasticizer in the compatibilized PP/PVB blends: characterization and thermodynamic calculations. *Polymer Bulletin*, 75(10), 4671–4689.
- Zanjanijam, A. R., Hakim, S., and Azizi, H. (2018b). Rheological, mechanical and thermal properties of the PA/PVB blends and their nanocomposites: Structure-property relationships. *Polymer Testing*, 66, 48–63.
- Zeleny, J. (1914). The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3(2), 69–91.

- Zhao, Y. B., Lv, X. D., and Ni, H. G. (2018). Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere*, 209(June), 707–720.
- Zhu, G., Cui, X., Zhang, Y., Chen, S., Dong, M., Liu, H., Shao, Q., Ding, T., Wu, S., and Guo, Z. (2019). Poly (vinyl butyral)/Graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anticorrosion. *Polymer*, 172, 415–422.







GAZİ GELECEKTİR..