



Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol

H. Nagehan Köysüren¹ , Özcan Köysüren^{2*} 

¹Department of Environmental Engineering, Ahi Evran University, Kırşehir, 40100, Turkey

²Department of Energy Engineering, Ankara University, Ankara, 06830, Turkey

Highlights:

- Preparation of nanofibers using electrospinning method
- Photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol nanofibers
- Effects of titanium dioxide and carbon nanotubes on photocatalytic degradation

Keywords:

- Titanium dioxide
- Solid-phase photocatalytic degradation
- Polyvinyl alcohol
- Electrospinning
- Polymer nanofibers

Article Info:

Received: 20.03.2017

Accepted: 11.12.2017

DOI:

10.17341/gummfd.80180

Acknowledgement:

We would like to thank Merve MERT and Gözde OK from Selçuk University Chemical Engineering Department

Correspondence:

Author: Özcan Köysüren
e-mail: koysuren@ankara.edu.tr
phone: +90312 485 1605 - 5579

Graphical/Tabular Abstract

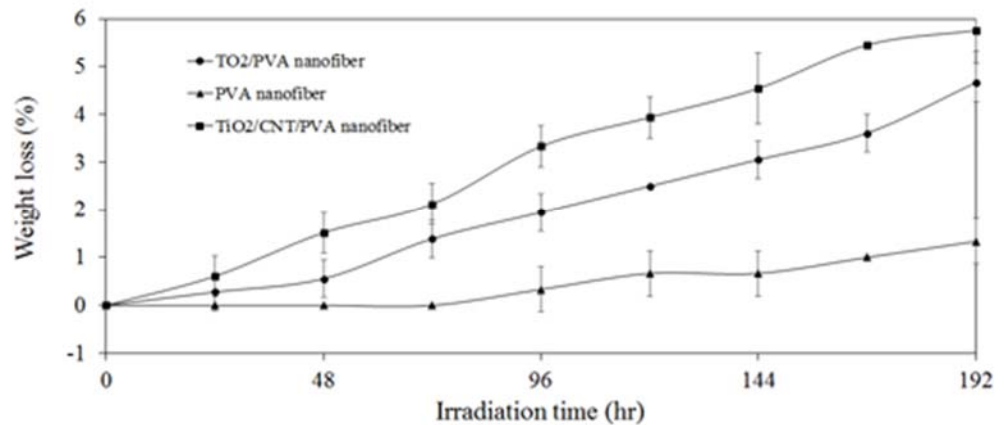


Figure A. Weight loss of nanofibers under UV irradiation as the function of time in air

Purpose: The solid-phase photocatalytic degradation of the composite nanofibers under UV light irradiation was investigated and compared with that of the pure PVA nanofibers with the aid of weight loss measurements.

Theory and Methods:

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers including titanium dioxide (TiO₂) and carbon nanotubes (CNT) nanoparticles were prepared using the electrospinning process. For this purpose, titanium dioxide was prepared by the sol-gel process through the hydrolysis and condensation reaction of titanium isopropoxide (Ti(OC₃H₇)₄). In addition, carbon nanotubes were prepared by chemical vapor deposition technique.

Results:

TiO₂ and CNT nanoparticles were confirmed to be introduced in the PVA nanofibers through FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). According to SEM analysis, PVA nanofibers showed tendency to decrease in diameter with TiO₂ and CNT contributions. In addition, the solid-phase photocatalytic degradation efficiency of the composite nanofibers was significantly higher than that of pure PVA nanofibers under UV irradiation.

Conclusion:

In this study, TiO₂ and CNT nanoparticles were synthesized and then immobilized in PVA nanofibers by the electrospinning process. FTIR spectroscopy, SEM, TGA and weight loss measurements were utilized to characterize the composite nanofibers. The loading of TiO₂ and CNT nanoparticles in nanofibers enhanced the solid-phase photocatalytic degradation of PVA in the ambient air under ultraviolet light irradiation.



Polivinil alkol kompozit nanoliflerin hazırlanması ve katı-faz polivinil alkolün fotokatalitik bozunması

H. Nagehan Köysüren¹ , Özcan Köysüren^{2*} 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, 40100, Türkiye

²Enerji Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, 06830, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Elektroçürme yöntemi ile nanoliflerin hazırlanması
- Polivinil alkol nanoliflerin fotokatalitik bozunması
- Titanyum dioksit ve karbon nanotüp'ün fotokatalitik bozunmaya etkileri

Makale Bilgileri

Geliş: 20.03.2017

Kabul: 11.12.2017

DOI:

10.17341/gummfd.80180

Anahtar Kelimeler:

Titanyum dioksit,
katı-faz fotokatalitik
bozunma,
polivinil alkol,
elektroçürme,
polimer nanolifler

ÖZET

Bu çalışmada, titanyum dioksit (TiO₂) ve karbon nanotüp (CNT) nanopartikülleri içeren polivinil alkol (PVA) nanolifler, elektroçürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Kompozit nanoliflerin UV radyasyonu altındaki katı-faz fotokatalitik bozunma özelliği, ağırlık kaybı ölçümleri ile incelenmiştir ve saf PVA nanoliflerin fotokatalitik özelliği ile karşılaştırılmıştır. FTIR spektroskopisi ve termogravimetrik analizleri kullanılarak, TiO₂ and CNT nanopartiküllerinin PVA nanolif yapısına katıldığı tespit edilmiştir. SEM analizine göre, TiO₂ and CNT katkısı ile PVA nanoliflerin çaplarında inceleme eğilimi görülmüştür. Ayrıca, PVA nanolifler ile karşılaştırıldığında, kompozit nanoliflerin UV radyasyonu altındaki katı-faz fotokatalitik bozunma verimi daha yüksektir.

Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol

H I G H L I G H T S

- Preparation of nanofibers using electrospinning method
- Photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol nanofibers
- Effects of titanium dioxide and carbon nanotubes on photocatalytic degradation

Article Info

Received: 20.03.2017

Accepted: 11.12.2017

DOI:

10.17341/gummfd.80180

Keywords:

Titanium dioxide,
solid-phase photocatalytic
degradation,
polyvinyl alcohol,
electrospinning,
polymer nanofibers

ABSTRACT

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers including titanium dioxide (TiO₂) and carbon nanotubes (CNT) nanoparticles were prepared using the electrospinning process. The solid-phase photocatalytic degradation of the composite nanofibers under UV light irradiation was investigated and compared with that of the pure PVA nanofibers with the aid of weight loss measurements. TiO₂ and CNT nanoparticles were confirmed to be introduced in the PVA nanofibers through FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). According to SEM analysis, PVA nanofibers showed tendency to decrease in diameter with TiO₂ and CNT contributions. In addition, the solid-phase photocatalytic degradation efficiency of the composite nanofibers was significantly higher than that of pure PVA nanofibers under UV irradiation.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: koysuren@ankara.edu.tr / Tel: +90312 485 1605 - 5579

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fotokatalitik aktivite, yarıiletken malzemenin bant aralığı enerjisine eşit ya da daha fazla enerjiye sahip radyasyona maruz kalarak uyarılmasıdır. Radyasyona maruz kalan yarıiletken malzemenin değerlilik bandında bulunan bir elektron uyarılarak boş iletim bandına geçmekte ve beraberinde değerlilik bandında elektron boşluğu oluşurmaktadır. İletim bandındaki serbest elektron (e^-) ve değerlilik bandındaki elektron boşluğu (h^+), fotokatalitik bozunmaya neden olan aktif türlerin oluşmasına neden olmaktadır. Her iki yük taşıyıcı (e^- ve h^+), fotokatalizör yüzeyine hareket eder ve yarıiletken yüzeyine tutunan moleküller ile reaksiyona girer. İletim bandına uyarılan serbest elektron (e^-), indirgenme reaksiyonu ile oksijeni süperoksit ve hidroperoksit radikallerine; değerlilik bandındaki elektron boşluğu (h^+) ise yükseltgenme reaksiyonu ile suyu hidroksil radikallerine çevirmektedir. Oluşan reaktif türler (süperoksit, hidroperoksit ve hidroksil radikalleri), yarıiletken malzeme ile temas eden bileşenlerin bozunmasına neden olmaktadır [1].

Titanyum dioksit (TiO_2), özellikle enerji ve çevre uygulamaları başta olmak üzere son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan nanomalzemeler arasındadır. Titanyum dioksit'in fotokatalitik özelliği ilk olarak Fujishima ve Honda tarafından 1972 yılında UV ışık radyasyonu altında suyun elektroliz ile hidrojen ve oksijene dönüştürülmesi sırasında fark edilmiştir. Geniş yüzey alanı, biyolojik ve kimyasal kararlılığı, ucuz fiyatı, düşük toksisitesi ve yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle TiO_2 esaslı katalizörler üzerine 1972 yılından günümüze kadar yoğun fotokatalitik çalışmalar sürdürülmektedir. Genellikle TiO_2 , anataz (tetragonal), rutil (tetragonal), brokit (ortorombik) ve TiO_2 (B) (monoklinik) olarak adlandırılan dört ayrı faz şeklinde bulunmaktadır. TiO_2 , anataz fazında, rutil ve brokit fazlarına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [1]. Polivinil alkol (PVA), yüksek çekme mukavemeti, esneklik, yüksek ısı ve kimyasal dayanım, suda çözünme ve film oluşturma yeteneği nedeniyle ile tekstil endüstrisinde boyutlandırma işlemi ve kağıt kaplama başta olmak üzere birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, plastik atık miktarı hızla artmakta ve plastiklerin üretim, kullanım ve bertarafı sırasında ciddi çevre sorunları ortaya çıkmaktadır [2]. Çoğu plastik malzemeler, bertaraf için yakılmaktadır. Fakat, yanma ile zehirli gaz üretilmektedir. Bazı plastiklere geri dönüşüm uygulanmaktadır. Ancak, geri dönüşüm maliyeti yüksektir. Tüketici tarafından ihtiyaç duyulan tüm fiziksel özelliklere sahip ve bertaraf edildikten sonra doğal ortamda kolayca bozulabilen plastik malzemelerin geliştirilmesi önem arz etmektedir [3]. Diğer plastikler gibi PVA'nın bozunması da son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir [2]. Ağırlıklı olarak araştırmalar PVA'nın biyo-bozunması üzerine yoğunlaşmıştır. PVA, hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda biyo-bozunma özelliğine sahip olmasına rağmen, doğal çevre koşullarındaki bozunma hızının çok düşük olması pratikte

uygulama şansını azaltmaktadır [2, 4]. Bu nedenle, biyo-bozunmaya alternatif olarak daha etkin bir yöntem olan fotokatalitik bozunma tercih edilmektedir [2]. TiO_2 nanopartiküllerinin fotokatalitik yeteneği nedeniyle, polimer esaslı fotokatalitik UV TiO_2 sistemleri, su arıtma, kendi kendini temizleyen malzeme üretimi ve polimerin katı-faz fotokatalitik bozunması gibi çeşitli çevresel sorunları çözmek için incelenmiştir [5, 6]. Literatürde, TiO_2 nanopartikülleri içeren düşük yoğunluklu polietilen [7], polihidroksibütirat [8], poli(metil metakrilat) [9, 10] ve polipirol [11] matrisli kompozit sistemler çalışılmıştır ve bu sistemlerin fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisinin bozunması ile belirlenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri, polimer/ TiO_2 kompozit sistemlerinin model boya olarak seçilen metilen mavisinin renksizleşmesinde etkili olduğunu göstermiştir. TiO_2 katkılı polimer kompozitler üzerine oldukça yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen, TiO_2 dolgulu polimer kompozit sistemlerinin katı-faz fotokatalitik bozunması ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Literatürde, TiO_2 nanopartikülleri içeren polietilen [3], polistiren [12, 13], polianilin [14] ve polivinil klorür [15, 16] matrisli kompozit sistemlerin katı-faz fotokatalitik bozunmaları incelenmiştir. Titanyum dioksit katkısı ile elde edilen fotokatalitik bozunma hızının, saf polimer matrisin fotolitik bozunma hızından daha fazla olduğu görülmüştür.

Polimer, nanolif formunda sahip olduğu geniş yüzey alanı nedeniyle yüksek yüzey enerjisi, yüzey reaktivitesi, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, ve biyo-bozunma özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle polimer nanolifler, katalizör, kontrollü ilaç salınımı ve sensör sistemleri benzeri birçok uygulama alanında yoğun ilgi görmektedir [17]. Polimer nanolif, çekme, kalıp ile sentezleme, faz ayrışması, kendi kendine toplanma ve elektroçerme gibi çeşitli yöntemler ile üretilebilirler [18]. Elektroçerme, polimer çözeltisine yüksek gerilim yükü uygulayarak ve bu yük sayesinde çözeltiyi elektrot iğne ucundan topraklanmış elektrot kollektöre çekerek nanolif kaplamalar üreten kolay bir yöntemdir [19]. Bu çalışma kapsamında, elektroçerme yöntemi ile TiO_2 dolgulu PVA nanoliflerin katı-faz fotokatalitik bozunma özellikleri çalışılmıştır. Literatürde, TiO_2 katkılı polimer nanoliflerin ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [20, 21]. Ayrıca araştırmacılar titanyum dioksit dolgulu polikaprolaktam [22], poliakrilonitril [23], poli(metil metakrilat) [24, 25] nanoliflerin fotokatalitik özelliklerini, metilen mavisi boyasının bozunma eğilimini gözlemleyerek çalışmışlardır. Literatürde, TiO_2 katkılı polimer nanoliflerin katı-faz fotokatalitik bozunması yalnız He vd. [2], Köysüren vd. [24] tarafından çalışılmıştır. Literatürden farklı olarak bu çalışma kapsamında, karbon nanotüp (CNT) ve TiO_2 katkılı PVA nanoliflerin katı-faz fotokatalitik bozunması incelenmiştir.

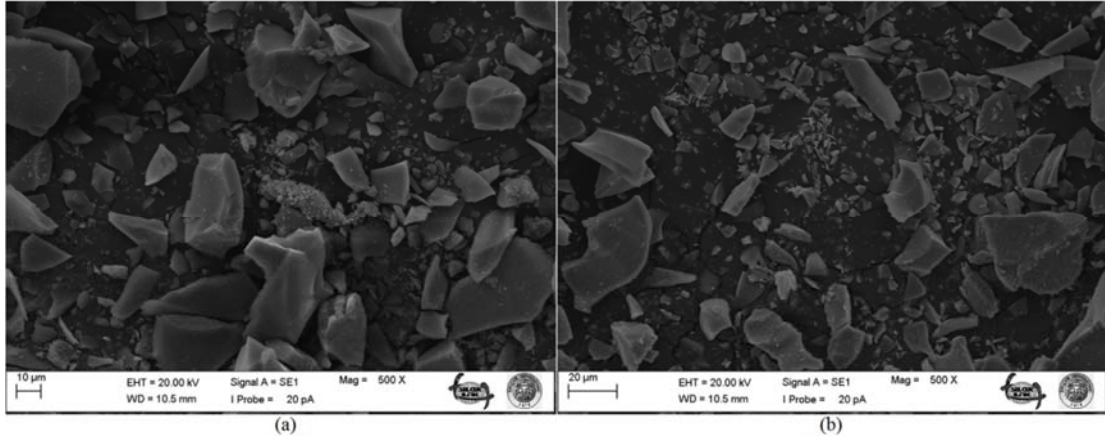
2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

Titanyum dioksit nanopartikülleri, titanyum izopropoksit'in ($Ti(OC_3H_7)_4$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimesi ile sol-jel

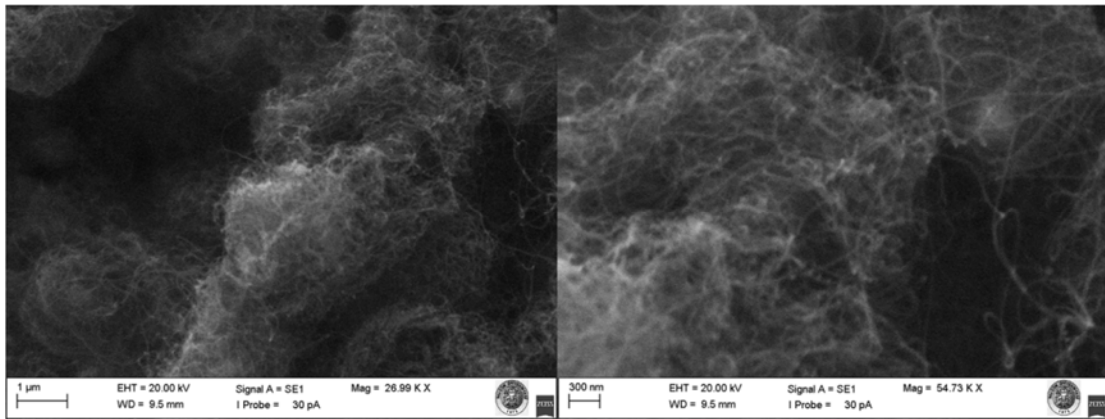
yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Asetik asit, asit katalizör görevinde, polimerik solüsyon oluşması için kullanılmıştır. Etil alkol, çözücü olarak tepkime ortamına eklenmiştir. 3 ml $Ti(OC_3H_7)_4$, 5 ml etil alkol içerisinde çözülmüştür. 2 ml asetik asit, karışıma eklenmiştir. 30 dk. oda sıcaklığında karıştırmanın ardından 0,75 ml deiyonize su çözeltiye eklenmiştir. Tepkime sıcaklığı $60^\circ C$ ye çıkarılarak, karıştırmaya devam edilmiştir. Kısa süre içerisinde polimerik jel yapı ortaya çıkmıştır. 24 saat süre ile etüvde $80^\circ C$ de yapılan kurutmanın ardından titanyum dioksit toz partikülleri elde edilmiştir. Bu yöntem ile amorf titanyum dioksit üretilmektedir (Şekil 1a). Elde edilen titanyum dioksit toz partiküllerini kristal fazına geçirmek için $550^\circ C$ de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 1b) [26, 27].

Karbon nanotüp nanopartikülleri, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek sıcaklık fırınında yatay kuarz tüp içerisinde Fe/Al_2O_3 katalizör kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrojen (taşıyıcı gaz) ve etilen (karbon kaynağı gaz) gazları, $650^\circ C$ 'de 30 dk. boyunca yüksek sıcaklık fırınına çok duvarlı karbon nanotüp elde etmek için beslenmiştir (Şekil 2). Sentezlenen karbon nanotüp, katalizörden ayrılmak için hidroflorik asit ve hidroklorik asit ile ayrı ayrı kimyasal işleme tabi tutulmuştur. Vakumlu filtrasyon sistemi ile CNT nanopartikülleri asit ortamından ayrılmış ve

damıtılmış su ile nötr hale getirilmiştir. Daha sonra CNT nanopartikülleri, ultrasonik banyo ile N-metil-2-pirolidon içerisinde dağıtılarak homojen çözelti elde edilmiştir [28]. Hidroliz derecesi mol %86-89 arasında ve molekül ağırlığı ise 84000-89000 g/mol aralığında değişen polivinil alkol (Inovenso Ltd.), polimer matris malzemesi olarak çalışmalarda kullanılmıştır. PVA, $80^\circ C$ 'de damıtılmış su içerisinde manyetik karıştırma ile çözülerek ağırlıkça %5'lik çözelti hazırlanmıştır. Kalsinasyona maruz kalan TiO_2 nanopartikülleri ve karbon nanotüp çözeltisi ağırlıkça %5'lik PVA çözeltisi ile karıştırılarak ağırlıkça %3 TiO_2 ve %1 CNT içeren kompozit çözeltisi elde edilmiştir. $TiO_2/CNT/PVA$ nanolifler, laboratuvar ölçekli bir elektroegirme ünitesi (NE-100, Inovenso) kullanılarak hazırlanmıştır. Bir şırınga pompası vasıtası ile kompozit çözeltisi, 0,8 mm'lik bir iç çapa sahip elektrot iğne ucuna 0,1 ml/saat akış hızı ile beslenmiştir. Elektrot iğne ucu ile topraklı elektrot kollektör arasında 40 kV voltaj gerilimi uygulanmıştır. İki elektrot arasındaki mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. $TiO_2/CNT/PVA$ nanolifler, elektroegirme işlemi sırasında elektrot kollektör olarak kullanılan alüminyum folyo üzerine toplanmıştır. TiO_2 , CNT nanopartiküllerinin, PVA ve $TiO_2/CNT/PVA$ nanoliflerinin Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizleri Nicolet 380 model (Thermo Scientific) spektrometre ile



Şekil 1. (a) Amorf TiO_2 ve (b) $550^\circ C$ 'de kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 'ye ait SEM fotoğrafları (SEM images of (a) amorphous TiO_2 and (b) TiO_2 , calcinated at $550^\circ C$)



Şekil 2. Çok duvarlı karbon nanotüpe ait SEM fotoğrafları (SEM images of multi-walled carbon nanotubes)

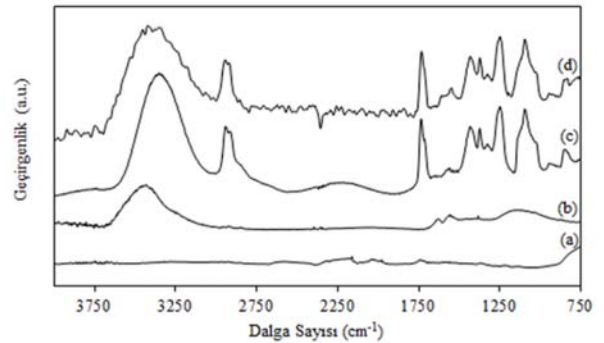
4000-400 cm^{-1} frekans aralığında 2,0 cm^{-1} çözünürlük hassasiyetiyle gerçekleştirilmiştir. TiO_2 , CNT nanopartiküllerinin, PVA ve $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM: EVO LS10 ZEISS) kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca, PVA ve $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflerinin termogravimetrik analizleri (TGA) termogravimetrik analizör üzerinde $5^\circ\text{C}/\text{dk}$.lık ısıtma hızı ile azot ortamında 600°C 'ye kadar gerçekleştirilmiştir. PVA, TiO_2/PVA ve $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanolif örneklerin ($8 \times 8 \text{ cm}^2$) katı-faz fotokatalitik bozunma deneyleri hava ortamında UV lambası (8 W, 254 nm) altında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin bozunma oranları doğrudan ağırlık kaybı ile belirlenmiştir. Katı-faz fotokatalitik bozunma deneyleri üç kez tekrar edilmiş ve ortalama deney sonuçları verilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Şekil 3'de FTIR analizi sonuçları gösterilmektedir. Titanyum dioksit'e ait FTIR spektrumunda 1000-750 cm^{-1} aralığında Ti-O-Ti'ye ait geniş absorpsiyon piki görülmektedir (Şekil 3a). Ayrıca, 3000-1000 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf absorpsiyon piklerinin organik artıklardan kaynaklı C-H bağlarına ait oldukları düşünülmektedir. Bu absorpsiyon piklerinin TiO_2 sentezi sırasında kullanılan titanyum izopropoksit'ten kaynaklandığı düşünülmektedir [29]. Şekil 3b'de karbon nanotüpe ait FTIR spektrumu verilmektedir. 3414 cm^{-1} 'de bulunan geniş absorpsiyon piki, CNT üzerinde hidroksil grubunun varlığına işaret etmektedir. Hidroksil grubunun, karbon nanotüpün saflaştırılması aşamasında C=C çift bağlarının oksidasyonundan ya da ortam neminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 1606, 1531 ve 1120 cm^{-1} 'de sırasıyla C=O, C=C ve C-O'ya ait zayıf absorpsiyon pikleri belirlenmiştir [30]. Şekil 3c'de PVA nanoliflere ait FTIR spektrumu bulunmaktadır. PVA'ya ait karakteristik O-H absorpsiyon piki 3334 ve 1421 cm^{-1} 'de, C-O ve C-H absorpsiyon pikleri ise sırasıyla 1090 ve 2922 cm^{-1} 'de görülmektedir [2]. Şekil 3d'de ise $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflere ait FTIR spektrumu sunulmaktadır. PVA nanolifler ve kompozit nanoliflere ait spektrumlar büyük benzerlik içermektedir. PVA'ya ait karakteristik absorpsiyon pikleri kompozit nanoliflerde de aynı dalga boylarında görülmektedir. Karbon nanotüpe ait 3414 cm^{-1} 'deki hidroksil piki ile PVA'ya ait 3334 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikinin örtüşmesi sonucu kompozit FTIR spektrumunda daha geniş bir bant gözlenmiştir. Ayrıca, TiO_2 'ye ait karakteristik Ti-O-Ti piki nedeniyle, PVA'ya ait 1000-750 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki, kompozit spektrumunda biraz genişlemiştir. PVA ve kompozit nanoliflere ait spektrumlar arasında farkedilen bu ufak değişiklikler, CNT ve TiO_2 nanopartiküllerinin PVA matris yapısına katılmasına kanıt gösterilebilir (Şekil 3c ve 3d).

Şekil 4'de PVA nanoliflere ait; Şekil 5'de ise $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflere ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Elektroegirme yöntemi ile nanolif hazırlamak için kullanılan polimer çözeltisinin viskozitesi,

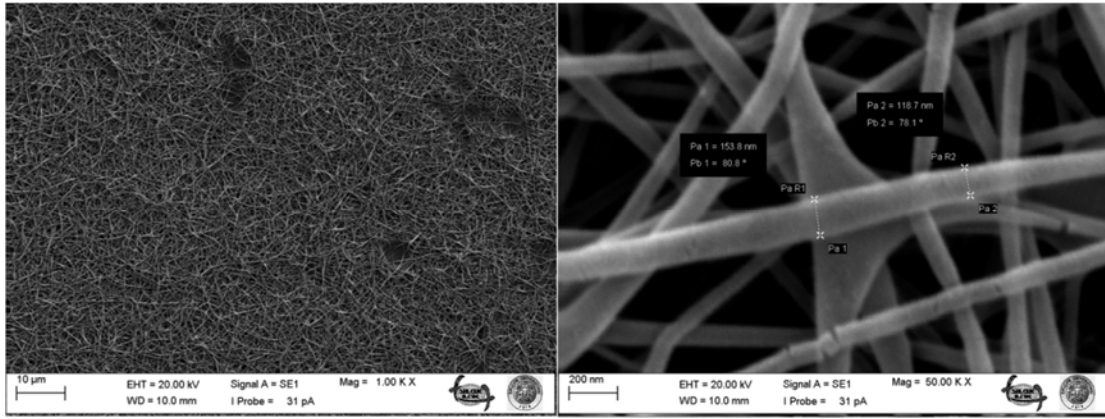
işlem sırasında kullanılan çözeltinin uzama düzeyini belirlemesi nedeniyle elde edilecek nanolif morfolojisini ve fiber çapını önemli ölçüde etkilemektedir [18]. TiO_2 nanopartiküllerinin polimer çözeltisine eklenmesi ile çözelti viskozitesinde artış olması beklenmiştir [31]. Çözelti viskozitesindeki herhangi bir artış ise elde edilecek nanolif çapında artışa neden olmaktadır [18]. Fakat beklenilenin tam aksine PVA çözeltisine TiO_2 ve CNT eklenmesi ile elde edilen nanoliflerin çapında biraz incelmeye gözlenmiştir. İletken dolgu maddesi karbon nanotüpün, fiber çapında görülen incelmeye neden olduğu düşünülmüştür. Karbon nanotüp benzeri iletken dolgu maddeleri, elektroegirme işleminde nanolif elde etmek için hazırlanan çözeltinin iletkenliğini artırabilir. Polimer çözeltisinin iletkenliğindeki artış, uzama eğilimindeki çözeltinin direcini azaltmakta ve böylece elde edilen fiber çapının incelmeye neden olmaktadır [18]. Polimer çözeltisinin viskozitesinde oluşan değişiklik, elde edilen fiberlerin morfolojisini de etkilemektedir. Çözelti viskozitesindeki artış ile fiber üzerinde gözlenen boncuk yapılarında azalma ve daha düzgün fiber yapılarının elde edilmesi sağlanabilir [18]. Şekil 4 ve Şekil 5 karşılaştırıldığında, PVA nanoliflerinde gözlenen boncuk yapılarına kompozit nanoliflerde rastlanmamıştır. Ayrıca, daha düzgün fiber yapıları elde edilmiştir.



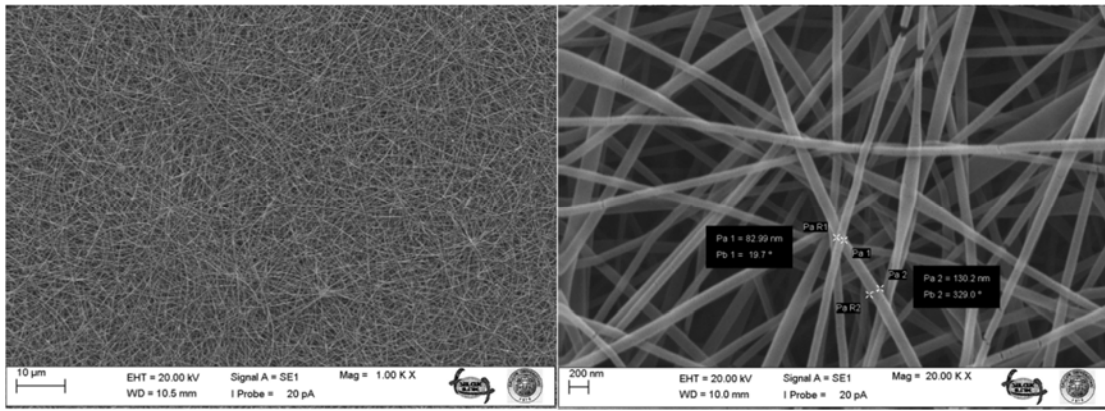
Şekil 3. a) 550°C 'de kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 'ye b) CNT'ye c) PVA nanoliflere d) $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflere ait FTIR spektrumları

(FTIR spectra of (a) TiO_2 calcinated at 550°C (b) CNT (c) PVA nanofibers (d) $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanofibers)

Isıl dayanım, genellikle polimer ve polimer kompozitlerin teknoloji uygulamalarını ve işlem koşullarını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır ve çoğunlukla TGA analizi ile çalışılmaktadır [32, 33]. PVA nanolifler ve $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{PVA}$ nanoliflerin ısıl bozunma davranışı Şekil 6'da gösterilmektedir. PVA (Şekil 6a) ve kompozit (Şekil 6b) nanolifler benzer bozunma eğilimi göstermiştir. Ancak kompozit nanolifler, saf PVA nanoliflere göre daha yüksek ısıl dayanım göstermiştir. Kompozit nanoliflerin başlangıç bozunma sıcaklığı, TiO_2 ve CNT katkısı ile biraz artırılmıştır. Nanoboyutlu dolgu maddeleri, ısı yalıtımını artırarak ve bozunma sonucu oluşan uçucu ürünlerin geçirgenliğini engelleyerek, matris malzemesinin ısıl dayanımını artırmaktadır [32]. PVA nanolifler, iki aşamalı bozunma gerçekleştirmiştir. 200-350 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında

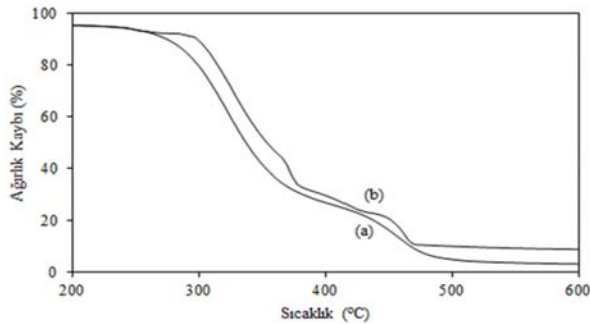


Şekil 4. PVA nanoliflere ait SEM fotoğrafları (SEM images of PVA nanofibers)



Şekil 5. TiO₂/CNT/PVA nanoliflere ait SEM fotoğrafları (SEM images of TiO₂/CNT/PVA nanofibers)

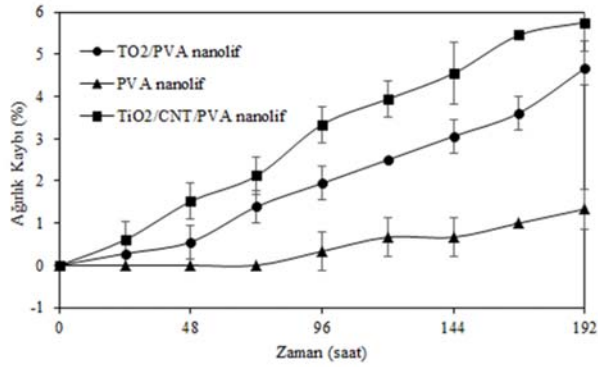
su ayrılma tepkimeleri nedeniyle yaklaşık %60'lık ağırlık kaybı meydana gelmiştir [32]. İkinci aşamada, 400-500°C sıcaklık aralığında polyen kalıntılarının karbon ve hidrokarbonlara dönüşmesi ile ortaya çıkan yaklaşık %20'lik ağırlık kaybı oluşmuştur [32].



Şekil 6. a) PVA nanoliflerin ve b) TiO₂/CNT/PVA nanoliflerin ısıl bozunma davranışları (TGA curves of (a) PVA nanofibers and (b) TiO₂/CNT/PVA nanofibers)

Şekil 7'de, PVA, TiO₂/PVA ve TiO₂/CNT/PVA nanoliflerin hava ortamında UV radyasyonu altında katı-faz fotokatalitik bozunma davranışları görülmektedir. Dolgu maddesi bulunmayan PVA nanoliflerin 192 saat sonundaki ağırlık kaybı %1,33'dür (Şekil 7a). Oluşan ağırlık kaybının, 1416

PVA'nın fotoliz tepkimesi sonucu meydana geldiği düşünülmüştür [3]. Aynı koşullarda, TiO₂ dolgululu PVA nanoliflerin ağırlık kaybı %4,67'ye ulaşmıştır (Şekil 7b). CNT ve TiO₂ katkılı nanolifler ise %5,76'lık ağırlık kaybı göstermiştir (Şekil 7c). Kompozit nanoliflerin ağırlık kaybının, TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik tepkimesi ve PVA'nın fotoliz reaksiyonu sonucu oluştuğu düşünülmüştür [3]. Kompozit nanoliflerin 192 saat sonundaki ağırlık kayıplarının PVA nanoliflere kıyasla yüksek olması, ağırlık kaybında fotokatalitik tepkimenin baskın olduğunu göstermektedir [3]. Fotokatalitik tepkimede, TiO₂ bant aralığından daha yüksek enerjili UV radyasyonu titanium dioksit nanopartikülleri tarafından soğurulduğunda serbest elektron ve elektron boşluğu çifti meydana gelmektedir. Bu yük taşıyıcılar, yüzeye tutunan oksijen ve su ile tepkimeye girerek süperoksit anyon ve hidroksil radikal benzeri aktif türlerin üretilmesini sağlamaktadır [2, 3]. Oluşan aktif türler ise en yakın polimer zincirlerine saldırmakta ve matris içerisine yayılarak bozunma tepkimesinin devam etmesini sağlamaktadır [34, 35]. Fotokatalitik bozunma reaksiyonu, havadan difüzyon yoluyla sağlanabileceğinden daha hızlı oksijen kullandığından difüzyonla sınırlıdır. PVA'nın ilk fotokatalitik bozunması, oksijen açısından zengin yüzey bölgesinde gerçekleşir ve daha sonra yığın halinde bozulur. Ardından oluşan aktif türlerin, polimer matrisin aşındırılması için belirli bir mesafe boyunca yayılması gerekmektedir [2].



Şekil 7. Hava ortamında UV radyasyonu altında nanoliflere ait zaman bağlı ağırlık kaybı (Weight loss of nanofibers under UV irradiation as the function of time in air)

TiO₂/PVA'ya kıyasla, TiO₂/CNT/PVA nanoliflerde gözlenen ağırlık kaybındaki artış; yapıda bulunan karbon nanotüplerin UV radyasyonu sonucu oluşan serbest elektron ve elektron boşluğu çiftinin tekrar birleşmesini belirli oranda engelleyerek, TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesini artırması nedeniyle meydana geldiği düşünülmüştür. UV radyasyonu ile oluşan elektron, TiO₂'den karbon nanotüpe aktarılmıştır ve CNT yüzeyine tutunan oksijen ile tepkime vererek yapıdaki PVA'nın bozunmasına neden olan aktif türlerin oluşmasına neden olmuştur [9].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma kapsamında, TiO₂ ve CNT nanopartikülleri sentezlenmiş ve PVA nanolif yapısına elektroçirgeme yöntemi ile katılarak kompozit nanolifler elde edilmiştir. FTIR spektroskopisi, SEM, TGA analizleri ve ağırlık kaybı ölçümleri kullanılarak hazırlanan kompozit nanolifler karakterize edilmiştir. TiO₂ ve CNT katkısı ile daha ince ve daha düzgün PVA fiberleri elde edilmiştir. PVA yapısındaki nanopartikül varlığı, FTIR and TGA analizleri ile tespit edilmiştir. TiO₂ ve CNT katkısı ile PVA nanoliflerin UV radyasyonu altındaki katı-faz fotokatalitik bozunma verimi iyileştirilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Deneysel çalışmaların bir kısmının yapılmasında yardımcı olan Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Lisans öğrencileri Merve MERT ve Gözde OK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Barakat A.M., Kumar R., Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles Degradation of Pollutants in Wastewater, Springer, New York, A.B.D., 2016.
2. He C.H., Gong J., The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic

3. degradation of solid-phase polyvinyl alcohol, Polym. Degrad. Stabil., 81 (1), 117-124, 2003.
3. Zan L., Fa W., Wang S., Novel Photodegradable Low-Density Polyethylene-TiO₂ Nanocomposite Film, Environ. Sci. Technol., 40 (5), 1681-1685, 2006.
4. Ajmi K., Vismara E., Manai I., Haddad M., Hamdi M., Bouallagui H., Polyvinyl acetate processing wastewater treatment using combined Fenton's reagent and fungal consortium: Application of central composite design for conditions optimization, J. Hazard. Mater., 358, 243-255, 2018.
5. Madaeni S.S., Ghaemi N., Rajabi H., Advances in Polymeric membranes for water treatment, Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications, Editör: Basile A., Cassano A., Rastogi N.K., Elsevier, Cambridge, UK, 2015.
6. Karaca G., Taşdemir Y., Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Organized Industry District Treatment Sludges with Photochemical Degradation: Ambient Air Applications, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 30 (4), 557-565, 2015.
7. Saez M.R., Jaramillo L.Y., Saravanan R., Benito N., Pabon E., Mosquera E., Gracia F., Notable photocatalytic activity of TiO₂-polyethylene nanocomposites for visible light degradation of organic pollutants, Express Poly. Lett., 11 (11), 899-909, 2017.
8. Yew S.P., Tang H.Y., Sudesh K., Photocatalytic activity and biodegradation of polyhydroxybutyrate films containing titanium dioxide, Polym. Degrad. Stabil., 91 (8), 1800-1807, 2006.
9. Cantarella M., Sanz R., Buccheri M.A., Ruffino F., Rappazzo G., Scalese S., Impellizzeri G., Romano L., Privitera V., Immobilization of nanomaterials in PMMA composites for photocatalytic removal of dyes, phenols and bacteria from water, J. Photoch. Photobio. A, 321, 1-11, 2016.
10. Yang L., Zhou S., Wu L., Preparation of waterborne self-cleaning nanocomposite coatings based on TiO₂/PMMA latex, Prog. Org. Coat., 85, 208-215, 2015.
11. Piewnuan C., Wootthikanokkhan J., Ngaotrakanwivat P., Meeyoo V., Chiarakorn S., Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark, Superlattice. Microst., 75, 105-117, 2014.
12. Zan L., Tian L., Liu Z., Peng Z., A new polystyrene-TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation, Appl. Catal. A-Gen., 264, 237-242, 2004.
13. Shang J., Chai M., Zhua Y., Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst, J. Solid State Chem., 174, 104-110, 2003.
14. Zhang L., Liu P., Su Z., Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, Polym. Degrad. Stabil., 91 (9), 2213-2219, 2006.

15. Cho S., Choi W., Solid-phase photocatalytic degradation of PVC–TiO₂ polymer composites, *J. Photoch. Photobio. A*, 143, 221–228, 2001.
16. Fa W., Gong C., Tian L., Peng T., Zan L., Enhancement of Photocatalytic Degradation of Poly (vinyl chloride) with Perchlorinated Iron (II) Phthalocyanine Modified Nano-TiO₂, *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 1823–1828, 2011.
17. He J.H., Liu Y., Mo L.F., Wan Y.Q., Xu L., *Electrospun Nanofibres and Their Applications*, iSmithers, Shropshire, UK, 2008.
18. Ramakrishna A., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C. ve Ma Z., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing, London, UK, 2005.
19. Hutten I.M., *Handbook of Non-Woven Filter Media*, Elsevier Science & Technology Books, Burlington, MA, U.S.A., Chapter 1, 2007.
20. Alipour D., Keshtkar A.R., Moosavian M. A., Adsorption of thorium(IV) from simulated radioactive solutions using a novel electrospun PVA/TiO₂/ZnO nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups: Study in single and multi-component systems, *Appl. Surf. Sci.*, 366, 19-29, 2016.
21. Wanjale S., Birajdar M., Jog J., Neppalli R., Causin V., Karger-Kocsis J., Lee J., Panzade P., Surface tailored PS/TiO₂ composite nanofiber membrane for copper removal from water, *J. Colloid Interf. Sci.*, 469, 31-37, 2016.
22. Daels N., Radoicic M., Radetic M., De Clerck K., Van Hulle S.W.H., Electrospun nanofibre membranes functionalised with TiO₂ nanoparticles: Evaluation of humic acid and bacterial removal from polluted water, *Sep. Purif. Technol.*, 149, 488-494, 2015.
23. Mohamed A., El-Sayed R., Osman T.A., Toprak M.S., Muhammed M., Uheida A., Composite nanofibers for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes from contaminated water, *Environ. Res.*, 145, 18-25, 2016.
24. Koysuren, O., Koysuren, H.N., Photocatalytic activities of poly (methyl methacrylate) / titanium dioxide nanofiber mat, *J. Macromol. Sci. Part A-Pure Appl. Chem.*, 54 (2), 80-84, 2017.
25. Deniz A.E., Celebioglu A., Kayaci F., Uyar T., Electrospun polymeric nanofibrous composites containing TiO₂ short nanofibers, *Mater. Chem. Phys.*, 129, 701-704, 2011.
26. Agoudjil N., Benkacem T., Synthesis of porous titanium dioxide membranes, *Desalination*, 206 (1), 531-537, 2007.
27. Formo E., Yavuz M.S., Lee E.P., Lane L., Xia Y., Functionalization of electrospun ceramic nanofiber membranes with noble-metal nanostructures for catalytic applications, *J. Mater. Chem.*, 19, 3878-3882, 2009.
28. Du C., Yeh J., Pan N., High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes, *Nanotechnology*, 16, 350-353, 2005.
29. Amlouk A., El Mir L., Kraiem S., Alaya S., Elaboration and characterization of TiO₂ nanoparticles incorporated in SiO₂ host matrix, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 1464–1468, 2006.
30. Koysuren O., Du C., Pan N., Bayram G., Preparation and Comparison of Two Electrodes for Supercapacitors: Pani / CNT/Ni and Pani/Alizarin-Treated Nickel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 1070-1081, 2009.
31. Kang S.J., Tijing L.D., Hwang B.S., Jiang Z., Kim H.Y., Kim C.S., Fabrication and photocatalytic activity of electrospun nylon-6 nanofibers containing tourmaline and titaniumdioxide nanoparticles, *Ceram. Int.*, 39, 7143–7148, 2013.
32. Mallakpour S., Barati A., Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles, *Prog. Org. Coat.*, 71 (4), 391-398, 2011.
33. Kaştan A., Yalçın Y., Ünal H., Talaş Ş., Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6 / high density polyethylene (HDPE) composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 89-99, 2017.
34. Liu G.L., Zhu D.W., Liao S.J., Ren L.Y., Cui J.Z., Zhou W.B., Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene–goethite composite film under UV-light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 172, 1424–1429, 2009.
35. Yang C., Gong C., Peng T., Deng K., Zan L., High photocatalytic degradation activity of the polyvinyl chloride (PVC)–vitamin C (VC)–TiO₂ nano-composite film, *J. Hazard. Mater.*, 178, 152–156, 2010.