

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİVİNİL ALKOL-POLİETİLENİMİN (PVA-PEI)
KOMPOZİT NANOLİFLERİN ELEKTROSPİNLEME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ KULLANIM ALANLARINA UYGULANMASI**

Ertan SÖYLEMEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE
Prof. Dr. İbrahim USLU**

**EKİM 2016
ÇORUM**

Ertan SÖYLEMEZ tarafından hazırlanan “Polivinil alkol/Polietilenimin (PVA/PEI) kompozit nanoliflerin elektrospinleme yöntemi ile üretimi, karakterizasyonu ve çeşitli kullanım alanlarına uygulanması” adlı tez çalışması 25.10.2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim USLU

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE

Doç. Dr.Dursun Ali KÖSE

Doç. Dr.Ebru GÖKMEŞE

Yrd.Doç.Dr. Sevil ÖZKINALI

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 01/11/2016 tarih ve 2016/204...sayılı kararı ile Ertan SÖYLEMEZ’ in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Ertan SÖYLEMEZ

**POLİVİNİL ALKOL-POLİETİLENİMİN (PVA-PEI) KOMPOZİT
NANOLİFLERİN ELEKTROSPİNLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ KULLANIM ALANLARINA
UYGULANMASI**

Ertan SÖYLEMEZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2016

ÖZET

Bu çalışmada, viskozitesi yüksek olan polietileniminden (PEI) elektrospınleme yöntemiyle nanofiber üretilmesi amaçlanmış ve grafen oksit (GO) katkısının üretilen nanofiber yapıya etkisi incelenmiştir.

PEI, nanofiber oluşturma özelliğini arttırmak için polivinil alkol (PVA) ile çözelti haline getirilerek kullanılmıştır. Elektrospınleme işlemine uygun PEI/PVA oranı %10 olarak belirlenerek hazırlanan PVA-PEI çözeltisinden, elektrospınleme yöntemiyle nanofiber yapı üretilmiştir. Ardından PVA-PEI nanofiber yapısının kullanım alanı uygulaması yapılmıştır. PVA-PEI nanofiber yapısına farklı nitelikler kazandırmak ve polimer esaslı nanofiber yapı çeşitliliğine katkıda bulunmak için GO katkısı yapılmıştır. Optimum PVA-PEI-GO oranı 100:10:5 olacak şekilde belirlenerek hazırlanan PVA-PEI-GO çözeltisinden elektrospınleme yöntemiyle nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO nanofiber yapılarının termal karakterizasyonu termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile, yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometresi analizleri ile yapılmış ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Çalışmanın sonunda, PVA'ya PEI katkısıyla birlikte nanofiberlerin yapısında dallanmanın, çapraz bağlanma yoğunluğunun ve çapların arttığı fakat termal kararlılığın azaldığı görülmüştür. PVA-PEI nanofiber yapısına GO katkısının ise dallanma ve çapraz bağlanma yoğunluğunun daha fazla arttırarak, nanofiber çaplarını küçülttüğü ve termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrospinleme, nanofiber, polivinil alkol, polietilenimin, grafen oksit.

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYL
ALCOHOL-POLYETHYLENEIMINE (PVA-PEI) COMPOSITE
NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING AND THEIR APPLICATIONS
TO VARIOUS FIELDS**

Ertan SÖYLEMEZ

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2016

ABSTRACT

In this study, producing nanofibers from polyethyleneimine (PEI), which has high viscosity, was aimed by using the electrospinning technique and the effect of graphene oxide (GO) on the produced nanofibers was investigated.

PEI was used with polyvinyl alcohol (PVA) in a solution to increase the capability of producing nanofibers. The suitable PEI/PVA rate was decided as %10 and nanofibers were produced from this prepared PVA-PEI solution by using the electrospinning technique. Subsequently, this PVA-PEI nanofiber structure was tested in an area of utilization. GO was used to add new properties of PVA-PEI nanofiber structure and make contribution to variety of polymer based nanofiber structures. Optimal PVA-PEI-GO rate was decided as 100:10:5 and nanofibers were produced from this prepared PVA-PEI-GO solution by using the electrospinning technique.

The thermal properties of produced nanofibers PVA, PVA-PEI an PVA-PEI-GO was characterized by TGA and DSC. The surface structures of the nanofibers were characterized by SEM and the chemical structures of them were characterized by FT-IR. Also, the results were compared with each other.

As a result, adding PEI to PVA increased the branching, cross-link density and diameter of nanofibers but decreased the thermal stability. Adding GO to PVA-PEI nanofiber structure increased the branching, cross-link density and thermal stability of nanofibers more but decreased the diameter of nanofibers.

Keywords: Electrospinning, nanofiber, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, graphene oxide.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca, akademik bilgi birikimi ve mesleki tecrübeleriyle ihtiyaç duyduğum her zaman yardımlarını esirgemeyen, samimi ilgi ve desteklerini en yakından hissettiğim kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE'ye ve Sayın Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Yine sistem kurulumumuzdan, kimyasal madde teminine ve uygulama süreci ile ilgili diğer tüm konulara kadar en temel bilgileri dahi aktararak, çalışmalarımıza çok önemli katkılar sağlayan diğer tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim USLU'ya teşekkürü borç bilirim.

Tezimin termal analizlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye, infrared spektrum analizlerinin alınmasında ve yorumlanmasında Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI'ya ve Sayın Arş. Gör. Ömer YURDAKUL'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince en büyük moral kaynağım olan ve her konuda en büyük destekçim, kıymetli eşim Fatma SÖYLEMEZ'e ve çalışmalarım esnasında birlikte geçirebileceğimiz vakitlerden tasarruf ettiğim çocuklarım Zehra, Yasemin ve Fahrettin'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına, FEF19004.13.006 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
RESİMLER DİZİNİ.....	xvii
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Nanoteknoloji	3
2.1.1. Nano boyut	3
2.1.2. Nanoteknolojinin tanımı ve önemi	4
2.1.3. Nanomalzemeler.....	6
2.2. Nanofiberlerin Kullanım Alanları	8
2.2.1. Biyomedikal uygulamalar	8
2.2.1.1. Tıbbi protezler.....	8
2.2.1.2. Teletıp	9
2.2.1.3. İlaç dağılımı	9
2.2.1.4. Yara örtücüleri	10
2.2.1.5. Cilt bakım ürünleri.....	10
2.2.2. Filtreler	11
2.2.3. Kompozitler.....	11
2.2.4. Sensörler.....	12

2.2.5. Koruyucu ve yüksek performanslı giysiler	12
2.2.6. Enerji, elektrik ve optik uygulamaları	13
2.3. Elektrosinleme Yönteminin Tarihsel Gelişim Süreci.....	13
2.4. Elektrosinleme Süreci ve Aşamaları	19
2.4.1. Damlacık oluşumu.....	20
2.4.2. Taylor konisi oluşumu.....	20
2.4.3. Polimer jetinin oluşumu ve kararlı bölgede uzaması	22
2.4.4. Kararlı bölgede jetin uzaması.....	22
2.4.5. Kararsız bölgenin oluşması (Whipping kararsızlığı)	22
2.4.6. Lif formunda katılaşma	25
2.5. Elektrosinleme Sürecini Etkileyen Faktörler:	25
2.5.1. Çözelti özellikleri	26
2.5.1.1. Polimer yapısı	27
2.5.1.2. Viskozite	27
2.5.1.3. Derişim.....	28
2.5.1.4. Molekül ağırlığı	29
2.5.1.5. Yüzey gerilimi	29
2.5.1.6. Dielektrik etki	30
2.5.1.7. Çözelti iletkenliği.....	31
2.5.1.8. pH.....	31
2.5.2. Proses parametreleri	31
2.5.2.1. Voltaj	31
2.5.2.2. Çözelti akış hızı	33
2.5.2.3. Çözelti sıcaklığı	33
2.5.2.4. İğne-toplaç mesafesi	34
2.5.2.5. İğne çapı.....	34

2.5.2.6. Toplayıcı tipi.....	35
2.5.3. Çevre şartları	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	37
3.1.1. Polivinil alkol (PVA)	37
3.1.2. Polietilenimin (PEI).....	37
3.1.3. Grafen oksit (GO).....	37
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	38
3.2.1. Elektrospinleme düzeneği	38
3.2.2. Manyetik karıştırıcı	39
3.2.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometresi	39
3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	40
3.2.5. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC).....	40
3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	41
3.2.7. Etüv	42
3.2.8. Karbondioksit ölçüm cihazı	42
3.3. Deneysel Yöntem	42
3.3.1. PVA polimer çözeltisinin hazırlanması.....	43
3.3.2. PVA-PEI çözeltisinin hazırlanması.....	44
3.3.3. PVA-PEI-GO çözeltisinin hazırlanması.....	44
3.3.4. Polimer çözeltilerinden elektrospinleme ile nanofiber eldesi	46
3.3.5. PVA-PEI nanofiber membranın filtrasyon uygulaması	49
3.3.6. FT-IR (Fourier Transform Infrared) analizi	49
3.3.7. Termik analiz.....	50
3.3.8. DSC analizi	51
3.3.9. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi.....	51

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	53
4.1. Nanofiber Yüzeylerin FT-IR Spektrumları	53
4.1.1. PVA nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu	53
4.1.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu.....	54
4.1.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu	55
4.2. Nanofiber Yüzeylerin TGA-DTA Spektrumları	57
4.2.1. PVA nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu	57
4.2.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu.....	58
4.2.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu.....	59
4.2.4. Üretilen tüm nanofiber yüzeylerin toplu TGA spektrumu	61
4.3. Nanofiber Yüzeylerin DSC Spektrumları	61
4.4. Nanofiber Yüzeylerin SEM Spektrumları	63
4.4.1. PVA nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü.....	63
4.4.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü	64
4.4.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü	66
4.5. PVA-PEI nanofiber membranın CO ₂ geçirgenliği.....	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Nanometrenin uzunluk ölçüsü birimleri arasındaki yeri.....	3
Çizelge 3.1. Elektrospinleme yönteminde uygulanan ilk proses koşulları	47
Çizelge 3.2. Elektrospinleme yönteminde belirlenen optimum proses koşulları.....	47
Çizelge 4.1. Nanofiber yüzeylerin DSC spektrumuna bağlı termal özellikleri.....	63
Çizelge 4.2. Membransız düzenekte ölçülen CO ₂ değerleri	68
Çizelge 4.3. PVA nanofiber membranın CO ₂ geçirgenlik değerleri	68
Çizelge 4.4. PVA-PEI nanofiber membranın CO ₂ geçirgenlik değerleri	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kırmızı kan hücresinin ve nano boyutlu fiber yüzeyin saç teliyle karşılaştırılmış mikroskop görüntüsü	4
Şekil 2.2. Nanofiberlerin kullanım alanları.....	8
Şekil 2.3. Taylor Konisi.	16
Şekil 2.4. Elektrospınleme yöntemi ile nanofiber elde edilmesi ile ilgili yayınların yıllara göre dağılımı.	19
Şekil 2.5. Polimer damlacığının taylor konisi formuna dönüşümü ve kararlı jet oluşumu.	21
Şekil 2.6. Taylor konisi, kararlı jet bölgesi ve Whipping kararsızlık bölgeleri	23
Şekil 2.7. Elektrospınleme jeti ve Whipping kararsızlığı fotoğrafı	24
Şekil 2.8. Elektrospınleme yöntemini etkileyen faktörler.....	26
Şekil 2.9. Elektro üretim yöntemiyle elde edilmiş polimer yapısına bağlı farklı lif morfolojileri.....	27
Şekil 2.10. Viskozite değişiminin nanofiber morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri	28
Şekil 2.11. Çözelti konsantrasyonundaki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki	29
Şekil 2.12. Yüksek (A) ve düşük (B) viskozitede yüzey geriliminin çözücü molekülü davranışlarına etkileri.	30
Şekil 2.13. Elektrospınlemede kullanılan bazı toplayıcı tipleri (a) Sabit plaka; (b) Dönen tambur; (c) Dönen disk; (d) Paralel bilezikler; (e) Taşıyıcı bant; (f) Sıvı banyo; (g) Metal ızgara	36
Şekil 3.1. Polivinil alkol yapı formülü	37
Şekil 3.2. Polietilenimin yapı formülü	37
Şekil 3.3. Grafen oksit yapı formülü.....	37
Şekil 4.1. PVA nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu	54
Şekil 4.2. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu	55
Şekil 4.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu	56

Şekil 4.4. PVA nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi.....	57
Şekil 4.5. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi	59
Şekil 4.6. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi	60
Şekil 4.7. Üretilen tüm nanofiber yüzey numunelerine ait toplu TGA eğrisi	61
Şekil 4.8. Nanofiber yüzey numunelerine ait toplu DSC eğrisi.....	62
Şekil 4.9. PVA nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVAx10000 (B) PVAx 20500.....	64
Şekil 4.10. PVA nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü	64
Şekil 4.11. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVA-PEI x 5000 (B) PVA-PEI x 10000	65
Şekil 4.12. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü	65
Şekil 4.13. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVA-PEI-GO x 8000 (B) PVA-PEI-GO x 10000	66
Şekil 4.14. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü	67
Şekil 4.15. PVA-PEI nanofiber membranın CO ₂ tutuculuğu uygulaması.....	67

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Şırınga pompası	38
Resim 3.2. Yüksek gerilim güç kaynağı	38
Resim 3.3. Silindirik toplama levhası	39
Resim 3.4. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	39
Resim 3.5. FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometresi	40
Resim 3.6. Diferansiyel termal gravimetre cihazı	40
Resim 3.7. Diferansiyel tarama kalorimetresi	41
Resim 3.8. Taramalı elektron mikroskobu	41
Resim 3.9. Etüv	42
Resim 3.10. Karbondioksit ölçüm cihazı	42
Resim 3.11. PVA çözeltisi	44
Resim 3.12. PVA-PEI çözeltisi	44
Resim 3.13. PVA-PEI-GO çözeltisi	45
Resim 3.14. Elektrospinleme düzeneği	46
Resim 3.15. PVA nanofiber yüzey	48
Resim 3.16. PVA-PEI nanofiber yüzey	48
Resim 3.17. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a	Damlanın çapı
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
ϵ_0	Uzayın iletkenlik sabiti
F_C	Coulomb itme kuvveti
F_E	Elektrostatik kuvvet
F_F	Sürtünme kuvveti
F_G	Yerçekimi kuvveti
F_V	Viskoelastik kuvvet
F_γ	Yüzey gerilimi kuvveti
g	Yerçekimi sabiti
H	Elektrotlar arası mesafe
kV	Kilovolt
L	İğne ucu uzunluğu
mL	Mililitre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
q	Damladaki yük miktarı
r_0	Damlacığın yarıçapı
R	İğne ucu yarıçapı
sa	Saat
V_c	Kritik voltaj
ρ	Sıvı yoğunluğu
γ	Yüzey gerilimi

Kısaltmalar

ATR	Attenuated Total Reflectance
-----	------------------------------

DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GO	Grafen oksit
PVA	Polivinil alkol
PEI	Polietilenimin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz

1.GİRİŞ

Nano kelimesi, herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda birine karşılık gelmektedir. 1 metre uzunluğun içerisinde 1 milyar nanometre bulunmaktadır. Hücredeki bir DNA sarmalının 2 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir birimden bahsedildiği anlaşılabilir (Altaş, 2009).

Malzemelerin atom atom düzenlenerek, makro boyuttaki davranışlarından oldukça farklı ve çok daha fonksiyonel nano malzemeler üretilebileceği fikri ilk olarak Nobel ödülüne sahip amerikalı fizikçi Richard Feynman tarafından 1959 yılında yapılan “There's Plenty of Room at the Bottom” (Aşağıda bir sürü yer var.) adlı konuşmasıyla gündeme gelmiş ve bilim dünyası çok farklı bir bakış açısı kazanmıştır. Genel olarak nano boyutlarda malzemelerin sentezlenmesi ve incelenmesi ile ilgili bir kavram olan nanoteknoloji terimini ise ilk olarak 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi’den profesör Norio Taniguchi kullanmış ve “malzemelerin atom atom ya da molekül molekül ayrılması, birleştirilmesi ve bozulması işlemi” olarak tanımlamıştır (Çakmakçı, 2009).

Nanoteknoloji, elektronik, optik, biyoloji, tıp, kimya, eczacılık, kozmetik, tekstil, uzay ve uçak sanayisi gibi oldukça geniş ve farklı alanlarda ileri teknolojik malzeme üretimini mümkün kılan nanotüp, nanotel, nanokapsül ve nanofiberler gibi nanomalzemelerin sentezlenmesi ile ilgilenmektedir. Nanomalzemeler, nano boyutları sayesinde daha fazla işlevi olan, daha az ham madde ve daha az enerji tüketen, daha küçük, daha ucuz, daha hafif ve daha hızlı cihazların üretiminin önünü açmaktadır.

Nanomalzemeler içerisinde önemli bir yere sahip olan nanofiberler genellikle çapı 1 mikron altındaki fiberler olarak tanımlanmaktadır. Nanofiberler kendilerine özgü, küçük ve bol gözenekli oldukça geniş yüzey alanları ve çok hafif yapıları sayesinde yara örtüleri, doku iskelesi, ilaç salınımı, filtrasyon, koruyucu giysiler, sensörler ve kompozit malzemeler gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Emül, 2016). Çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok polimer, metal oksit veya seramik malzemelerden nanofiber üretimi yapılabilmektedir. Bu teknikler içerisinde düşük maliyeti, hızlı ve kolay uygulanabilirlik özellikleri açısından en yaygın olan teknik

elektrospınleme tekniğidir. Elektrospınleme yöntemiyle 100'den fazla polimer çeşidinden, nano/mikro çaplı polimerik fiber üretimi yapılabilmektedir (Zeytuncu, 2014).

Bu tezde, elektrospınleme yöntemi ile viskozitesi yüksek PEI'den nanofiberler üretmek, çeşitli alanlarda kullanılabilirliğini araştırmak, yapılacak katkı maddeleriyle nanofiberlere yeni nitelikler kazandırmak amaçlanmıştır. Bu çalışma sayesinde elde edilecek nanofiber yapıların, nanofiber yapı çeşitliliğine katkı sağlayarak ileride daha fonksiyonel malzemelerin üretimine imkan vereceği düşünülmektedir.

PEI'nin nanofiber yapı oluşturma özelliğini arttırmak için, elektrospınleme tekniğiyle nanofiber oluşturma özelliği yüksek olan, diğer polimerlerle kolay etkileşime girip, çapraz bağlanma oluşturabilen, kimyasal ve termal dayanımı yüksek, biyouyumlu bir polimer olan PVA'dan yararlanılmıştır. PVA-PEI nanofiberlerinin özelliklerini iyileştirmek için GO katkısı ile elde edilen tüm nanofiber yapıların spektroskopik, morfolojik ve termal karakterizasyonları yapılarak karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanoteknoloji

2.1.1. Nano boyut

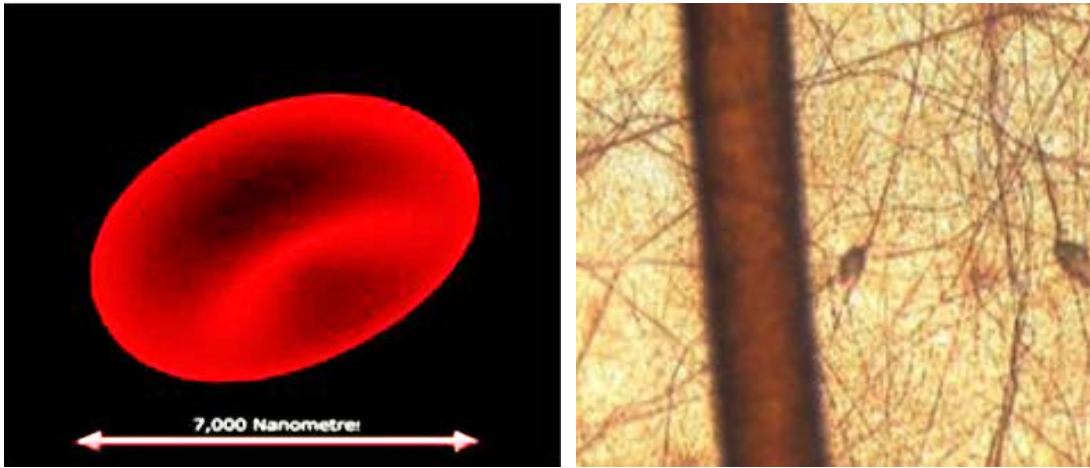
Kök olarak Yunanca “nannos” kelimesinden türetilen nano, “cüce” anlamına gelir. Günümüzde nano ile tanımlanan fiziksel büyüklükler, herhangi bir ölçünün milyarda birini ifade eder. Bu fiziksel büyüklüklere nanometre, nanogram, nanosaniye örnek olabilir. 1 milyar nanometrelik uzunluk, 1 metreye karşılık gelmektedir.

Çizelge 2.1. Nanometrenin uzunluk ölçüsü birimleri arasındaki yeri

Katı	Adı	Sembol
10^0	metre	m
10^{-1}	desimetre	dm
10^{-2}	santimetre	cm
10^{-3}	milimetre	mm
10^{-6}	mikrometre	μm
10^{-9}	nanometre	nm
10^{-12}	pikometre	pm
10^{-15}	femtometre	fm
10^{-18}	attometre	am
10^{-21}	zeptometre	zm
10^{-24}	yoktometre	ym

Nanometre kavramı, 5-6 atomun yan yana dizilmesiyle elde edilecek bir boyuta karşılık gelmektedir. Nano yapılar ise yaklaşık 10-1000 kadar atomu içeren atom topaklarından oluşmaktadır. Örneğin bir DNA sarmalı yaklaşık 2 nm, bir glikoz molekülü ise 1 nm çapa sahiptir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 20000-30000 nanometre olduğu düşünüldüğünde nano boyut için ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha iyi anlaşılır (Altaş, 2009).

Kırmızı kan hücresi ve fiberlerin saç teliyle karşılaştırılmış mikroskop görüntüsü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kırmızı kan hücresinin ve nano boyutlu fiber yüzeyin saç teliyle karşılaştırılmış mikroskop görüntüsü (Altaş, 2009)

2.1.2. Nanoteknolojinin tanımı ve önemi

Nanoteknoloji, yunanca cüce anlamı veren “Nano” kelimesi ile “Teknologia” kelimelerinden oluşmaktadır. “Teknoloji” kelimesi; “Technikos”, sistematik olarak işlem yapma ve “Logia” ise sanat ve bilim kelimelerinden türeyerek bugünkü anlamını kazanmıştır (Celep, 2007). Bir başka deyişle teknoloji; belli bir amaç için bilimsel yöntemlerin sistematik olarak uygulanması olarak tanımlanabilmektedir.

Nanoteknoloji için çok çeşitli tanımlar yapılabilmekle birlikte, yaygın olarak; 1–100 nanometre boyutlarındaki materyallerin anlaşılması, incelenmesi ve atom seviyesinde düzenlenip, daha işlevsel hale getirilmesi çalışmaları anlaşılmaktadır. Maddenin, sıradan davranış özelliklerine ek olarak atomik boyuttaki davranış farklılıklarının, fizik, kimya, biyoloji gibi pozitif bilimlerle kaynaştırılarak, çeşitli bilimsel yöntemlerle işlenmesiyle birlikte çok amaçlı farklı malzemelerin ve cihazların üretilmesi, farklı sistemlerin geliştirilmesi, nanoteknoloji kapsamına girmektedir.

Maddenin atomik seviyede farklı düzenlenmeleri ile birlikte, tamamıyla farklı özelliklere sahip, çok daha gelişmiş ve tümüyle değişmiş malzemeler, aletler ve sistemler elde edilebilmektedir. Bu farklılaşmaya verilebilecek yaygın örnek elmas ve maden kömürüdür. Her iki madde de karbon atomlarından oluşmalarına karşın, yapılarındaki bu atomların uzaydaki diziliş farklılıkları bu maddelerin birbirlerinden

oldukça farklı özelliklere sahip olmalarına neden olmaktadır. Tabiattan fazlaca örneklenebilecek atomik düzeydeki farklı istiflenmelerin oluşturduğu farklı maddeler kapsamında nanoteknoloji, maddeleri atom seviyesinde işleyerek, farklı amaç ve nitelikte yeni maddelerin geliştirilmesini amaç edinmektedir (Özer, 2008).

Nanoteknoloji, tüm maddelerin temel yapı taşı olan atomları, hedeflenen amaca bağlı olarak istenilen şekilde yeniden düzenleyebilmeyi ve herhangi bir alanda daha hafif, daha dayanıklı, daha fonksiyonel ürünler elde edebilmeyi ve tabiata çok daha az zarar vererek üretim yapabilmeyi mümkün kılan bir teknolojidir. Örneğin, nanoboyutlu farklı ürün elde maksadıyla numune yüzeyi üzerindeki atomları birbirlerinden ayırmak ve tekrardan istenilen şekilde sıralamak, taramalı elektron mikroskopları ve atomik kuvvet mikroskopları kullanarak yapılabilmektedir (Özdoğan ve ark., 2006).

Nano boyut gibi oldukça küçük boyutlara indirilmiş maddeler için artık tüm nesnelere için geçerli olan genel fiziksel ve kimyasal kanunlar geçerli değildir. Nanoboyutlu malzemedeki taneciklerin herbiri makro boyuttaki madde taneciklerinden oldukça farklı ve beklenmedik yeni özellikler gösterebilmektedir. Malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artar. Boyutlar nanometre ölçeğine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte; elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Örneğin nanoboyutlu malzemelerin iletkenlik özellikleri sürekli değil, kesikli olarak tanımlanır. Yine bu malzemelerin optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışları klasik nitelikli değil, kuantum nitelikli olarak tarif edilmektedir. Nano ölçekteki taneciklerin bu değişik özelliklerinin kullanılarak, nano boyutta yeni teknolojik aygıtlar ve malzemeler yapılabilmesi üzerinde araştırmalar devam etmektedir (Celep, 2007).

Nanoteknoloji sayesinde ulaşılabilecek hedefler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Celep, 2007):

- Uygun tanecikler istenilen şekilde bir araya getirilip sıralanarak hedeflenen yapı oluşturulabilir.
- Nanometre boyutlarında malzemeler veya cihazlar geliştirilebilir.

- Nanometre boyutlarındaki malzemelerin yapısal analizi yapılarak bu boyutlara indirgemenin fiziksel özelliklere katkıları belirlenebilir.
- Minimum malzeme ve minimum enerji kullanılarak mekanik veya termal mukavemeti yüksek, daha hafif, daha hızlı ve daha fonksiyonel yapılar üretilebilir.
- Farklı ve üstün özellikli malzeme üretim süreçleri belirlenebilir.
- Canlı yapılara nano boyutlu tamamlayıcı cansız yapılar nakledilebilir ve bir arada işlev görmeleri sağlanabilir.
- Uygun yöntemler geliştirilerek nano sistemler ve makro sistemler arasında ilişki kurulabilir.

Nano boyuttaki bir malzemede atomların dizilişlerinde yapılan küçük değişiklikler veya yeni eklenecek birkaç atom, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak fiziksel özelliklerde önemli farklılıklara yol açabilir. Yapılan bu değişikliklerle atomlar arası çekim kuvvetleri farklılaşacağından malzemenin mekanik olarak mukavemeti artarken veya azalırken, elektronik olarak da iletkenliği tamamen farklılaşabilir. Yarı iletken olan silisyum bir tel nanometre düzeyine kadar inceltirse iletken bir niteliğe sahip olur. Yine benzer olarak manyetik özelliğe sahip nikel, kobalt, demir gibi maddelerin büyük parçalarına göre nano boyuttaki parçacıkları çok daha güçlü manyetik özellikler gösterebilmektedir (Çıracı, 2005; Aydınlı ve Dana, 2005).

2.1.3. Nanomalzemeler

Nanomalzeme, yapılarında karbon elementi bulundurma durumlarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik nanomalzemeler yapılarında karbon elementi bulunduran nanoyapılar, inorganik nanomalzemeler ise yapılarında karbon dışında başka elementleri içeren nanoyapılardır (Miller ve ark., 2006).

Organik veya inorganik nanomalzemelerin elde edilmesinde “Aşağıdan Yukarıya” ve “Yukarıdan Aşağıya” olarak tanımlanan temel iki yaklaşım bulunmaktadır:

1. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe); organik veya inorganik nanoyapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.

2. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe); mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak (makinelere, asitler v.b.) nano yapıların üretimini ve işlenmesini ifade eder. Teknolojinin bugünkü seviyesi dikkate alındığında yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya yaklaşımıyla gerçekleştirilmektedir (Miller ve ark., 2006).

Nanomalzemeler,

- 0-D nanomalzemeler (nanopartikül)
- 1-D nanomalzemeler (nanotüp, nanotel, nanofiber)
- 2-D nanomalzemeler (nanofilm)

olmak üzere genellikle boyutsal olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır (Miller ve ark., 2006).

Nanopartiküller; Aynı zamanda nanoküre veya nanokapsül olarak da isimlendirilen bu nanomalzemeler büyüklükleri 10-1000 nm arasında değişen katı veya kolloidal partiküller şeklindedir.

Nanotüpler; Bir boyutlu nano yapılar olup iç yapısında boşluklar içeren nanofiberler olarak da isimlendirilmektedir. Genellikle nanotüp denildiğinde akla ilk gelen karbon nanotüplerdir. Grafen tabakasının silindirik şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan dikisiz tüplerdir. Karbon yapısında tüplerin oluşturulabileceği fikri, ilk defa 1990'lı yıllarda konuşmaya başlanmıştır. Tek duvarlı ya da birbirleri içine yuvalanmış birkaç eş merkezli tüpten oluşturulmuş çok duvarlı olanları mevcuttur. Karbon nanotüplerin dışında çeşitli seramik ve polimer malzemelerden nanotüpler de mevcuttur.

Nanoteller (nanowire); Nanowhisker olarak da bilinen bir boyutlu nanomalzemelerdir. Üstün elektriksel ve optik özelliklere sahiptir.

Nanofiberler; Çapı 1 mikron ve altındaki fiberler olarak tanımlanabilir. Günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Ramarkrishna ve ark., 2005).

2.2. Nanofiberlerin Kullanım Alanları



Şekil 2.2. Nanofiberlerin kullanım alanları

2.2.1. Biyomedikal uygulamalar

Kemik, diş, kollajen, kıkırdak ve deri gibi neredeyse tüm insan dokuları ve organları nanofibril yapıda bulunduğundan, nanofiberlerin biyomedikal uygulamalardaki araştırmaları çok önemlidir (Emül, 2016).

2.2.1.1. Tıbbi protezler

Elektrospınleme yöntemi ile üretilen nanofiberler, kan damarları, göğüs gibi yumuşak doku protez uygulamalarında sıklıkla önerilmektedirler. Yine biyolojik uyuma sahip nanofiberler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilirler ve insan vücudu içine implante edilebilirler. Bu kaplama film insan dokusu ile protez aleti arasında bir ara faz olarak çalışır ve doku ile alet arasındaki

katılık uyumunu sağlar. İmplantasyon protez aleti tamamlayıcı rol oynar (Yılmaz, 2011).

2.2.1.2. Teletıp

Nanosensörlerin tıbbi tekstiller içerisine entegre edilerek, hasta ile ilgili tıbbi verilerin toplanması, kaydedilerek doktora veya hastaneye ulaştırılması ve değerlendirilmesi, nanofiberlerin teletıp kapsamındaki biyomedikal uygulamaları arasında yer almaktadır.

Sağlık gözetimi için temel fonksiyonlara sahip olan ve yaşam gömleği olarak bilinen biyomedikal bir giysi ile kalp sesi, solunum hızı, bedenin genel duruşu veya kasılması gibi beden fonksiyonları hakkında anlık veriler ölçülerek, ilgili sağlık birimine rapor edilebilmektedir. Tanımlanan bu süreç, elektrospınleme yöntemi ile elde edilen elektrik iletkenliğine sahip nanofiberler yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir (Şenol ve ark, 2005).

2.2.1.3. İlaç dağılımı

Elektrospınleme yöntemiyle elde edilmiş nanofiberlere, ilaçlar veya diğer fonksiyonel maddeler tutundurularak, ilaç taşıyıcı veya ilaç salınım sistemi olarak sağlık sektöründe kullanılabilir. Polimer bazlı nanofiberlerle ilaç dağıtımında, hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile partiküllerin çözünme hızının artırılması amaçlanmaktadır (Oktay, 2015).

Nanofiberlerin geniş yüzey alanları, kontrollü ilaç salınımı için önemli avantajlar sağlamaktadır. Genellikle elektrospınleme öncesi ilaçlar ve taşıyıcı polimerler karıştırılmakta, karışımdan elde edilen nanofiberlerin geniş yüzey alanlarına çok küçük parçacıklardan oluşan ilaçlar tutundurularak, ilaç ve taşıyıcı polimer arasındaki etkileşime bağlı olarak değişik yapılar oluşturabilmektedirler. Ayrıca hem ilaçlar hem de taşıyıcı polimerler ayrı ayrı elektrospınleme yöntemiyle çekilebiliyorlarsa, üretilen iki farklı nanofiber birbirine karıştırılarak ortak bir yüzey elde edilebilmektedir. En çok tercih edilen yöntem, çeşitli formlardaki ilaç ve taşıyıcı karışımlarından tek bir kompozit nanofiber elde edilmesidir (Süpüren ve ark, 2007).

2.2.1.4. Yara örtücüler

İnsanın vücudundaki yara ve yanıkların tedavisinde ve kanama durdurucu materyal tasarımında nanofiberlerden yararlanılabilir. Uygulanacak doku yüzeyi ile uyumlu biyopolimerler, elektrik alan yardımıyla yaralı yüzey üzerine doğrudan eğirilerek veya spreylenecek yüzey üzerinde bir fibrilli tabaka oluştururlar. Yara üzerinde oluşturulan nanofiber tabaka yaraların iyileşmesine yardımcı olup hızlandırırken normal cilt büyümesi gelişimine katkıda bulunur. Tedavide rutin uygulanan yöntem sonrasında yara izleri kalırken, nanofiber yüzey uygulamasından sonra iz kalmamaktadır. Yara örtücü olarak kullanılan nanofiber yüzeylerin gözenek boyutları yaklaşık 500 nm ve 1 µm arasında olduğundan, yaraya bakteri veya partiküllerin nüfuzu en alt seviyeye indirilmiş olur. Ayrıca nanofiberlerin yaklaşık 5-100 m²/g olan yüksek yüzey alanı değerleri de sıvı absorpsiyonu için oldukça kullanışlıdır (Şenol ve ark, 2005).

2.2.1.5. Cilt bakım ürünleri

Kremler, merhemler, losyonlar ve benzerleri şeklinde kullanılabilen cilt bakım maskelerinin uygulama esnasında, göz, burun gibi hassas bölgelere temasları kullanıcı sağlığı açısından olumsuz etkiler içerir. Nanofiberler cilt iyileştirici, temizleyici olarak ve diğer tıbbi özellikleri sağlayacak şekilde hiçbir katkı maddesi içermeden cilt bakım maskesi olarak uygulanabilirler. Cilt bakım maskesi olarak kullanılacak nanofiber yüzeyler, cilt dokusuna uyumlu polimer karışımının elektrospinleme işlemi ile eğirilmesiyle elde edilirler. Yüksek yüzey alanı sayesinde cilde maddenin hızlı şekilde transferi açısından ve uygulama esnasında cildin hava ile etkileşiminin devamlılığı açısından oldukça verimlidir (Şenol ve ark, 2005).

2.2.1.6. Doku şablonu

Doku mühendisliği ve biyomateryallerin uygulama alanı, insan vücudundaki doğal matrisin biyolojik fonksiyonlarını ve yapısını taklit edebilmek amacıyla sentetik matrislerin ve yapı malzemelerinin ideal tasarımı ile ilgilidir. İnsan hücreleri çok küçük çaplarda lif şeklinde yerleşebilirler. Bu açıdan nanofiber yapılar hücrelerin tohumlanması, büyümesi ve transferi açısından en uygun yapılardır. Hücreler bu nanofiber yapılar üzerinde depolanabilir ve hızla çoğalabilirler. Bu konu ile ilgili

olarak Delaware Üniversitesi'ndeki araştırmacılar, kollajen örümcek ipeği ve doğal özellikleri değiştirilmiş kollajen gibi doğal polimerlerden üretilen nanofiberlerle sentetik ağlar üretmişlerdir (Süpüren ve ark, 2007).

2.2.2. Filtreler

Nanofiberlerin en yaygın kullanıldığı alanlardan biri filtrasyondur. Filtre performansını belirleyen en önemli özellik olan fiber inceliği, filtrasyon verimliliğini doğrudan etkiler. Filtrasyon uygulamalarında nanofiber yapıların diğer materyallere göre en büyük avantajları, içerdikleri ultra ince fiberler sayesinde sahip oldukları çok küçük boyutlardaki gözenekler ve oldukça geniş yüzey alanları ile sağladıkları yüksek filtrasyon verimliliği ve düşük hava direncidir. Nanofiber yapılı membranlar, hava, su, kan gibi akışkanlardan çok küçük partiküllerin filtre edilmesine olanak sağlamaktadırlar (Kozanoğlu, 2006).

Filtrasyon verimliliği ve filtre malzemesinin tutma kapasitesi, filtredeki fiberlerin çapları ile ters orantılıdır. Nanofiberlerin çok geniş yüzey alanları ve yüksek yüzey kohezyonları sayesinde, 0,5 mikrondan daha küçük partiküller kolaylıkla nanofiber membran içinde tutulabilmektedirler. Tüm bu özellikleri ile nanofiber membranlar, standart filtre malzemelerine göre çok daha küçük partikülleri tutma kapasitesine sahiptirler ve çok daha yüksek filtre verimliliği gösterirler.

2.2.3. Kompozitler

Çok çeşitli polimerlerin kompozitlerinde mekanik özellikleri geliştirebilmek amacıyla takviye malzemesi olarak, karbon, cam, gelspun, polietilen, aramid gibi konvansiyonel lifler yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Düşük seviyede bir lif katkısı ile dahi kompozitlerde mukavemet ve modülde, ara yüzeyin yüzey alanına bağlı olarak, lif-matriks ara yüzeyinin özelliklerinde önemli düzeyde bir gelişme sağlanabilmektedir. Bu nedenle yüzey alanı çok geniş olan nanofiberler, çok iyi kompozit karakteristikleri sağlarlar (Andrady, 2008). Örneğin nanofiberler aynı malzemeden elde edilen mikroliflere kıyasla daha geniş yüzey alanına sahip olduklarından, nanofiber katkılı nano kompozitler çok iyi yapısal özellikler kazanırken, daha iyi mekanik performans da sergileyebilirler. Bunun yanı sıra nano kompozitler, geleneksel mikrolif katkılı kompozitlerde bulunmayan bazı ekstra

özelliklere sahip olabilir. Örneğin lif ile matriks arasında kırılma indisi farkı varsa geleneksel kompozitler, ışığın saçılmasına bağlı olarak opak ya da saydam olmayan bir hal alır. Ancak lif çapları görünür ışığın dalga boyundan daha küçük olduğunda bu durum engellenebilir (Huang ve ark., 2003).

Nanofiber teknolojisinin oldukça küçük ve hafif ürünler oluşturabilmesi de, kompozit endüstrisinde ve kullanımında önemli avantajlar sağlamaktadır (Kozanoğlu, 2006).

2.2.4. Sensörler

Sensörler, hedeflenen bir uygulamada, fiziksel veya kimyasal tepkileri elektrik sinyallerine dönüştürme işlevini yerine getirmektedir. Elektrospınleme yöntemi ile üretilmiş nanofiberler, gaz sensörleri, kimyasal sensörler ve optik sensörler olarak kullanılmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005). Ayrıca biyouyumlu, sağlam, kullanışlı ve düşük maliyetli biyosensör tasarımlarında da kullanılmaktadırlar (Çakıroğlu, 2015). Nanofiberler, çok geniş yüzey alanları nedeni ile kazandıkları yüksek hassasiyet ve hızlı yanıt verme yeteneği nedeniyle önemli sensör materyalleri arasında yer almaktadırlar (Andrady, 2008). Nanofiber sensörlerinin çalışma prensibi, hedeflenen materyalle sensör materyali arasındaki fiziksel veya kimyasal reaksiyonlardan faydalanarak, gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayların sonuçlarını elektriksel verilere dönüştürürler ve son olarak materyalin hissedilen özelliğinin nicel ölçümü yapılır (Ramakrishna ve ark., 2005).

2.2.5. Koruyucu ve yüksek performanslı giysiler

Koruyucu giysilerin göstermesi beklenen niteliklerinin, yüksek su buharı transferi, arttırılmış hava geçirgenliği ve geliştirilmiş toksik kimyasal direnç olduğu bilinmektedir (Süpüren ve ark., 2007).

Nanofiber içerikli kumaşlar, çok geniş yüzey alanları, yüksek düzeyde gözeneklilikleri ve oldukça küçük gözenek boyutları sayesinde, hava ve su buharı alışverişini ortadan kaldırmadan kimyasal ajanları etkisiz hale getirmeyi sağlayabilir. Elektrospınleme yöntemiyle üretilmiş nanofiberli kumaşlar ile ilgili yapılan çalışmalarda; konvansiyonel tekstil kumaşları ile kıyaslandıklarında su buharı

geçişine düşük seviyede direnç gösterirlerken, aerosol partiküllerin filtre edilmesinde ise yüksek verimliğe sahip oldukları görülmüştür. Bu özellikleri sebebiyle nanofiberli kumaşların, koruyucu giysi uygulamaları alanına önemli katkılar sağlayabileceği beklenmektedir (Hatiboğlu, 2006). Çeşitli ticari firmalar tarafından üretilen nefes alma fakat su geçirmeme gibi üstün özellikler içeren yüksek performanslı kumaşlar askeri, sınai, sportif vb. zor şartların hakim olduğu alanlarda kullanılabilirlerdir.

2.2.6. Enerji, elektrik ve optik uygulamaları

Elektrik iletkenliğine sahip nanofiberler, küçük elektronik aletlerin üretiminde ve bazı makinelerin imalatında pek çok avantaj sağlar. Elektrotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonun hızı, elektrot yüzey alanı ile doğru orantılı olduğundan, elektrospınleme yöntemi ile elde edilmiş nanofiber yüzeylerin, geliştirilmiş yüksek performanslı pillerin üretiminde kullanılması uygun ve avantajlı olmaktadır (Daşdemir, 2006). Nanofiber yüzey ile sağlanan üç boyutlu, bağlantılı ve çok gözenekli yapı, iyonların membran boyunca iletimini kolaylaştırmaktadır.

Nanofiberlerden üretilen güneş yelkeni (solar sail), üzerine büyük ve hafif bir ayna yerleştirilerek elde edilen ve aynanın ışığı yansıtması prensibi ile hareket eden bir uzay aracı olarak tanımlanabilir. Işık taneciğinin sahip olduğu momentum, ışık bir cisme çarptığı zaman bu cisme akar, bu cisimden yansıdığı zaman ise ikinci bir momentum değişimi gerçekleşmektedir. Cisim üzerindeki toplam kuvvet, çarpan ve yansıyan ışığın vektörel toplamına eşit olmakta ve cisim bu kuvvet doğrultusunda hareket etmektedir (Süpüren ve ark., 2007).

Nanofiberler uzay endüstrisinde ve yarı iletken uygulamalarında da kullanılmaktadırlar. Piezoelektrik polimerler elektro çekim yöntemi ile üretilmektedirler ve mikro hava araçlarının kanatlarında kullanımına yönelik araştırmalar sürmektedir (Süpüren ve ark., 2007).

2.3. Elektrospınleme Yönteminin Tarihsel Gelişim Süreci

Elektrospınleme 1600'lü yıllarda, William Gilber'in manyetizma çalışmaları esnasında elektro-manyetizmanın sıvılar üzerindeki etkisini tesadüfen

gözlemesiyle başlamıştır. Manyetizma çalışmalarını sürdürürken, kuru bir yüzey üzerindeki küresel su damlacığının belli bir mesafedeki elektromanyetik kuvvetlerin bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. Bu durum elektrostatik çekim ve elektrostatik püskürtme sürecinin başlangıcı olmuştur (Daşdemir, 2006).

1745 yılında Bose elektro-hidrodinamik etkilerin, sıvı davranışlarındaki değişimler üzerine çalışmalar yapmıştır (Bose, 1745).

1882 yılında Lord Rayleigh, çok küçük sıvı damlacıklarının elektriksel alandaki hareketleri üzerinde çalışmalar yapmıştır. Elektrik yüklenmiş sıvı damlacıklarının kararlılık kriterlerini incelemiştir. Çalışmalarında, bir sıvı damlacığının bütünlüğünü oluşturan etkinin, sıvı tanecikleri arasındaki elektriksel çekim kuvveti ile bu kuvvete zıt etkili yüzey geriliminin dengede bulunması olduğunu görmüştür. Elektriksel kuvvetin, sıvının yüzey gerilimini aşması durumunda, damlacık ince sıvı jetlerine ayrılarak dağılmaya başlamaktadır. Ayrıca damlacığın ince sıvı jetleri halinde parçalanması için gerekli yük miktarını da hesaplamıştır. Yük miktarını hesaplamak için; q , damladaki yük miktarını; ϵ_0 , uzayın iletkenlik sabitini; γ , yüzey gerilimini; a ise damlanın çapını göstermek üzere;

$$q^2 = 64 \pi^2 \epsilon_0 \gamma a^3$$

formülünü kullanmıştır (Rayleigh, 1884).

1914 yılında Zeleny elektriksel yükün sıvıların yüzeyleri üzerine olan etkisini incelemiştir. Zeleny, yapmış olduğu çalışmalar sonucunda sıvı damlacık üzerine uygulanacak olan elektriksel kuvvetin, sıvının viskozitesi ve yüzey gerilimi ile arasında doğru bir orantının olduğunu tespit etmiştir. Yani sıvının viskozitesi ve yüzey gerilimi ne kadar fazla ise sıvı damlacığı püskürtmek için verilmesi gereken elektriksel güç de o kadar fazla olacaktır (Zeleny, 1884).

Zeleny, damla üzerindeki elektriksel yükün, yüzey gerilimine etkisini ve damlanın jete dönüşüm halini araştırmıştır. Zeleny bu çalışmaları esnasında, jet oluşumu için damlacığa uygulanması gereken elektriksel kuvvetin, sıvı viskozitesi ile yüzey geriliminin büyüklüğü ile orantılı olduğunu belirlemiştir. Deneysel çalışmalarında yüzey gerilimi düşük sıvı olarak alkolü, yüksek sıvı olarak ise suyu kullanmış, su

damlacıklarının jete dönüşebilmesi için alkole göre daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir (Chun, 2005).

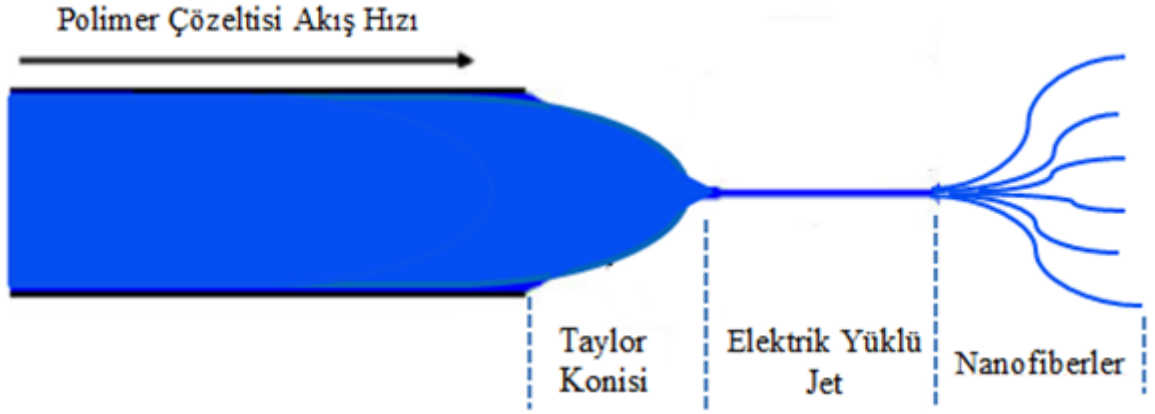
1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektrohidrodinamik çarpmasını gözlemlemiştir. Gözleminin sonucunda oluşan spreyn çözücünün yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir (Han, 2007).

Elektrospinleme yöntemi ile lif üretimi ile ilgili ilk patent 1934 yılında Anton Formhals (US Patent, 1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals, elektrik yüklü polimer damlacıklarından elektriksel kuvvet ile suni ve sentetik filament üreten bir sistem tasarlamıştır (Formhals, 1934).

Formhals patent aldığı çalışmasında selüloz asetat polimer çözeltisinden elektro çekim yöntemiyle fiberler üretmiştir. Selüloz asetat polimer çözeltisine bir elektrot koymuş ve zıt kutuplu diğer elektrotu ise toplayıcıya bağlamıştır. Metal bir düzenin küçük deliğinden zıt elektrotların oluşturduğu elektriksel kuvvet ile püskürtülen polimer jeti uçuş süresinde çözücüsü buharlaşarak toplayıcı üzerinde katı filamentler halinde birikmiştir.

Formhals, 1939 ve 1940 yıllarında almış olduğu patentlerde polimerin püskürtüldüğü şırınga ucu ile toplaç arası uzaklığın lif formuna etkisini incelemiştir. Yine 1940 yılında hareketli bir levha üzerine elektriksel kuvvet etkisiyle polimer lifleri oluşturan bir sistemin ve farklı polimer karışımlarından oluşturulmuş kompozit lif katmanı üreten bir başka sistemin de patentini almıştır (Formhals, 1934).

1964 ile 1969 yılları arasında Taylor yaptığı çalışmalarla elektrospinleme sürecinin oluşumunun anlaşılmasına önemli katkı sağlamıştır. Taylor, elektriklenmiş sıvı damlacığının hareketini ve teorik prensibini matematiksel olarak tanımlamıştır. Bu matematiksel tanımda, bir sıvı damlacığının koni haline gelebilmesi için gereken kritik voltajı ifade etmiştir. Uygulanan elektriksel alan ile elektrik yüklenen sıvı yüzeyinde, yüklerin birbirlerini itmesi ile oluşan elektrostatik kuvvet ile yüzey gerilimi dengeye geldiğinde iğne ucundaki damlacık konik şeklini alır. Bu yapıya "Taylor Konisi" adı verilmiştir. Eşik değeri aşıldıktan sonra fazla yükler koninin en tepesinden jet oluşturarak fırlar.



Şekil 2.3. Taylor Konisi (Picciani ve ark., 2011)

Taylor çalışmalarında yaptığı hesaplamalarda, yüklü damlacık üzerindeki elektriksel kuvvetlerin yüzey gerilimine eşit olduğu kritik anda koninin oluştuğunu ve bu koninin yarım açısının $49,3^\circ$ olduğunu belirlemiştir. Bulduğu matematiksel sonuçlarla, yaptığı deneylerin sonuçları birbirleriyle uyumluluk göstermiştir (Kozanoğlu, 2006).

$$V_c^2 = 4 (H^2 / L^2) * (\ln (2L/R) - 1,5) * (1,3 \pi R \gamma) * (0,09)$$

Yukarıdaki formülde;

V_c ; kritik voltaj (kilovolt),

H; elektrotlar arası mesafe (cm),

L; iğne ucu uzunluğu (cm),

R; iğne ucu yarıçapı (cm) ve

γ ; yüzey gerilimi (dyne/cm) ni ifade eder.

Taylor'un teorisinde, elektrik alan içerisinde bulunan belli bir viskoziteye sahip damlacıktan fiberlerin oluşması, elektrik yüklü sıvı damlacığı yüzeyindeki yüksek kararsızlıktan kaynaklandığı ile açıklanmıştır. Artan gerilimle birlikte küresel bir damla oluşur ve kritik voltaj değerinde viskoz damlanın yarı küresel şekli bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alır. Belli bir viskoziteye sahip akışkanın yüzey morfolojisi elektriksel kuvvetlerin etkisi altında değişir. Bu esnada yüzey gerilimi elektriksel kuvvetlere zıt etkiyen tek kuvvettir (Chun, 2005).

1966 yılında Simons, lif üretimi için farklı bir sistem üzerinde çalışarak patentini almıştır. Deney düzenğinde pozitif yüklü elektrotu kloroform, aseton gibi çözücülerde çözerek hazırladığı poliüretan, polikarbonat gibi polimer çözeltilerine, eksi yüklü elektrotu ise toplayıcı plakaya bağlamıştır. Bu yöntemiyle hafif ve çok ince lif yüzeylerin üretimini başarmış ve viskozite, iletkenlik, çözücü cinsi gibi parametreleri lif elde etmede değişken olarak kullanarak patentler almıştır (Han, 2007).

1971 yılında Baumgarten, polimer çözeltilerinden elektro çekim yöntemiyle 0,05-1,1 µm çaplarında sürekli lifler üreten bir elektrospınleme sistemi yapmıştır. Geliştirdiği bu sistemle çözelti ve işlem değişkenlerinin liflerin yapısal özellikleri üzerine etkilerini araştırmıştır. Deneplerinde çözelti viskozitesinin, jet uzunluğunun, elektriksel alan şiddetinin ve çözelti akış hızının lif çapına etkisini incelemiştir (Baumgarten, 1971).

1977 yılında Martin, Cockshott ve Fildes, elektrospınleme yöntemiyle elde ettikleri lifli yüzeylerin tıp alanında da kullanılabileceğini açıklamışlardır. Politetrafloroetilen, poliüretan, polivinilalkol gibi organik maddelerden elde ettikleri lifli yüzeylerle, yara örtüleri ve doku iskeleleri gibi iki ya da üç boyutlu medikal protezler üretmişlerdir (Gümüş, 2009).

1982 yılında Bornat, silindir bir toplaç üzerine bir tabaka sarmış ve üzerine poliüretan çözeltilerini elektro çekim yöntemiyle lifli yüzey olarak toplamıştır. Elde ettiği liften oluşmuş tüp yapılarının sentetik kan damarı veya idrar kanalı olarak kullanılabileceğini öngörmüştür. 1982 ve 1987 yıllarında bu konuda yaptığı çalışmalara patentler almıştır (Mohan, 2002).

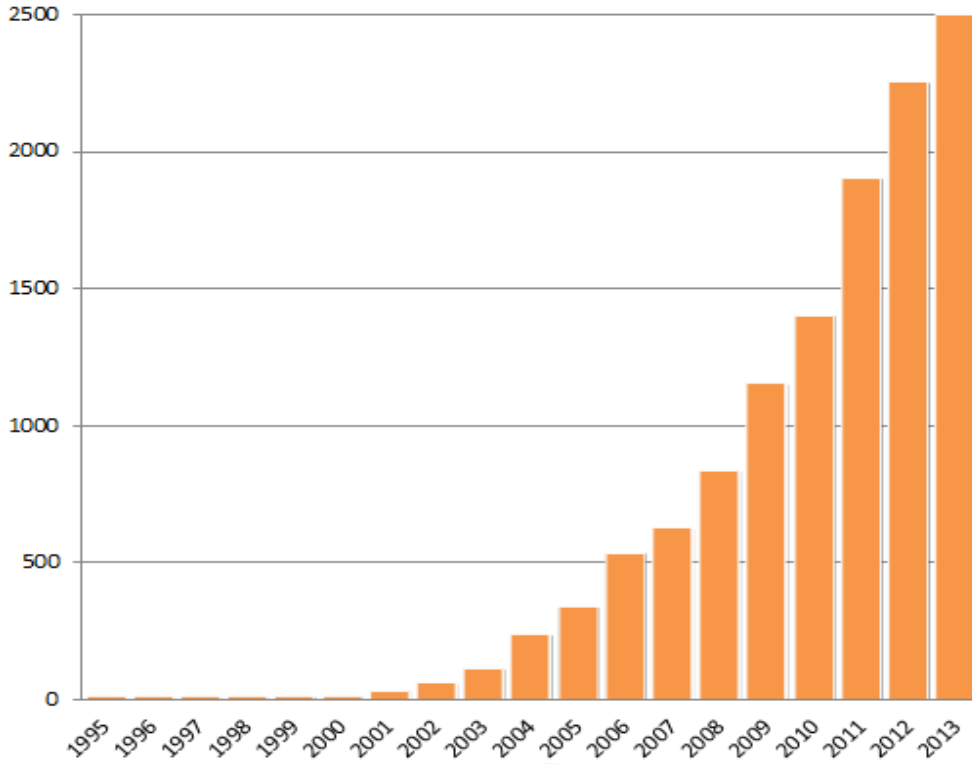
1986 yılında Hayati ve Tadros yaptıkları çalışmalarda, elektro çekim tekniğinde polimer çözeltilerinden kararlı jet oluşumuna elektriksel alanın etkisini araştırmışlardır. Bu kapsamda deneysel çalışmalarında sıvının iletkenliğinin, jet oluşumunu belirleyen en önemli faktör olduğunu ortaya koymuşlardır. Yalıtkan çözeltilerin yüzeylerinde yük taşıyamamaları nedeniyle jet oluşturamadıklarını, iletkenliği yüksek olan çözeltilerin bir damlacığından, artan voltajla birlikte birçok

jetler oluştuğunu, yarı iletken sıvıların da koni şeklinde kararlı jetler oluşturabildiklerini gstermişlerdir (Hayati ve ark, 1987).

Elektro çekim metodu, temel prensibi 1934 yılında Anton Formhals'ın patentiyle ortaya çıktıktan tam altmış yıl sonra, 1994'te, "electrostatic spinning" ifadesinden türetilerek "electrospinning" terimi ile ifade edilmeye başlanmıştır (Daşdemir, 2006).

1990'lı yıllara gelindiğinde, Reneker ve grubu yaptıkları çalışmalarla elektrospinleme yönteminin ilk olarak nano lif üretiminde kullanılması gerçekteşmiş ve yöntem geniş alanda kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Reneker ve Doshi, birçok farklı organik polimer çözeltisinin yüksek gerilimin oluşturduğu elektrostatik alanda saçılarak nano lif yapısı oluşturduğunu gstermişlerdir (Reneker ve ark., 2008).

Bugün elektrospinleme yöntemiyle nano lif üretim teknolojisi, tekstil endüstrisinden doku mühendisliğine kadar birçok alanda uygulanabilir olması nedeniyle aktif ve geniş bir çalışma alanında kullanılır hale gelmiştir (Kozanoğlu, 2006). Bu yıllardan sonra elektrospinleme yöntemi hakkında birçok yayın yapılmış ve patent alınmıştır (Bhardwaj ve ark., 2011).



Şekil 2.4. Elektrospınleme yöntemi ile nanofiber elde edilmesi ile ilgili yayınları yıllara göre dağılımı

2.4. Elektrospınleme Süreci ve Aşamaları

Elektrospınleme sistemi, genel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır:

- Yüksek Gerilim Güç Kaynağı
- Polimer Besleme Ünitesi (şırınga, metal uçlu iğne vs.)
- Nanofiber Toplayıcı Yüzey (döner silindir, levha, disk vs.)

Nanofiber elde etmekte en sık kullanılan yöntem olan elektrospınlemede, genel olarak, erimiş veya çözülmüş halde bulunan polimer çözeltisi besleme ünitesine konularak küçük bir metal uçtan geçirilir. Yüksek gerilim güç kaynağı vasıtasıyla metal uç ile toplayıcı yüzey arasında elektriksel alan oluşturularak yüklü polimer çözeltisi veya eriyiğin topraklanmış toplayıcı yüzeye doğru hareket etmesi sağlanır. Uygulanan gerilim değeri arttırıldıkça metal uçtan çıkan polimer damlacığı koni formunu (Taylor konisi) alarak, ulaşılan kritik gerilim değerinde, koni ucundaki yüklerin itme kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerini yener. Bu esnada Taylor konisinin ucundan ayrılan polimer jeti, toplayıcı yüzeye doğru hareket ederken uzayarak incelik ve çözücüsü buharlaşır. Bu hareket esnasında önce kararlı ve

doğrusal sonrasında ise kararsız ve helezonik bir yol izler ve toplayıcı levha üzerinde sürekli ve gelişigüzel konumlanmış bir nanofiber yüzeyi oluşturur (Üstündağ, 2009).

Elektrospindleme sürecini oluşturan basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Üstün, 2011):

1. Damlacık oluşumu,
2. Taylor konisi oluşumu,
3. Polimer jetinin oluşumu,
4. Kararlı bölgede jetin uzaması,
5. Kararsız bölgenin oluşması,
6. Lif formunda katılaşma.

2.4.1. Damlacık oluşumu

Elektrospindleme mekanizmasının ilk aşamasında şırınga pompası yardımıyla, çok düşük hızlarda iğne ucuna gönderilen polimer çözeltisine herhangi bir elektrik alan uygulanmaz ise, uçta damla haline gelen polimer sadece yerçekimi kuvveti (F_g) ve yüzey gerilimi kuvvetlerinin (F_γ) etkisi altında zemine düşer. Oluşan damlacığın yarıçapı r_0 , kullanılan iğnenin iç yarıçapı R , sıvı yoğunluğu ρ ve yerçekimi sabiti g ise;

$$r_0 = (3R\gamma / 2\rho g)^{1/3}$$

denklemleri elde edilir.

Damlacık üzerine elektriksel alan uygulanmaya başlandığında meydana gelen elektriksel kuvvet (F_E), yerçekimi kuvveti (F_g) ile birlikte yüzey gerilimi kuvvetlerine (F_γ) karşı hareket eder. ($F_E + F_g = F_\gamma$) Buna bağlı olarak damlacık boyutu r_0 'dan r 'ye düşer. Elektriksel alandaki artış ile birlikte damlacık boyutundaki küçülme damlacık kararsız olana kadar devam eder (Andrady, 2008).

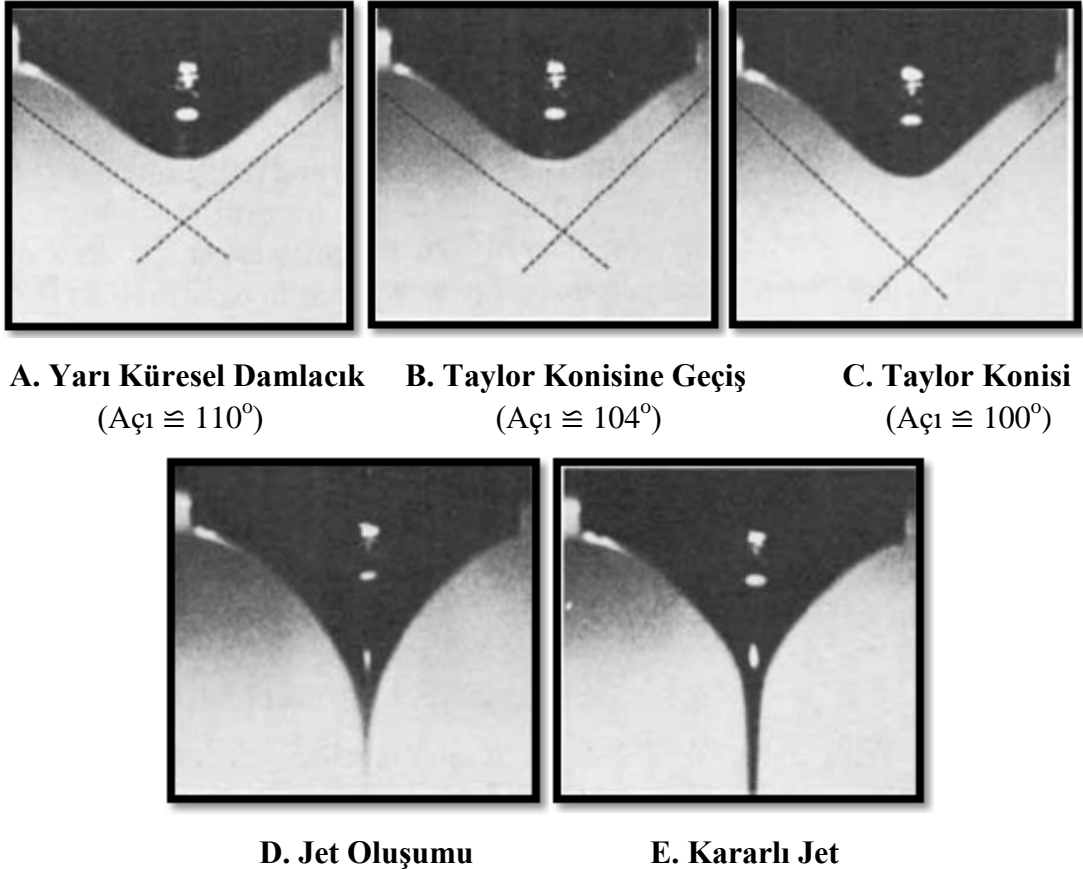
2.4.2. Taylor konisi oluşumu

Kılcal boru ucunda yarı küresel biçimde bulunan damlacık üzerinde damlayı aşağı doğru uzatmaya çalışan yerçekimi kuvveti vardır. Damla yüzeyini içe doğru çekerek damlacığı küçültmeye çalışan yüzey gerilim kuvvetleri, koni oluşumunu engellemeye dönük viskozite ve yüzey alanını genişletmeye çalışan elektrik yüklerinden

kaynaklanan elektrostatik kuvvetler arasında bir kuvvet dengesi bulunur. Uygulanan gerilim yeterli bir değere ulaştığında elektrostatik kuvvetler damlacık üzerine etkileyen diğer kuvvetlerle dengeye gelerek damlanın şeklini koni haline getirir. Bu koniye ‘‘Taylor konisi’’ denir (Kozanoğlu, 2006).

Taylor’un koni oluşumu üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı $49,3^\circ$ ’dir. Taylor, elektrik alan içindeki viskoz sıvının bu açıda konik formda iken yüzey gerilimi ile elektrostatik kuvvetlerin denge halinde olduğunu göstermiştir. Fakat bu değer farklı eriyik veya polimer çözelti için değişebilir (Huang ve ark., 2003).

Şekil 2.5’de artan gerilim etkisi ile polimer damlacığının yarı küresel formdan (A) Taylor konisi formuna (B) geçişi, koni formu (C) ve koniden jet halinde çıkışı (D,E) gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Polimer damlacığının taylor konisi formuna dönüşümü ve kararlı jet oluşumu (Yarin ve ark., 2001)

2.4.3. Polimer jetinin oluşumu ve kararlı bölgede uzaması

Kılcal boru ucunda toplanan yarı küresel polimer damlacığının uygulanan kritik voltaj değeri ile Taylor konisi şeklini almasından sonra, kritik voltaj değeri aşıldığı anda yüzey gerilimi kuvvetleri artık elektrostatik kuvvetleri dengeleyemez ve Taylor konisinden yüklü ince bir jet fırlatılır. Böylece polimer jetinin oluşumu gerçekleşmiş olur.

2.4.4. Kararlı bölgede jetin uzaması

Polimer jetin yüzeyindeki yüklerin coulomb itme kuvvetleri, jeti toplayıcıya doğru uzatan aksenal bir bileşene sahiptir. Polimer jetinin Taylor konisinden toplayıcıya doğru hareketi esnasında, zamanla hızı da, ivmesi de artış göstermektedir. Yani Taylor konisinden fırlayan jet toplayıcıya doğru zamanla hızlanarak, bir süre doğrusal bir şekilde uzayarak hareket etmektedir. Bu hareket esnasında, jetteki uzamaya ve çözücünün buharlaşmaya başlamasına bağlı olarak jet çapı hızla küçülmektedir. Jet çapının küçülerek jetin incilmesi ile jetin birim alana düşen yük miktarı azalırken, birim kütledeki yüzey alanı da artmaktadır (Üstündağ, 2009). Polimer jetin kararlı bölgedeki uzama miktarı, viskozitedeki artış ile birlikte artar (Baumgarten, 1971).

2.4.5. Kararsız bölgenin oluşması (Whipping kararsızlığı)

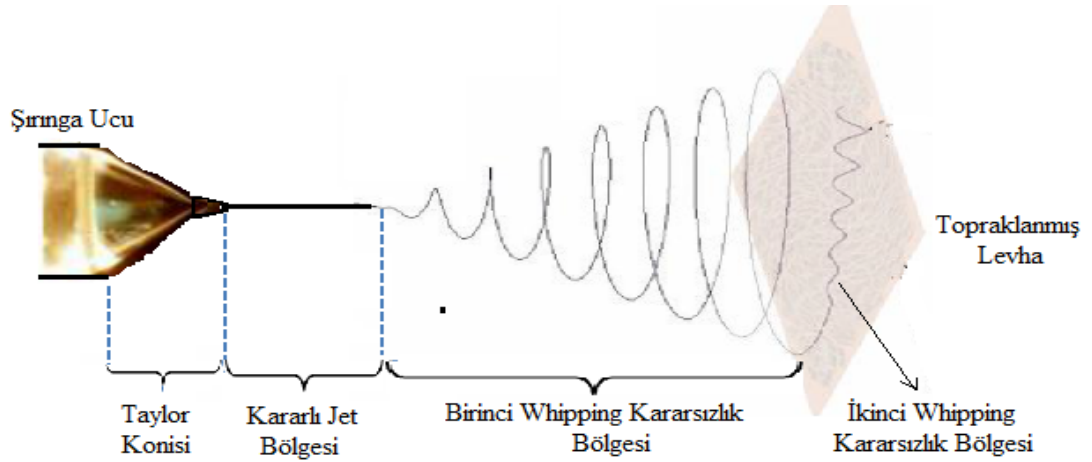
Polimer jeti, metal ucu ile toplayıcı arasında yol alırken farklı hareketlerde bulunur. Yüklü jet uçta oluşan taylor konisinden koptuktan sonra bir süre kararlı bir şekilde doğrusal bir yol alır. Daha sonra yüklü jet, elektrik alanda denge halinde kararlılığını koruyamamaktadır. Jet üzerindeki aynı yüke sahip moleküller, toplayıcı plakaya yaklaşırken birbirlerini iterek, giderek artan bir alana yayılmaktadır. Bu bölgede jet spiraller çizerek kararsız ve karmaşık bir yol izleyerek dallanmaya başlar. Polimer jetin bu bölgedeki karmaşık hareketine ilişkin, farklı çözelti ve işlem parametrelerine bağlı olarak değişen, üç kararsızlık hali mevcuttur. Polimer jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi, üç kararsızlık halini bir arada da gösterebilir (Kozanoğlu, 2006).

Bu kararsızlık halleri ;

- Klasik Rayleigh kararsızlığı,

- Eksenel simetrik alan akımlanması ve
- Whipping kararsızlığıdır.

Elektrospınleme sürecinde en çok görünen kararsızlık hali “Whipping kararsızlığı”dır. Jet yüzeyinde bulunan aynı yüklü liflerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile jet merkezinden oluşan radyal tork Whipping kararsızlığının oluşum nedenidir. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Polimer jeti elektriksel kuvvet etkisiyle hızlanarak yeterince incelendiğinde, viskoelastik kuvvetler giderek artmakta ve elektrostatik kuvvetlerden çok az miktarda büyük olduğu anda da polimer jeti dengeli olmayan bir harekete başlamaktadır. Bu durumda, oluşan hafif bir hava türbülansı bile salınma neden olmaktadır ve yeni Whipping kararsızlıkları oluşmaktadır. Bu kararsızlık haline “ikinci Whipping kararsızlığı” denir. Kılcal uçtan çıkan jet birinci ve ikinci Whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler halinde toplayıcı plaka üzerine gelişigüzel bir şekilde toplanırlar (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 2.6. Taylor konisi, kararlı jet bölgesi ve Whipping kararsızlık bölgeleri (Sahoo, 2003)



Şekil 2.7. Elektrospınleme jeti ve Whipping kararsızlığı fotoğrafı (Han, 2007)

Kararsız bölgede yüklü polimer jetine altı kuvvet etki eder (Andrady, 2008).

1. Yerçekimi kuvveti (F_G),
2. Elektrostatik kuvvet (F_E),
3. Coulomb itme kuvveti (F_C),
4. Viskoelastik kuvvet (F_V),
5. Yüzey gerilimi kuvveti (F_γ),
6. Sürtünme kuvveti (F_F)'dir.

$$\vec{F}_C + \vec{F}_E = \vec{F}_F + \vec{F}_\gamma + \vec{F}_V + \vec{F}_g$$

Elektrospınleme işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. Birincisi elektrospınleme sürecinin oluşumunu destekleyen kuvvet sistemi, ikincisi ise sürecin işleyişine engel olan kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.

Elektrospınleme işleminin uygulama yönüne (aşağıya doğru, yukarıya doğru veya yatay) bağlı olarak yer çekimi kuvveti eşitliğin farklı taraflarında bulunabilir veya hiç

yazılmayabilir. İşlem aşağıdan yukarıya doğru yapılıyorsa verilen denklemdeki gibi yazılır. Yatay yapıldığında yer çekimine karşı bir kuvvet gerekmediğinden bu kuvvet denklemde yazılmaz.

2.4.6. Lif formunda katılaşma

Kararsızlık bölgesinde polimer jetinin aşırı hızlanmasıyla birlikte yüzey alanındaki artmada maksimum düzeye ulaşmakta ve bunlarla birlikte jet içerisindeki çözücünün buharlaşması gerçekleşmektedir. Jetteki çözücünün buharlaşma hızı, jetin kararsızlık bölgesinden bulunma süresini doğrudan etkilemektedir. Jet içerisindeki çözücünün buharlaşma hızı yüksekse jetin viskozitesi artacak ve jet Whipping kararsızlığı bölgesinde kısa sürede hareket edecek ve böylece toplaç üzerinde daha kalın nanofiberlerin oluştuğu görülecektir. Diğer yandan jetteki çözücünün uçuculuk özelliğinin lif çapını kontrol etmede önemli bir rolü olduğu da görülmektedir. Çözücünün buharlaşması ile katı haldeki nanofiberler, topraklanmış metal yüzey üzerinde birbiri üzerine rastgele konumlanmış gözenekli bir ağ yapısı oluşturur. (Andrady, 2008).

2.5. Elektrospınleme Sürecini Etkileyen Faktörler:

Elektrospınleme sürecinin temel hedefleri genel olarak;

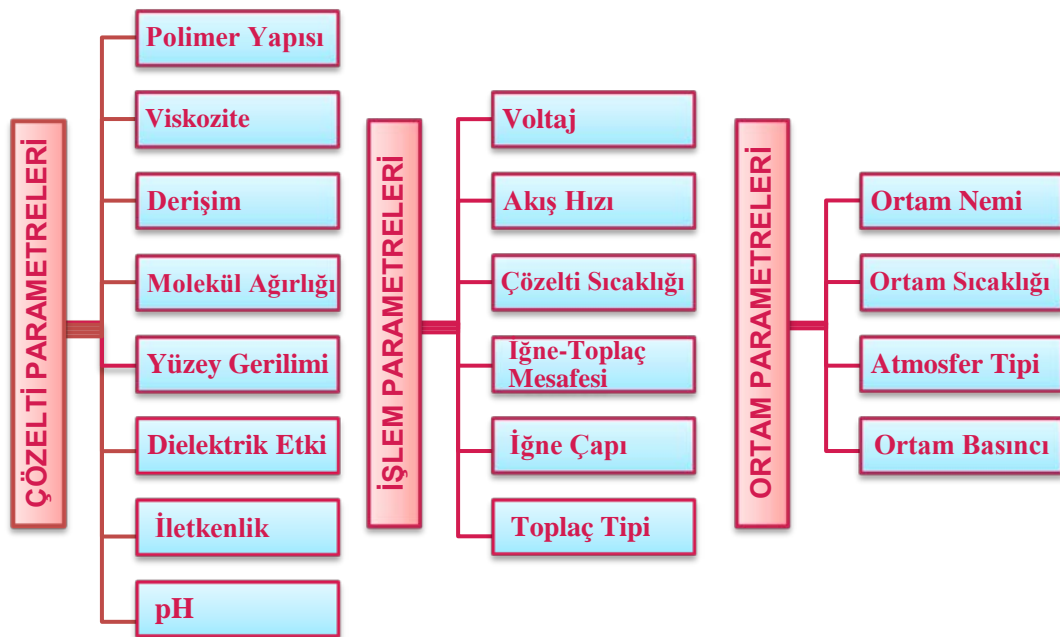
- Monofilament biçiminde nanofiber toplanması,
- Birbiriyle uyumlu ve kontrol edilebilir lif çapları,
- Lif yüzeyinde oluşacak hatasız yapı ya da kontrol edilebilir hata, şeklinde özetlenebilir (Kozanoğlu, 2006).

Kontrollü bir elektrospınleme süreci ile belirtilen genel hedeflere ulaşmak mümkün olabilmektedir. Elektrospınleme yöntemi, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir nanofiber üretim tekniği olarak avantajlı olmasına karşın, sürece etki eden pek çok parametre bulunduğundan kontrol edilebilirliği oldukça güç bir süreçtir (Cengiz ve ark., 2006).

Parametrelerin iyi anlaşılması ve doğru analiz edilmesi sayesinde kontrollü bir elektrospınleme süreci gerçekleştirmek ve farklı yapılarda düzgün, ultra ince lifler elde etmek mümkün olacaktır. Parametreleri çeşitlendirerek farklı morfolojilerde

nanofiberli yüzeylerin elde edilebilmesi de mümkün olabilmektedir (Ramakrishna ve ark., 2005).

Elektrospınleme sürecini etkileyen faktörlerin, nanofiber çapı ve yüzey morfolojisine etkilerinin incelenmesi, süreçle ilgili literatürde en çok ilgi çeken konulardan biri olmuş, bu konuda oldukça fazla sayıda çalışmalar yapılmış ve bu faktörlerin farklı şekillerde sınıflandırıldığı görülmüştür. Genel olarak, elektrospınleme sürecini etkileyen faktörler aşağıdaki tablodaki gibi sınıflandırılabilir:



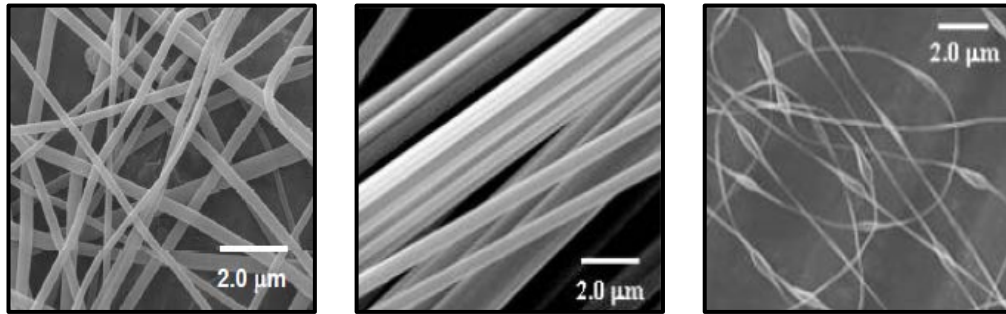
Şekil 2.8. Elektrospınleme yöntemini etkileyen faktörler

2.5.1. Çözelti özellikleri

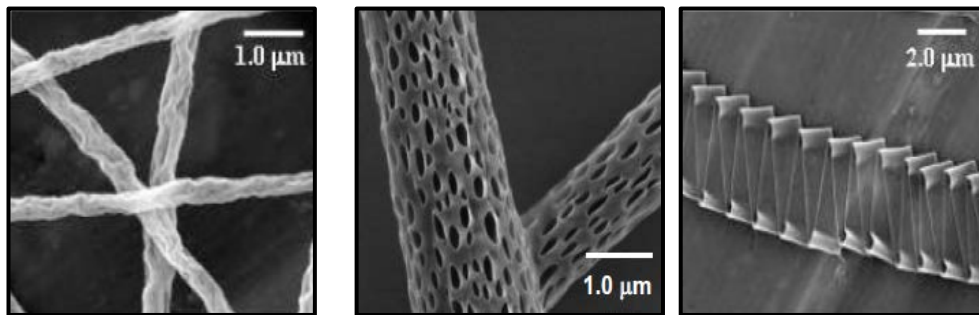
Elektrospınleme sürecini ve elde edilen nanofiber yüzey morfolojisini doğrudan etkileyen faktörlerin başında polimer çözeltisinin özellikleri gelmektedir. Çözeltinin yüzey gerilimi, viskozitesi ve elektriksel özellikleri gibi genel özellikleri nanofiber yüzeyde karşılaşılabilecek yaygın sorunlardan biri olan boncuk oluşumunun ve lif formasyonu ve çaplarının kontrol edilmesinde önemli bir etkiye sahiptir (Üstündağ, 2009).

2.5.1.1. Polimer yapısı

Farklı polimer çözeltileri kullanılarak birbirlerinden oldukça farklı niteliklere sahip nanofiber yüzeyler elde edilebilmektedir. Farklı polimerler kullanılarak elde edilmiş nanofiberler, dallanmış, düz veya eğik şeritler halinde, gözenekli veya buruşuk tiplerde olabilmektedir.



a. Silindirik tip (düzensiz) b. Silindirik tip (düzenli) c. Boncuklu yapı



d. Buruşuk yapı e. Sünger tip f. Şerit tip

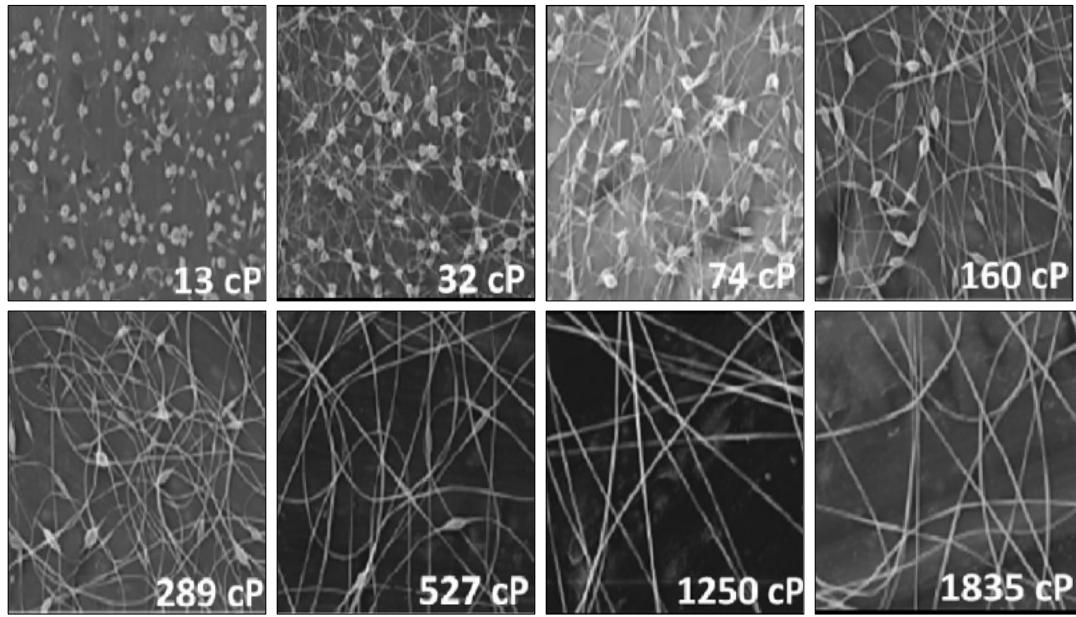
Şekil 2.9. Elektro üretim yöntemiyle elde edilmiş polimer yapısına bağlı farklı lif morfolojileri (Üstün, 2011)

2.5.1.2. Viskozite

Polimer çözeltisinin akışkanlığa karşı gösterdiği direnç polimerin viskozitesini belirler. Elektrospinleme işleminde kullanılan çözeltinin nanofiber oluşumu için belli değerler arasında olması gerekmektedir.

Polimer çözeltisinin viskozitesinin çok yüksek olması, damlacık üzerindeki elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilimini yenememesine ve polimer jetin oluşamamasına neden olur. Çünkü viskozite yüksekliği, polimerin şırıngadan pompalanmasını güçleştirir, şırınga ucunda damla oluşabildiğinde ise çözücü buharlaşır ve şırınga ucunda kurumalar ve tıkanmalar başlar.

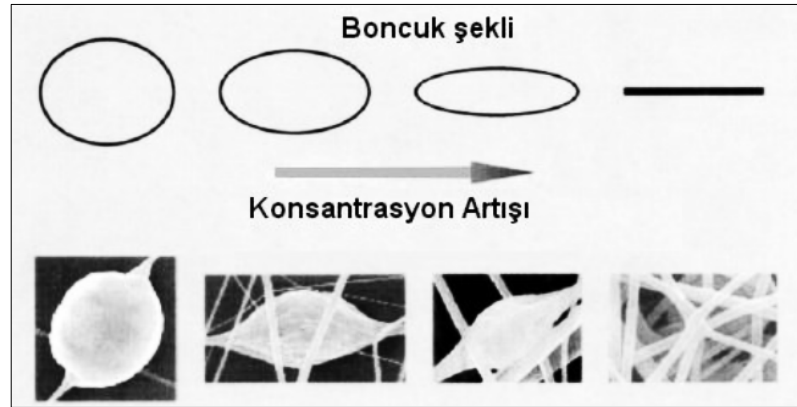
Polimer çözeltilisinin viskozitesinin düşük olması durumunda, elektrospınleme esnasında polimer jet üzerinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın etkisi olur ve zincir karmaşıklığı düşük düzeyde kalır. Bu nedenle sürekli bir jetin oluşumu gerçekleşemez veya sık boncuk oluşumları görülebilir. Viskozitedeki artışla birlikte polimer jetin zincir karmaşıklığı artarak, elektrospınleme sürecinde sürekli jet oluşumu gerçekleşmiş olur.



Şekil 2.10. Viskozite değişiminin nanofiber morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri (Jia ve ark., 2007)

2.5.1.3. Derişim

Elektrospınleme işleminde, nanofiber yapısının oluşumu için en optimum çözeltili derişimin sağlanması gereklidir. Çözeltili derişiminin düşük olduğu durumlarda liflerin boncuklarla birlikte oluşması söz konusudur. Çözeltili derişiminin artırılması ile birlikte boncukların şekli küresel formdan uzaklaşarak lif formuna dönüşür. Bununla birlikte derişim artışı yüksek viskoziteye neden olacağından lif çaplarında artışlar görülür. Daha yüksek derişimlerde ise, iğne ucundaki çözeltili akımı sağlanamayarak uçta kurumalar ve tıkanmalar görülmesi sebebiyle lifler oluşmaz veya oluşabilecek liflerde devamlılık sağlanamaz (Bhardwaj ve ark., 2011).



Şekil 2.11. Çözelti derişimindeki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki (Üstündeğ, 2009)

2.5.1.4. Molekül ağırlığı

Molekül ağırlık, çözeltinin viskozitesini oluşturan temel parametrelerden biridir. Aynı polimerin farklı molekül ağırlıklarına sahip iki numunesi alınarak, aynı çözücüde çözüldüğünde genellikle molekül ağırlığı büyük olan numunenin oluşturduğu çözeltinin viskozitesi daha yüksek olmaktadır. Elektrospınleme işleminin gerçekleşmesi için çözeltinin uygun viskoziteye ve yeterli molekül ağırlığına sahip olması gerekmektedir (Gürcan, 2016).

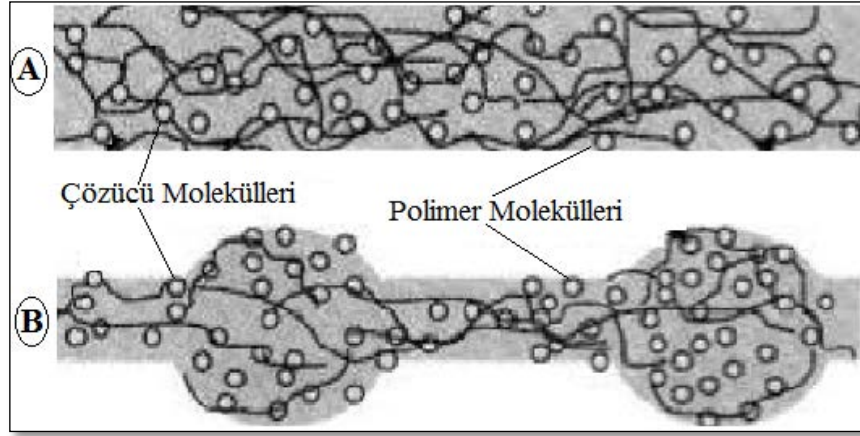
Polimerin molekül ağırlığı, polimer zincir uzunluğunun göstergesidir. Polimer çözeltisinin şırınga ucundan toplayıcı plakaya hareketi süresince, jetin dağılmasını önleyen ve devamlılığı sağlayan, molekül zincirlerinin birbirine dolanmasıdır. Bu nedenle küçük polimer zincirleri elektrolif oluşturmaya yatkın değildir. Genel olarak düşük molekül ağırlığına sahip polimer çözeltilerinin boncuklu lif yapılarına, yüksek molekül ağırlığındaki polimerler çözeltilerinin ise büyük lif çaplarına sebep oldukları söylenebilir (Özkoç, 2010).

2.5.1.5. Yüzey gerilimi

Elektrospınleme sürecinin başlayabilmesi, polimer çözeltisi üzerindeki elektriksel yüklerin, çözeltinin yüzey gerilimini aşması ile mümkün olur. Yüzey gerilimi, bir sıvının birim kütledeki yüzey alanını azaltma etkisine sahiptir ve elektro çekimi zorlaştıran bir faktördür.

Yüzey gerilimine bağlı olarak çözelti içerisindeki çözücü moleküllerinin oranı arttığında, çözücü moleküllerinin bir araya toplanarak küresel bir şekil alma eğilimi artacaktır. Buna bağlı olarak, polimer jeti metal toplaca doğru ilerlerken yüzey gerilimi etkisiyle çözücü molekülleri boncukların oluşmasına neden olabilecektir.

Polimer çözeltisi içerisinde çözücü oranının azalması yüksek viskoziteyle birlikte, çözücü ve polimer molekülleri arasında daha fazla etkileşim anlamına gelir ve böylece yüklerin etkisi ile çözelti gerildiğinde çözücü molekülleri, karmaşık polimer moleküllerine yayılmaya yönelecek ve bu şekilde yüzey geriliminin etkisi altında çözücü moleküllerinin bir araya toplanma eğilimi azalacaktır (Ramakrishna ve ark., 2005).



Şekil 2.12. Yüksek (A) ve düşük (B) viskozitede yüzey geriliminin çözücü moleküllü davranışlarına etkileri (Ramakrishna ve ark., 2005)

2.5.1.6. Dielektrik etki

Çözücünün dielektrik sabiti elektrospınleme işleminde önemli bir etkiye sahiptir. Genellikle dielektrik özelliği yüksek olan bir polimer çözeltisinden elde edilen liflerin boncuklu yapısı az ve çapı küçüktür. Dielektrik özelliğini artırmak ve lif morfolojisini geliştirmek için bir çözeltiye N,N-dimetilformamid (DMF) gibi çözücüler ilave edilebilir. Polimer jetin yüksek dielektrik değerine sahip olmasıyla birlikte, jetin esneklik kararsızlığı da artarak, liflerin birikme alanının artmasını sağlar. Buna bağlı olarak jetin izlediği yol artacağından bu durum lif çapını azaltmaya yönelik bir imkân da sağlayabilir (Yener, 2010).

Elektrolif çekim ile meydana gelen lif morfolojisinde iyonların büyüklüğünün de etkisi büyüktür. NaCl ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen elektrolif çaplarının en küçük, KH_2PO_4 (potasyum dihidrojen fosfat) ilave edilen çözeltilerden ise en büyük çaplarda lif elde edildiği ancak NaH_2PO_4 (sodyum dihidrojen fosfat) ilave edildiğinde orta çaplara sahip liflerin oluştuğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, hareketli ve daha küçük iyonların jetteki uzama kuvvetini arttırarak lif çaplarını azalmasını sağladığı sonucuna varılmıştır (Ramakrishna ve ark.,2005).

2.5.1.7. Çözelti iletkenliği

Elektrospınleme yönteminde lif çapını etkileyen önemli polimer çözeltisi özelliklerinden birisi de iletkenliktir. Çözeltinin iletkenliği çözeltinin elektrik akımı taşıma kabiliyeti olarak da tanımlanabilir. Polimer çözeltisinin elektrolif olarak çekilebilmesi için belli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekir. Polimer jetin oluşması için yüzeyde yüklerin akması ile birlikte çözeltinin uzama olayı gerçekleşmelidir. Çözeltiye bir miktar tuz veya iyon ilave edilerek çözeltinin iletkenliği arttırılır ise jet üzerinde daha fazla yük taşınabileceğinden, artan yükler sayesinde çözelti daha fazla uzayacaktır. Böylelikle boncuklu yapı oluşumu önlenerek, daha düzgün lif yapısı elde edilir. Polimer jetinin uzaması aynı zamanda da daha küçük çaplarda lif oluşmasını sağlar (Ramakrishna ve ark., 2005).

2.5.1.8. pH

Elektrospınleme yönteminde kullanılan polimer çözeltisinin pH değeri, bir anlamda elektrik iletkenliğinin bir göstergesidir. pH değerinin değişmesiyle iletkenliğin de değiştiği hakkında ve pH artışı sonucu çözeltinin bazik duruma gelmesiyle liflerin daha düzgün ve ince bir hal aldıkları ancak asidik ortamda boncuklu yapıların oluştuğu hakkında bazı araştırmalar bulunmaktadır (Üstün, 2011). Bu durumun, asidik durumda polimerin proton fazlalığından kaynaklandığı belirtilmiştir. (Kozanoğlu, 2006).

2.5.2. Proses parametreleri

2.5.2.1. Voltaj

Elektrospınleme sürecinin en temel parametresi polimer çözeltilisine yüksek voltaj uygulanmasıdır. Uygulanan yüksek gerilim ile çözeltili üzerinde biriken elektriksel yük miktarını arttırarak, çözeltilinin topraklanmış bir toplayıcıya doğru ince bir jet halinde ilerlemesini sağlayan elektrostatik kuvvetleri oluşturur. Çözeltili üzerindeki elektrostatik kuvvetlerin, çözeltilinin yüzey gerilimi kuvvetlerini yenmesi ile birlikte de, elektro çekim süreci başlar (Üstündağ, 2009).

Elektrik alanının yoğunluğu arttırıldığında iğne ucundaki yarı küresel sıvı yüzeyi toplayıcıya doğru esnemeye başlar ve Taylor konisini oluşturur. Koni üzerindeki elektrostatik itme kuvvetleri yüzey alanını aştığında polimer jeti iğne ucundan toplaca doğru hareket eder. Uç ve toplaç mesafesi boyunca esner, içerisindeki çözücü buharlaşır ve metal toplaç üzerinde bir nonwoven (dokuma ve örgü olmayan) kumaş yüzeyi oluşumu gerçekleşir.

Elektrospınleme sürecinde uygulanacak gerilim için 6 kV kritik bir voltaj değeridir. 6kV'dan daha düşük voltaj değerlerinde çözeltilinin Taylor konisi şeklini alması ve nanofiber yüzey oluşturabilmesi mümkün değildir. 6 kV üzerindeki voltaj değerleri jetin voltajın uygulandığı yönde hareket etmesini sağlayabilir. Polimer çözeltilisinin kimyasal yapısına bağlı olarak kritik değer üzerinde uygulanan voltaj ile birlikte elektrostatik kuvvetler koni üzerindeki yüzey gerilimini aşarak, düz bir çizgi halinde ince ve yüklü bir polimer jet oluşturur. Jet mesafe boyunca kararsız ve karmaşık hareketlerle kıvrılarak, içerisindeki çözücüsünün buharlaşmasıyla toplaç üzerinde katı bir nanofiber yüzeyi oluşturur (Ramakrishna ve ark., 2005).

Bazı durumlarda çok yüksek voltajla birlikte, jetin iğli yapıdan küresel yapıya dönerek liflerde boncuk yapı oluşturduğu gözlenmiştir. Uygulanan voltaj liflerin düzenli bir şekilde dizilebilmelerini, fiziksel görünüşlerini ve kristal yapılarını da doğrudan etkilemektedir. Fakat polimer moleküllerinin düzenli bir şekilde dizilebilmeleri için uç ve toplaç arasındaki mesafede belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısalacağı için kristalleşme için gerekli süre olmayacak ve boncuk yapılar gözlenecektir. Bu nedenle uygulanacak voltaj en uygun kritik değerler arasında ayarlanmalı, çok yüksek ya da çok düşük uygulanmamalıdır (Ramakrishna ve ark., 2005).

2.5.2.2. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elektrospınleme işlemleri için kullanılabilir polimer çözeltisinin miktarı olarak tanımlanır. Çözelti akış hızı artırıldığında şırınga ucundan transfer edilen çözelti miktarı artacağından boncuk büyüklüklerinde ve lif çaplarında artışlar gözlenir. Elektrospınleme için en uygun kritik çözelti akış hızı Taylor konisinin kararlı olduğu akış hızıdır. Akış hızı bu kritik değeri geçtiğinde fiber çapı ve boncuk oluşumu da artar (Aytan, 2016).

Şırınga ucundan çekilen çözelti miktarının fazlalığına bağlı olarak jetin kuruması için ihtiyaç duyulan zaman da artar. Böylece aynı uçuş süresinde toplaçta biriken lifler içindeki çözücü buharlaşmak için gerekli süreyi bulamaz. Biriken lifler içerisinde buharlaşmadan kalan çözücü, toplaç üzerinde toplandıktan sonra buharlaşacağından liflerin birbirlerine temas ettiği bölgelerde kaynaşmalar ve yapışmalar gerçekleşir. Bu nedenle çözelti akış hızı, jet içerisindeki çözücünün buharlaşmak için ihtiyaç duyduğu zamanı sağlayabilecek derecede düşük olmalıdır (Üstündağ, 2009).

2.5.2.3. Çözelti sıcaklığı

Yüksek çözelti sıcaklığı, viskozitenin azalmasını sağlarken, elektrospınleme esnasında da buharlaşma hızını artırır. Çözelti sıcaklığının artmasıyla viskozitesi düşeceğinden, jet üzerindeki coulomb kuvvetleri daha fazla gerilmeye neden olarak daha düzgün ve ince liflerin oluşmasını mümkün kılar. Artan sıcaklık, polimer moleküllerinin hareketliliğinin artmasına ve sonuçta coulomb kuvvetlerinin çözeltinin gerilimini artırmasına sebep olur. Ayrıca, çözelti sıcaklığının artması ile polimer moleküllerinin hareketliliği arttığından coulomb kuvvetlerinin çözelti jeti üzerindeki çekim etkisi daha fazla olmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005).

Elektrospınleme işlemi ile poliüretan (PU) nanofiber elde edilmesi üzerine yapılan çalışmada, yüksek çözelti sıcaklığında elde edilen nanofiberlerin oda sıcaklığında elde edilen nanofiberlere göre daha düzgün ve ince yapıda oldukları ve belirlenmiştir. Ayrıca yüksek çözelti sıcaklıklarında elektrospınleme sürecinin daha hızlı gerçekleştiği ve bu durumun endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlayabileceği belirtilmiştir (Demir ve ark., 2002). Ancak elektrospınleme çözeltilerinde enzim, protein gibi biyolojik materyallerin kullanılması durumunda uygulanabilecek yüksek

sıcaklık, bu malzemelerde fonksiyon kaybına neden olabilir (Ramakrishna ve ark., 2005).

2.5.2.4. İğne-toplaç mesafesi

Elektrospınleme işleminde elektriksel alan kuvveti kadar etkili diğer bir faktörde çözeltilinin uçuş süresidir. Şırınga ucu ve toplaç arasındaki mesafe değişiminin, elektriksel alan kuvvetinin oluşumu ve polimer jetin uçuş süresi üzerinde doğrudan etkisi vardır. Bağımsız lifler oluşturmak için elektrospınleme yönteminde çözücünün uçması için zamana ihtiyaç vardır. İğne ucuyla toplaç arasındaki mesafe azaltıldıkça, artacak elektriksel alan kuvveti ile birlikte jetin toplaca doğru ivmelenmesi sağlanmış olacaktır. Fakat jetin uçuş yolu kısaldığından, jet lif oluşumu için içerisindeki çözücünün buharlaşması için gereken yeterli zamanı bulamayacaktır. Böylece toplaç üzerinde biriken liflerin birbirleriyle kaynaşmaları veya boncuklu lif morfolojisi gözlemlenecektir (Aytan, 2016).

Boncuklu yapı iğne ucu ve toplaç arasındaki elektriksel alan kuvvetinin artırılması sonucu da oluşabilir. Mesafeyi azaltmak uygulanan voltajı arttırmakla benzer etkiye sahiptir.

Diğer bir durumda mesafeyi arttırmak ortalama lif çapının azalmasına neden olur. Uç ve toplaç arası mesafenin artması, çözeltilinin uzayarak toplaca ulaşmadan önce çözücünün uçmak için daha uzun bir zamana sahip olması anlamına gelir. Fakat bazı durumlarda mesafenin artmasıyla birlikte lif çapı artışları da gözlenmiştir. Bu durum elektrik alan kuvvetinin azalmasının lifin daha az uzamasına neden olmasından kaynaklanır. Mesafe çok uzak olduğu zaman toplaç üzerinde lif oluşumu gerçekleşmez (Kozanoğlu, 2006).

2.5.2.5. İğne çapı

Nanofiber yüzeyin toplandığı bölgenin beslendiği iğne veya kılcal borunun iç çapı elektrospınleme sürecinde nanofiber niteliği açısından önemli bir etkiye sahiptir. İç çaptaki küçülme arttıkça üretilen nanofiberin çapında azalmalar gözlenir. İğne ucunda oluşan damlacığın boyutu küçüldükçe damlacıktaki yüzey gerilimi artar. Voltaj miktarı aynı düzeyde tutulduğunda jetin başlayabilmesi için daha fazla

elektrostatik itme kuvveti gerekir. Sonuç olarak jetin hızlanması azalır ve nanofiberlerin toplaç üzerinde birikmesinden önce gerilmesi ve uzaması için daha fazla zaman sağlanmış olur.

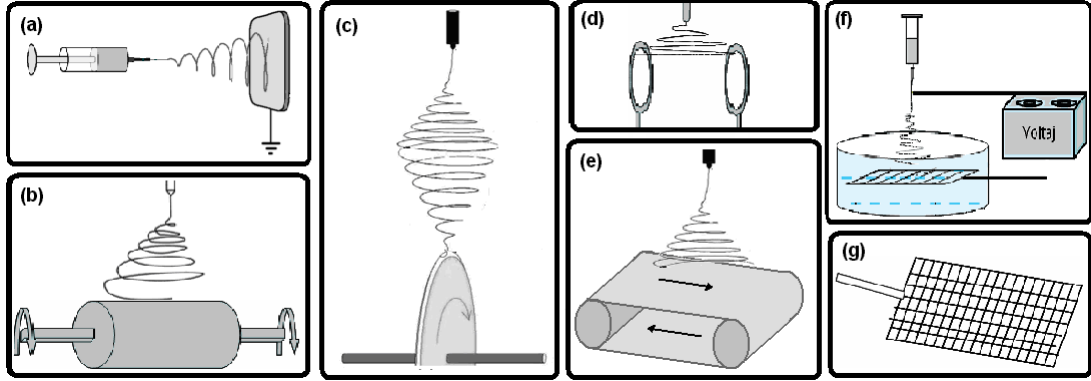
İğne ve kılcal boru iç çapı daha fazla küçültüldüğü takdirde polimer çözeltisinin püskürtülmesi gittikçe zorlaşacağından uçta tıkanmalar ve boncuk oluşumları gözlemlenir (Ramakrishna ve ark., 2005).

2.5.2.6. Toplayıcı tipi

Elektrospınleme işleminin başlayabilmesi için öncelikle topraklanmış toplayıcı ve şırınga/pipet arasında elektriksel bir alan oluşmalıdır. Bu nedenle toplayıcı olarak alüminyum folyo gibi iletken bir materyal kullanılır ve bu materyal de elektriksel olarak topraklanır. Toplayıcı olarak iletken olmayan bir materyalin kullanılması durumunda, jet üzerindeki yükler, toplayıcı üzerinde çok hızlı birikir ve böylece daha az lif toplanmış olur.

Toplayıcı üzerine düşen lifler toplayıcının şeklini almaktadır. Farklı düzeneklerden elde edilen nanofiberlerin özellikleri de birbirinden farklıdır. Sabit plaka üzerinde toplanan nanofiberler, birbiri üzerinde rastgele konumlanır. Rastgele konumlanma, elektrospınleme yöntemi ile elde edilen nanofiberli yüzeyin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Nanofiberlerin potansiyel kullanım alanlarını artırmak için, nanofiberlerin kontrollü konumlanması ve belirli bir düzende hizalanması, farklı toplayıcı tipleri kullanılarak sağlanmaya çalışılmaktadır. Bu amaçla dönen tambur veya disk, taşıyıcı bant gibi hareketli toplayıcılar kullanılabilirken, paralel bilezik veya çerçeveler gibi sabit toplayıcılar da kullanılabilir. Hareketli toplayıcıların dönüş hızları da oluşan liflerin hizalanmasında önemli etkiye sahiptir (Ramakrishna ve ark., 2005).

Elektrospınleme ile nanofiber üretim toplayıcıları çok farklı şekillerde modifiye edilmişlerdir. Bunlara örnek olarak sabit plaka, dönen tambur, dönen disk, paralel bilezik, taşıyıcı bant ve sıvı banyosu, metal ızgaralar gösterilebilir (Üstün, 2011).



Şekil 2.13. Elektrospinlemede kullanılan bazı toplayıcı tipleri (a) Sabit plaka; (b) Dönen tambur; (c) Dönen disk; (d) Paralel bilezikler; (e) Taşıyıcı bant; (f) Sıvı banyo; (g) Metal ızgara (Üstündağ, 2009)

2.5.3. Çevre şartları

Sıcaklık arttıkça çözücünün buharlaşma hızı artar. Ayrıca viskozitenin azalmasına ve çözünürlüğün artmasına neden olur. Tüm bunlar polimer jetinin uzamasına yardımcı olur ve daha düzgün dağılımlı nanofiber yapıları elde edilir.

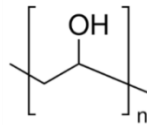
Nem oranı yüksek bir ortamda elektrospinleme işlemi gerçekleştirildiğinde, nanofiberler üzerinde su molekülleri birikeceğinden gözenekli yapıda nanofiber yüzeyleri meydana gelmektedir. Nem miktarının artması oluşan gözeneklerin boyutunun ve derinliğinin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca ortamın nemi, nanofiberler üzerinden çözücünün buharlaşma hızını da yavaşlatmaktadır. Nemsiz ortamlarda çözücünün buharlaşması daha hızlı olmaktadır (Sevimli, 2011).

Elektrospinlemenin gerçekleştiği ortamdaki havanın bileşimi de önemlidir. Çünkü bazı gazlar yüksek elektrik alan altında farklı davranışlar sergilerler. Örneğin helyum gazı, elektrik alana maruz kaldığında bozulur ve elektro çekimi engeller. Ortamdaki basıncın azalması genellikle elektrospinleme üzerinde olumlu bir etkiye sahip değildir. Elektrospinleme, atmosfer basıncından daha düşük bir basınç altında gerçekleştirildiğinde, iğne ucunda çözelti çabucak köpürür, şırıngadaki çözeltinin dışarı akma eğilimi daha fazla olur ve bu durum dengesiz bir jet başlangıcına sebep olur. Çok düşük bir basınçta elektriksel yüklerin direkt boşalmasına bağlı olarak elektrospinleme oluşmaz (Üstündağ, 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

3.1.1. Polivinil alkol (PVA)



Şekil 3.1. Polivinil alkol yapı formülü

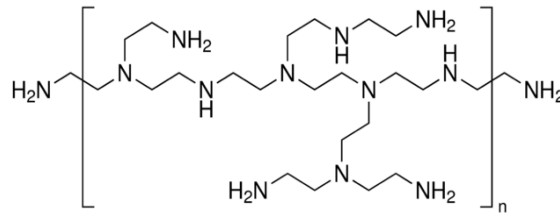
Üretici Firma: Merck

Hidroliz Derecesi: \geq %98.0

Molekül Formülü: $(C_2H_4O)_n$

Molekül Ağırlığı: 84000-89000 g/mol

3.1.2. Polietilenimin (PEI)



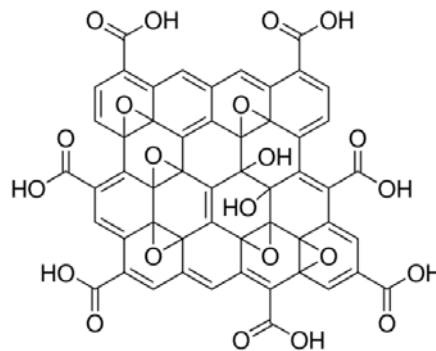
Şekil 3.2. Polietilenimin yapı formülü

Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Ağırlığı: 60000-750000 g/mol

Derişim: %50 (w/v) in H₂O

3.1.3. Grafen oksit (GO)



Şekil 3.3. Grafen oksit yapı formülü

Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Derişim: 2 mg/mL (w/v) in H₂O

Yoğunluk: 0,981 g/mL (25°C)

3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

3.2.1. Elektrospinleme düzeneği

Nanofiber üretiminde kullandığımız elektrospinleme düzeneğimiz üç ana bileşenden oluşmaktadır.

a. Şırınga pompası

Düzeneğimizde yer alan şırınga pompası New Era marka NE-300 modelidir.



Resim 3.1. Şırınga pompası

b. Güç kaynağı

Elektrospinleme düzeneğimizde yer alan güç kaynağı 30 kV lık Gamma High Voltage Research, ES30P-10W model numaralı yüksek gerilim güç kaynağıdır.



Resim 3.2. Yüksek gerilim güç kaynağı

c. Nanofiber Toplama Levhası

Elektrospinleme düzeneğimizde nanofiber toplama levhası olarak silindirik elyaf toplama ünitesi kullanılmıştır.



Resim 3.3. Silindirik toplama levhası

3.2.2. Manyetik karıştırıcı

Nanofiber üretiminde kullanılan polimer çözeltilerin hazırlanmasında İSOTEKS marka 600 W ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Resim 3.4. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

3.2.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometresi

Polimer çözeltilerinden üretilen nanofiberlerin fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Infrared çalışmaları, Model No: 4700/5700/6700/8700, THERMO Scientific marka IR spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanofiberlerin IR spektrumları, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.



Resim 3.5. FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometresi

3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Elektrospınleme yöntemi ile elde ettiğimiz nanofiber yüzeylerin termo-oksidatif kararlılıklarını tespit etmek amacıyla SCHIMADZU marka DTG 60H model diferansiyel termal gravimetre cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.6. Diferansiyel termal gravimetre cihazı

3.2.5. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

Ürettiğimiz nanofiber yüzey numuneleri ile ilgili camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı gibi tamamlayıcı diğer termal kararlılık özelliklerinin analizi için DSC-60 model SCHIMADZU marka diferansiyel tarama kalorimetresi kullanılmıştır.



Resim 3.7. Diferansiyel tarama kalorimetresi

3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hazırlanan nanofiberlerin morfolojisi, Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezinde FEI marka QUANTA 450 FEG model cihaz ile incelenmiştir.



Resim 3.8. Taramalı elektron mikroskobu

3.2.7. Etüv

Elektrospinleme sonrasında alüminyum folyodan sıyrılarak alınan nanofiberlerde kalan çözücünün uzaklaştırılmasında DAIHAN Scientific Model No: WOF-155 marka etüv kullanılmıştır.



Resim 3.9. Etüv

3.2.8. Karbondioksit ölçüm cihazı

Üretilen PVA-PEI nanofiber membranın karbondioksit tutuculuğu uygulaması için TFA marka CO₂ MONITOR 3000 model karbondioksit ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.10. Karbondioksit ölçüm cihazı

3.3. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarımızın başlangıcında belirli çalışma şartlarında polivinil alkol çözeltilisinden elektrospinleme yöntemi ile nanofiber yüzeyler elde edilmiştir. Kolay

spinlenebilmesi ve nitelikli nanofiber yüzey oluşturabilmesi açısından, elektrospinleme yöntemi için oldukça kullanışlı olan polivinil alkolden elde edilen nanofiber yüzeyler çalışmanın diğer aşamaları için standart kabul edileceğinden, PVA nanofiberin yüzey morfolojisi, çap boyutu ve termal kararlılığı araştırılmıştır.

Çalışmalarımızın ikinci aşamasında polivinil alkol çözeltisi içerisine, belirli oranda PEI polimeri karıştırılarak homojen karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan PVA-PEI homojen karışımından elektrospinleme yöntemi ile belirli uygulama koşullarında nanofiber yüzeyler elde edilmiştir. PVA polimerine PEI polimerinin katılmasının yüzey morfolojisi çap, termal kararlılık gibi nanofiber özelliklerine katkıları araştırılmıştır.

Çalışmalarımızın son aşamasında ise PVA-PEI-GO homojen karışımı belli oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımdan elektrospinleme yöntemi ile elde edilen nanofiber özellikleri tespit edilerek önceki aşamalarda elde edilen nanofiber yüzey özellikleri ile kıyaslanmış ve yapısal özelliklere katkıları incelenmiştir.

3.3.1. PVA polimer çözeltisinin hazırlanması

Suda kolay çözünebilmesi, kolay spinlenebilmesi, nitelikli nanofiber yüzeyler oluşturabilmesi gibi özellikleri bakımından elektrospinleme yöntemi için oldukça kullanışlı olan polivinil alkolün sulu çözeltisini hazırlamak için Merck marka PVA kullanılmıştır. Hassas terazide tartılarak, granül haldeki PVA ile saf suyun kütlece %10'luk karışımı hazırlanmıştır. Karışım, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 80°C sıcaklıkta, 3 saat boyunca karıştırılmış, daha sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışılmaya devam edilmiştir. Böylece kütlece %10'luk derişimde homojen PVA çözeltisi elde edilmiştir.



Resim 3.11. PVA çözeltisi

3.3.2. PVA-PEI çözeltisinin hazırlanması

Sigma-Aldrich marka, molekül ağırlığı 60000-750000 g/mol ve derişimi suda hacim kütlece (w/v) %50 olan PEI çözeltisi oldukça yoğun kıvamlı, yüksek viskoziteli bir polimerdir. Yüksek yoğunluğu ve viskozitesi elektrospinleme yöntemi için sorun oluşturacağından %10'luk PVA çözeltisi ile PEI çözeltisi, çözeltilerdeki saf PEI kütlesi, saf PVA kütesinin %10'u olacak şekilde hesaplanarak karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda yaklaşık 50°C de 1 saat boyunca karıştırılmış, 1 gün boyunca da oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiş ve homojen karışım elde edilmiştir.



Resim 3.12. PVA-PEI çözeltisi

3.3.3. PVA-PEI-GO çözeltisinin hazırlanması

Son çözeltimiz olan PVA-PEI-GO çözeltisinin hazırlanması aşamasında, Sigma Aldrich'ten temin edilen grafen oksidin 2 mg/mL yoğunluğa sahip sudaki çözeltisi

kullanılmıştır. Bu karışım üzerine içerdiği saf PVA miktarının PEI'de olduğu gibi yine %10'u kadar saf GO içerecek şekilde GO çözeltisi ilave edilmiştir.

Elde edilen karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda yaklaşık 50°C'de karıştırılmaya başlandığında, beherdeki balığın dahi hareket edemediği kadar oldukça yüksek viskoziteye sahip koyu renkli bir bulamaç halini almış, saatlerce karıştırılmasına rağmen homojenlik sağlanamamıştır.

Yukarıdaki aşamada elde edemediğimiz homojen PVA-PEI-GO çözeltisini elde edebilmek için farklı bir bileşen karışımı sırası denenmiştir. İlk olarak %10'luk PVA çözeltisi ilk aşamada belirtilen koşullar tekrar edilerek hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda karışmakta olan PVA çözeltisine, bu kez farklı sıralama olarak PEI çözeltisini değil, içerdiği saf PVA'nın kütlece %10'u saf GO olacak şekilde damla damla GO çözeltisi eklenerek 2 saat boyunca karıştırılmıştır. En son olarak bu karışımın üzerine yine çözeltinin içerdiği saf PVA miktarının %10'u saf PEI olacak şekilde PEI çözeltisi eklenerek 6 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. İlk denemede elde edilen koyu renkli bulamaca oranla daha homojen çözelti elde edilmesine rağmen içinde siyah katı partiküller gözlenmiştir.

Sonra GO oranı %5 e düşürülerek aynı sıralamada işlemler tekrar edilmiş ve oldukça homojen yapıda berrak PVA-PEI-GO çözeltisi elde edilmiştir.



Resim 3.13. PVA-PEI-GO çözeltisi

3.3.4. Polimer çözeltilerinden elektrospinleme ile nanofiber eldesi

Çözelti hazırlama aşamasında hazırladığımız üç farklı çözeltilerden elektrospinleme yöntemiyle nanofiber elde edilmesi için ilk olarak optimum proses parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, her bir polimer çözeltisi için elektrospinleme süreci aşağıdaki sıra ile uygulanmıştır:

Şırıngaya 15 mL polimer çözeltisi çekilmiştir. Şırınga ucu olarak 0,8 mm çaplı 21G numaralı uç kullanılmıştır. Şırınga, New Era Pump Systems, inc. NE 300 model şırınga pompasına yerleştirilmiştir.

Gamma High Voltage Research, ES30P-10W yüksek gerilim güç kaynağından çıkan kalın kablo şırınganın ucuna, topraklaması silindirik metal toplaca bağlanmıştır. Şırınga ucuna güç kaynağından yüksek gerilim uygulanmış, çözelti akış hızı şırınga pompasından saatte 3 mL olarak ayarlanmış ve elektrospinleme süreci başlatılmıştır.

Daha sonra şırıngadan çıkan polimerin, uygulanan yüksek gerilimle uç ile toplaç arasında oluşan elektriksel alan etkisiyle jet oluşturup alüminyum folyoyla kaplı, hareketli silindirik metal toplaç üzerinde nanofiber oluşturması süreci gözlemlenmiştir.



Resim 3.14. Elektrospinleme düzeneği

Elektrospınleme yöntemi ile nanofiber oluşumu için çözeltilere uygulanacak optimum proses parametrelerinin tespit edilmesine yönelik ilk çalışma koşulları Çizelge 3.1’de belirtildiği gibi uygulanmıştır.

Çizelge 3.1. Elektrospınleme yönteminde uygulanan ilk proses koşulları

Çözelti	Uygulanan Gerilim (kV)	Şırınga Ucu-Toplaç Mesafesi (cm)	Akış hızı (mL/sa)	Fiber Oluşumu
PVA	20	15	3	Gerçekleşti
PVA-PEI	20	15	3	Gerçekleşmedi
PVA-PEI-GO	20	15	3	Gerçekleşmedi

Çizelge 3.1’de belirtilen uygulama koşullarında PVA çözeltisinden nanofiber oluşumu gözlenirken, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO çözeltilerinden gözlenememiştir. Çözeltilerin ayrı ayrı elektrospınleme süreçleri izlenirken sorunun PEI’nin oldukça yoğun kıvamlı ve viskozitesinin çok yüksek olmasından kaynaklandığı görülmüştür. Ayrıca şırınga ucu-toplaç arasında oluşan elektriksel alanın, uçta Taylor konisinin ve dolayısıyla jet oluşumunun gerçekleşmesine yetmediği anlaşılmıştır. Çözüm olarak uç-toplaç mesafesinin kısaltılması ve gerilimin artırılması seçeneği üzerinde durulmuştur. Birkaç denemeden sonra üç çözelti için elde edilen en uygun elektrospınleme uygulama koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

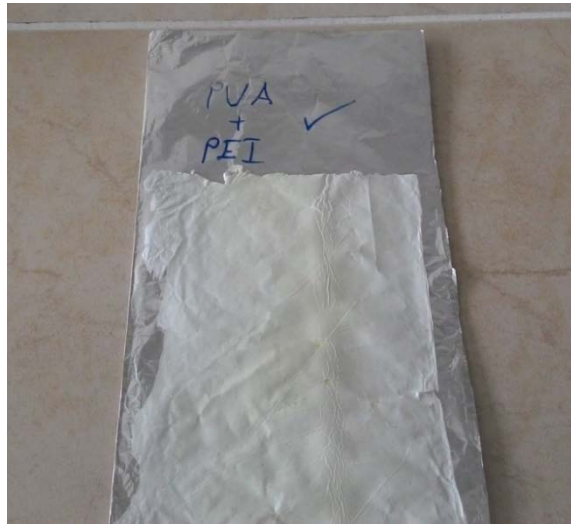
Çizelge 3.2. Elektrospınleme yönteminde belirlenen optimum proses koşulları

Çözelti	Uygulanan Gerilim (kV)	Şırınga Ucu-Toplaç Mesafesi (cm)	Akış hızı (mL/sa)	Fiber Oluşumu
PVA	25	10	3	Gerçekleşti
PVA-PEI	25	10	3	Gerçekleşti
PVA-PEI-GO	25	10	3	Gerçekleşti

Çizelge 3.2’de belirtilen uygulama şartlarında PVA çözeltisi, PVA-PEI çözeltisi ve PVA-PEI-GO çözeltileri şırıngalara 15’er mL çekilerek, elektrospınleme sürecine ayrı ayrı tabi tutulmuşlardır. Yeteri kadar nanofiber yüzey elde edebilmek için elektrospınleme sürecine bir günden fazla devam edilmiştir. Elde edilen nanofiber yüzeyler alüminyum folyodan dikkatlice sıyrılarak alınmıştır. Nanofiber yüzeylerin görüntüleri aşağıdaki resimlerde verilmiştir:



Resim 3.15. PVA nanofiber yüzey



Resim 3.16. PVA-PEI nanofiber yüzey



Resim 3.17. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey

Alüminyum folyodan sıyrılmış olan üç farklı nanofiber yüzey, 80°C'ye ayarlanmış etüvde 12 saat boyunca kurumaya tabi tutulmuştur.

3.3.5. PVA-PEI nanofiber membranın filtrasyon uygulaması

Dünyada sürekli artan enerji talebinin karşılanmasında kullanılan enerji kaynaklarının büyük bir kısmı, yüksek oranda karbondioksit (CO₂) gazı salınımına neden olan fosil tabanlı enerji kaynaklarından (kömür, sıvı yakıtlar ve doğal gaz) sağlanmaktadır. Bu durum ise çevre kirliliği, hava kirliliği ve ekolojik denge bozulmalarını beraberinde getirmiştir. Dünyadaki ekolojik sorunların ilk sırasında yer alan küresel ısınma ve iklim değişikliğinin en temel nedeni atmosferde sera gazları arasında en yüksek orana sahip olan CO₂'nin artmasıdır. Gelişen teknoloji ile CO₂ emisyonunun sürekli olarak artması ve ayrıca yeşil alanların tahrip edilmesi nedeniyle doğal mekanizmalar artık CO₂ seviyesini azaltmaya yetmemektedir. Bunlara bağlı olarak atmosferdeki CO₂ gazı oranını istenilen düzeye çekmek için yapılacak bilimsel çalışmalar önem kazanmaktadır.

CO₂ giderimi ile ilgili mevcut yöntemlerin geliştirilmesi veya daha etkin yöntemlerin bulunması amacıyla yapılan çalışmalarda, PEI'nin yüksek oranda CO₂ tutuculuğuna sahip olduğu görülmüştür. PEI içerdiği primer, sekonder ve tersiyer amin gruplarından dolayı bazik özellik gösterdiğinden nemli havada asidik özellik gösteren CO₂ gazını tutabilmektedir. Ayrıca PEI, CO₂ molekülünü tutabilme özelliği ile birlikte CO₂ molekülünü kolay bir şekilde salabilme özelliğine de sahiptir. Böylece PEI filtre malzemesi etkinliğini kaybetmeden birçok kez geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir.

Çalışmamızda ürettiğimiz PVA-PEI ve PVA nanofiber membranların filtre olarak kullanılmasıyla ölçülmüş CO₂ geçirgenlikleri membran yerleştirmeden ölçülen CO₂ değerleriyle kıyaslanmış ve PVA-PEI nanofiber membranın CO₂ tutuculuğu incelenmiştir.

3.3.6. FT-IR (Fourier Transform Infrared) analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel

fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin, hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir (Dinç, 2013).

Nanofiberlerde bulunan bağların titreşim frekanslarını ölçerek, nanofiberlerin içerdikleri fonksiyonel grupları, bağ türlerini, bağlı atomları ve bağ konumlarını yorumlamada IR spektrumları kullanılır. Polimer çözeltilerinden üretilen nanofiberlerin fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ürettiğimiz polimer kaynaklı nanofiberlerin IR spektrumları, FT-IR spektrometre cihazı ile 4000 - 400 cm^{-1} aralığında analiz edilerek kaydedilmiştir.

3.3.7. Termik analiz

Termik analiz, numune sıcaklığının kontrollü bir şekilde değiştirilmesiyle, numunenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gibi herhangi bir fiziksel özelliğinde meydana gelen değişimlerin ölçüldüğü yöntemleri içermektedir. Termik analiz yöntemleri polimerlerin, alaşımların, komplekslerin, tuzların vs. termal özelliklerinin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılmaktadır (Yorulmaz, 2005).

Sıcaklık artışına karşı numunenin kütledeki değişim incelenerek, uzaklaşan ve kalan parçalanma ürünlerinden gitmek vasıtasıyla stokiyometrinin belirlenmesinde veya numunenin termik kararlılığının yorumlanmasında Termogravimetri (TG) kullanılmaktadır (Köse, 2001).

Diferansiyel Termik Analiz (DTA), numunelerin bozunma olaylarının ve sıcaklık aralıklarının, hal değişim entalpilerinin, reaksiyonların endotermik-ekzotermik olma durumlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Köse, 2001).

Elektrospınleme yöntemi ile elde ettiğimiz nanofiber yüzey numunelerine ait TG ve DTA eğrileri TGA cihazında,

Referans: Sinterlenmiş α -Al₂O₃

Isıtma Hızı: 10 °C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot Atmosferi

Gaz Akış Hızı: 100 mL/dak.

Numune Miktarı: 10-15 mg

Sıcaklık Aralığı: 25–900 °C

şartları altında alınarak eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

3.3.8. DSC analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal analizlerde sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. DSC ölçümü ile yapıların ısı kapasiteleri, faz değişimi, termal genişleme, oksitlenme, camsı geçiş sıcaklıkları, termal kararlılık gibi özellikleri aydınlatılabilir.

Tekniğin uygulaması ısı farkına dayanır. Buna göre numune ve referans ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken, salınan ya da soğurulan enerji miktarları arasındaki fark ölçülür. Bu farkın nedeni sıcaklık uygulanırken, numunede gerçekleşen fiziksel ve kimyasal değişimlerdir. Uygulama esnasında numune ve referansın sıcaklıkları, ısı alınarak veya verilerek aynı tutulur. Sıcaklıkları aynı tutmak için uygulanan bu ısı farkı, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak gösterilir.

Elde ettiğimiz nanofiberlerden yaklaşık 5 mg civarında numuneler alınıp, DSC cihazında aynı ısıl koşulları oluşturmak amacıyla şartlandırma yapmak için 100°C'ye kadar ısıtma ve soğutma yapılmıştır. Daha sonra 50 mL/dak azot gazı ortamında, 0°C'den 500°C'ye kadar dakikada 10°C artış hızı ile ısıtılıp, 500°C'de 1 dakika boyunca tutulmuştur.

3.3.9. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru

hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntüleme sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Din, 2013).

Elektrospinleme yöntemi ile ürettiğimiz nanofiber yüzeylerden alınan numuneler taramalı elektron mikroskobu hücreesine yerleştirilerek SEM fotoğrafları alınmış ve fiber kalınlıkları, fiber doğrusallıkları gibi morfolojik yüzey özellikleri tespit edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmalarımızda elde ettiğimiz araştırma sonuçları aşağıdaki sıralamaya göre değerlendirilmiştir:

Öncelikle; Bölüm 3’de açıklandığı üzere elektrospinleme yöntemi ile PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO polimer çözeltilerinden üretilen nanofiber yüzeylerin yapısal özellikleri ayrı ayrı FT-IR spektrum analizinden yararlanılarak incelenmiştir.

Devamında; PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO nanofiber yüzeylerin termal kararlılık ve termal dayanıklılık özellikleri, herbir nanofiber yüzey için ayrı ayrı yapılan TGA-DTA ve DSC termal analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

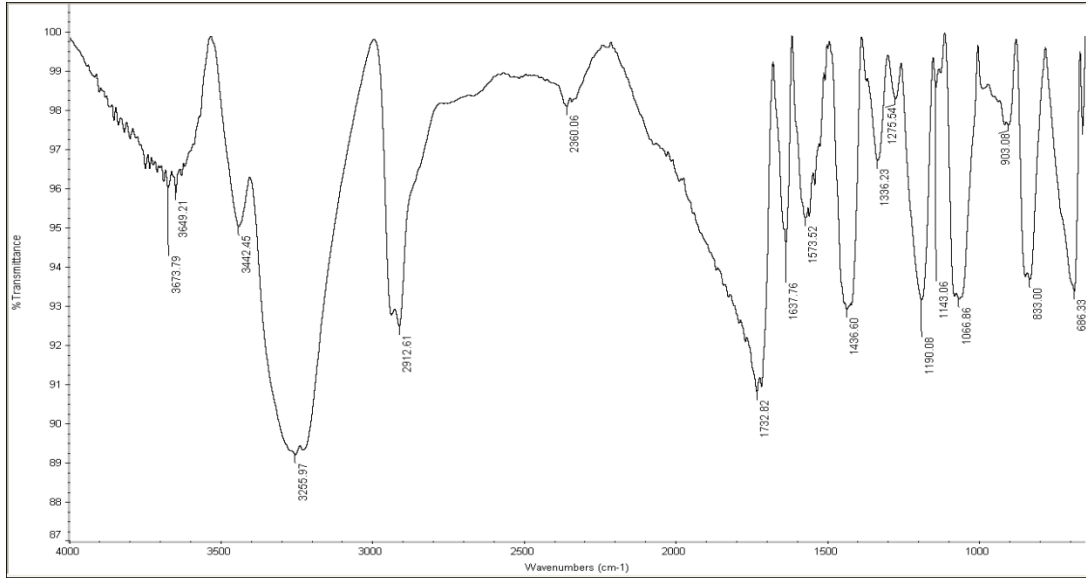
Daha sonra; PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO nanofiber yüzeylerin morfolojik yüzey özellikleri (fiber kalınlıkları, fiber doğrusallıkları v.b.) numunelerden alınan SEM fotoğrafları yardımıyla aydınlatılmıştır.

Son olarak; ürettiğimiz PVA-PEI ve PVA nanofiber membranların filtre olarak kullanılmasıyla ölçülmüş CO₂ geçirgenlikleri membran yerleştirmeden ölçülen CO₂ değerleriyle karşılaştırılarak ve PVA-PEI nanofiber membranın CO₂ tutuculuğu incelenmiştir.

4.1. Nanofiber Yüzeylerin FT-IR Spektrumları

4.1.1. PVA nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu

Elektrospinleme yöntemi ile elde ettiğimiz PVA nanofiberinin yapısal analizi için FT-IR spektroskopisi ATR (Attenuated Total Reflectance) modunda alınmıştır. Şekil 4.1’de PVA nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu görülmektedir.



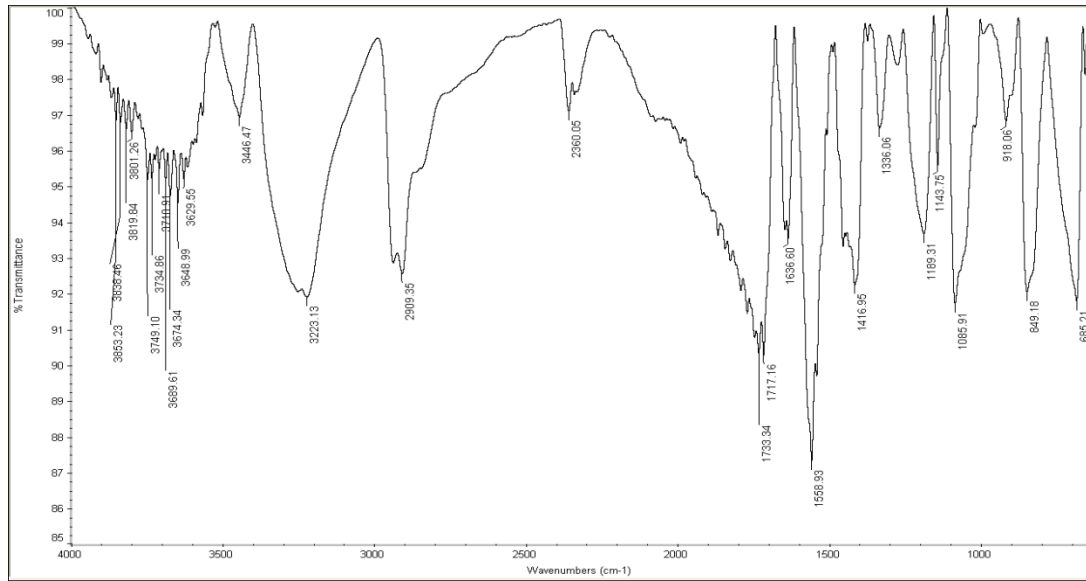
Şekil 4.1. PVA nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu

PVA nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3255, 2912, 1732, 1637, 1436, 1336, 1190, 1066 cm^{-1} ' de PVA polimerinin karakteristik bantları görülmektedir (Ding ve ark., 2010).

- PVA ana zincirindeki hidroksil gruplarına ait (-OH) grubu gerilme bandı 3400 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede ve 3255 cm^{-1} ' de,
- Alkil gruplarına ait C-H gerilme bantları 2912 cm^{-1} 'de,
- Poivinilalkol oluşurken açığa çıkan kopolimer polivinilasetattaki karbonil grubuna ait gerilme bandı 1732 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın - CH_3 eğilme bantları 1436 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın -CH eğilme bantları 1336 cm^{-1} 'de,
- C-O gerilme bandı 1066 cm^{-1} 'de görülmektedir.

4.1.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu

Ürettiğimiz PVA-PEI nanofiber yüzeyinin yapısal analizi için ATR modunda alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu

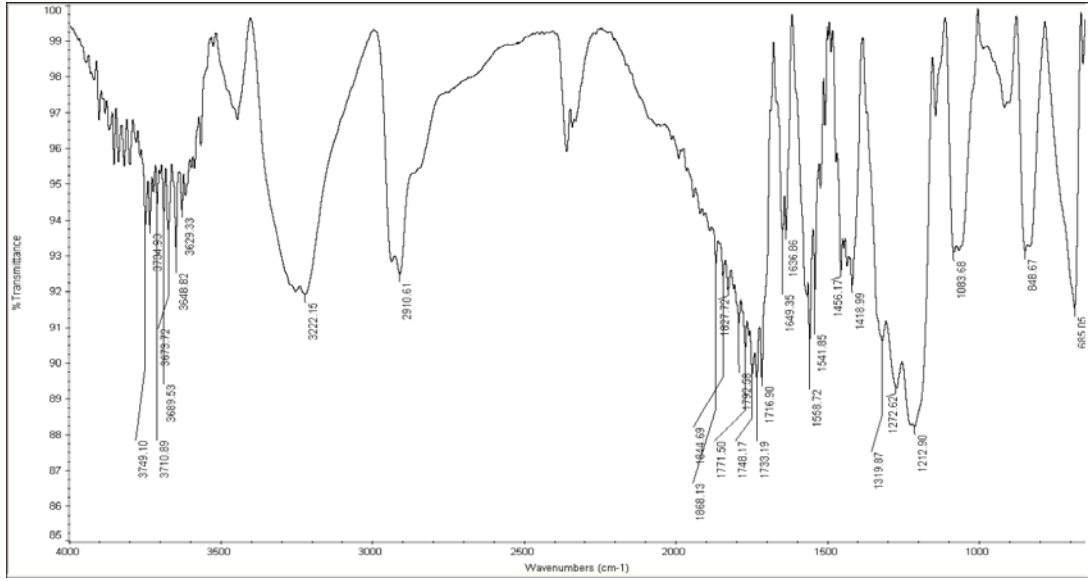
PVA-PEI nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3446, 3223, 2909, 1733, 1558, 1416, 1336, 1189, 1085 cm^{-1} 'de PVA-PEI polimer karışımının bantları aşağıda görülmektedir.

- PEI zincirindeki N-H gerilme bandı 3446 cm^{-1} 'de,
- PVA ana zincirindeki hidroksil gruplarına ait (-OH) grubu gerilme bandı 3400 cm^{-1} -3000 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede ve 3223 cm^{-1} 'de,
- Alkil gruplarına ait C-H gerilme bantları 2909 cm^{-1} 'de,
- Poivinilalkol oluşurken açığa çıkan kopolimer polivinilasetattaki karbonil grubuna ait gerilme bandı 1733 cm^{-1} 'de,
- PEI zincirindeki N-H eğilme bandı 1558 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın -CH₃ eğilme bantları 1416 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın -CH eğilme bantları 1336 cm^{-1} 'de,
- PEI zincirindeki C-N gerilme bandı 1189 cm^{-1} 'de görülmektedir.
- C-O'ya ait gerilme bandı 1085 cm^{-1} 'de görülmektedir.

PEI'ye ait karakteristik bantlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Erdik, 2007).

4.1.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu

PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin yapısal analizi için ATR modunda alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait IR spektrumu

PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3433, 3222, 2910, 1733, 1748, 1649, 1558, 1418, 1319, 1212, 1083 cm^{-1} 'de PVA-PEI-GO polimer karışımının bantları görülmektedir.

- PEI zincirindeki N-H gerilme bandı 3433 cm^{-1} 'de,
- PVA ana zincirindeki hidroksil gruplarına ait (-OH) grubu gerilme bandı 3400 cm^{-1} -3000 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede ve 3222 cm^{-1} 'de,
- Alkil gruplarına ait C-H gerilme bantları 2910 cm^{-1} 'de,
- Grafen oksitteki karboksil gruplarındaki C=O grubuna ait gerilme bandı 1748 cm^{-1} 'de,
- Polivinilalkol oluşurken açığa çıkan kopolimer polivinilasetattaki karbonil grubuna ait gerilme bandı 1733 cm^{-1} 'de,
- Grafen oksitteki C=C (aromatik) grubuna ait gerilme bandı 1649 cm^{-1} 'de,
- PEI zincirindeki N-H eğilme bandı 1558 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın -CH₃ eğilme bantları 1418 cm^{-1} 'de,
- PVA'nın -CH eğilme bantları 1319 cm^{-1} 'de,
- PEI zincirindeki C-N gerilme bandı 1272 cm^{-1} 'de,
- C-O (epoksi) grubuna ait gerilme bandı 1212 cm^{-1} 'de görülmektedir.
- C-O (alkoksi) grubuna ait gerilme bandı 1083 cm^{-1} 'de görülmektedir.

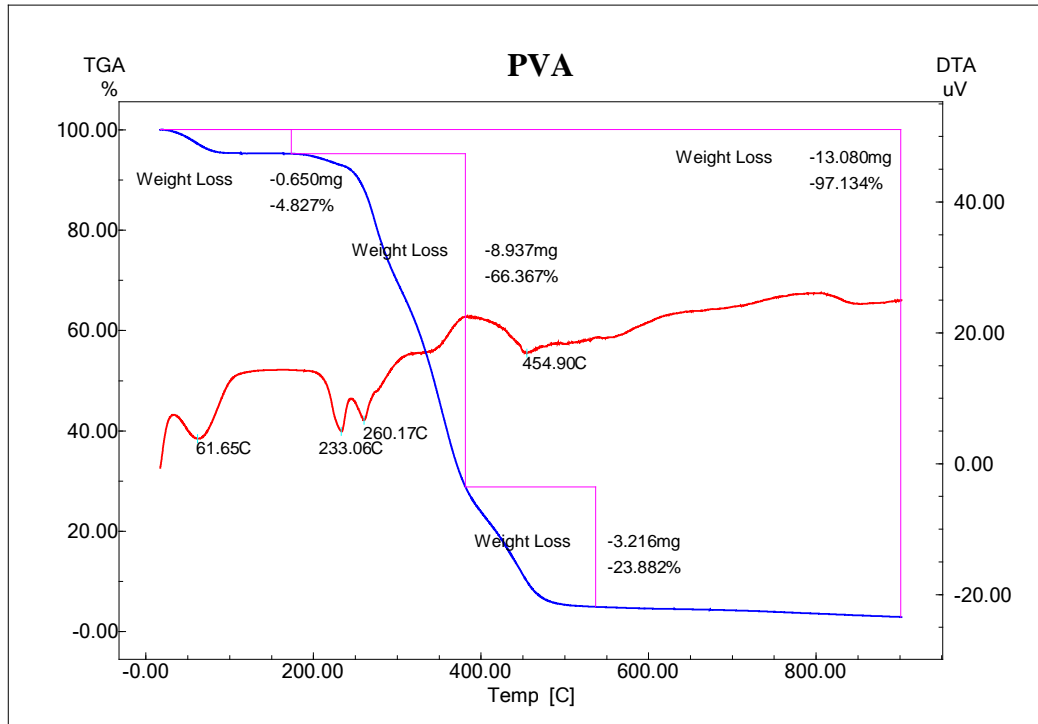
GO'daki fonksiyonel gruplara ait karakteristik bantlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Erdik, 2007).

4.2. Nanofiber Yüzeylerin TGA-DTA Spektrumları

Üretilen nanofiber yüzeylerden belirli kütlelerde numuneler alınmış, 10 °C/dak ısıtma hızında azot gazı ortamında 25°C'den 900°C'ye ısıtılmasıyla termogramlar elde edilmiştir. Nanofiber yüzeylerin termal kararlılığını değerlendirmek amacıyla maksimum kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar ve 900°C sonrasında kalan kül oranları dikkate alınmıştır.

4.2.1. PVA nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu

Üretilen PVA nanofiber yüzeyden 13,085 mg numune alınmış Şekil 4.4'de verilen termogram elde edilmiştir.



Şekil 4.4. PVA nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi

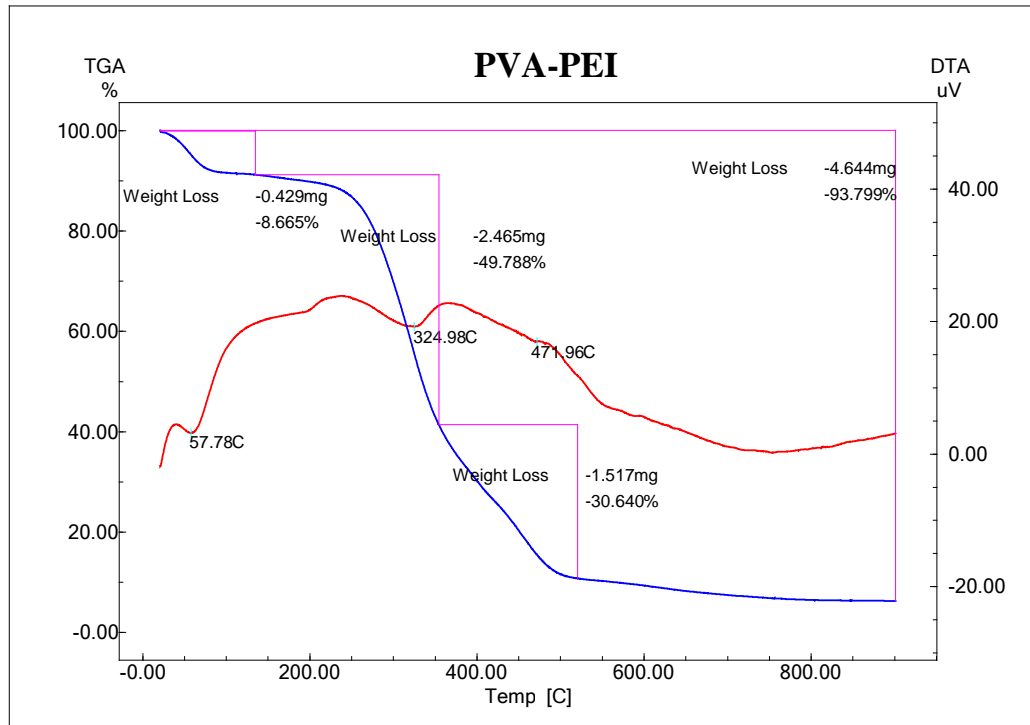
PVA nanofiber yüzey numunesinin TGA termogramı incelendiğinde üç aşamalı bir bozunma eğrisi görülmektedir. Birinci kütle kaybının %4,55 oranında olduğu ve yaklaşık 62°C civarında polimer içerisinde fiziksel olarak tutulmuş su moleküllerinin

oluşturduğu nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı 173°C ile 381°C arasında gerçekleşmekte, 233°C ve 260°C sıcaklıklarda yoğunlaşmaktadır. TGA eğrisindeki bu en büyük kütle kaybı bölgesi PVA yapısının doğrudan bozunması ile ilgilidir (Anbarasan, 2010). PVA yapısındaki ana ve yan zincirlerin birbirlerinden ayrılmalarını göstermektedir (Shao, 2002). Üçüncü büyük kütle kaybı ise 381°C ile 536°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 455°C'de yoğunlaşmaktadır. Üçüncü bölge kütle kaybı PVA ana zincirinin parçalanması olarak ifade edilmektedir (Anbarasan, 2010).

PVA nanofiber yüzeyin 900°C sonrasında tüm bozunmaları sonucu kalan kül oranı %2,866 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu

PVA-PEI nanofiber yüzeyden 4,951 mg numune alınmış Şekil 4.5'de termogramlar elde edilmiştir.



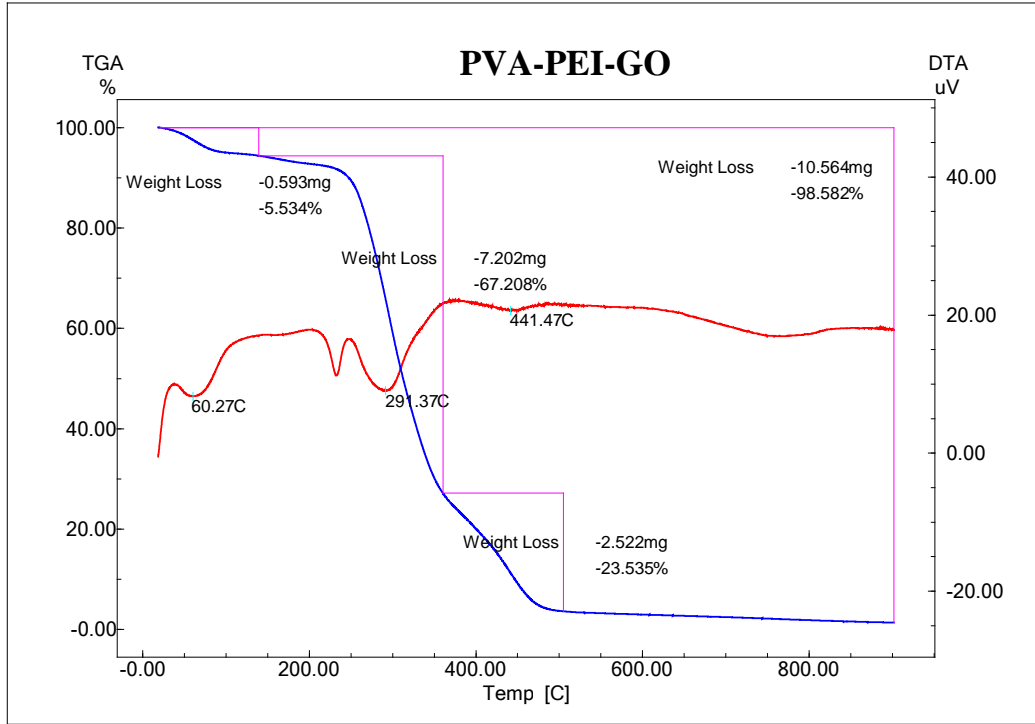
Şekil 4.5. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi

PVA-PEI nanofiber yüzey TGA termogramı incelendiğinde görülen üç aşamalı bozunma eğrisinde, nanofiber yapıda yer alan nemin uzaklaşmasından kaynaklanan birinci kütle kaybı yaklaşık 58°C’de ve %8,34 oranında olduğu görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı 134°C ile 354°C arasında gerçekleşmekte, 325°C de yoğunlaşmaktadır. Üçüncü büyük kütle kaybı ise 354°C ile 520°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 471°C’de yoğunlaşmaktadır.

PVA-PEI nanofiber yüzeyin 900°C sonrasında tüm bozunmaları sonucu kalan kül oranı %6,201 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin TGA-DTA spektrumu

PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinden 10,71 mg numune alınmış, Şekil 4.6’daki termogram verilmiştir.

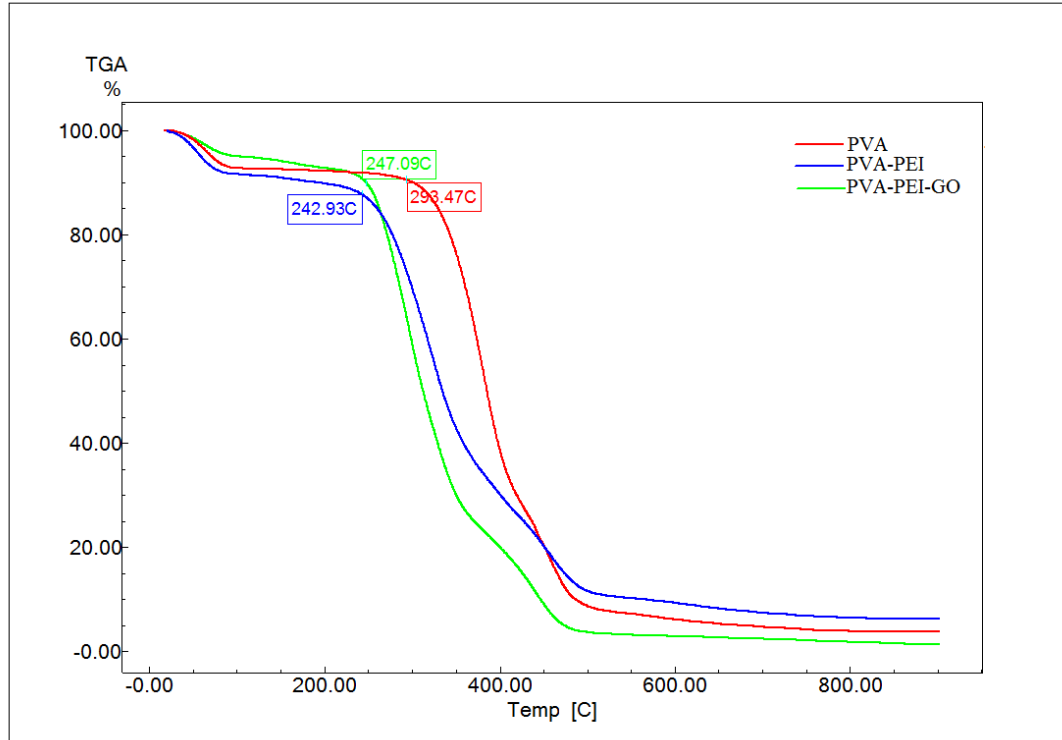


Şekil 4.6. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait TGA-DTA eğrisi

PVA-PEI-GO nanofiber yüzey TGA termogramı incelendiğinde görülen üç aşamalı bozunma eğrisinde, birinci kütle kaybı nanofiber yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmakta ve yaklaşık 60°C’de ve %5,34 oranında olduğu görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı %67,21 oranla 139°C ile 360°C arasında gerçekleşmekte, 291°C’de yoğunlaşmaktadır. Üçüncü büyük kütle kaybı ise %23,53 oranla 360°C ile 505°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 441°C’ de yoğunlaşmaktadır.

PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyin 900°C sonrasında tüm bozunmaları sonucu kalan kül oranı %1,418 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.4. Üretilen tüm nanofiber yüzeylerin toplu TGA spektrumu

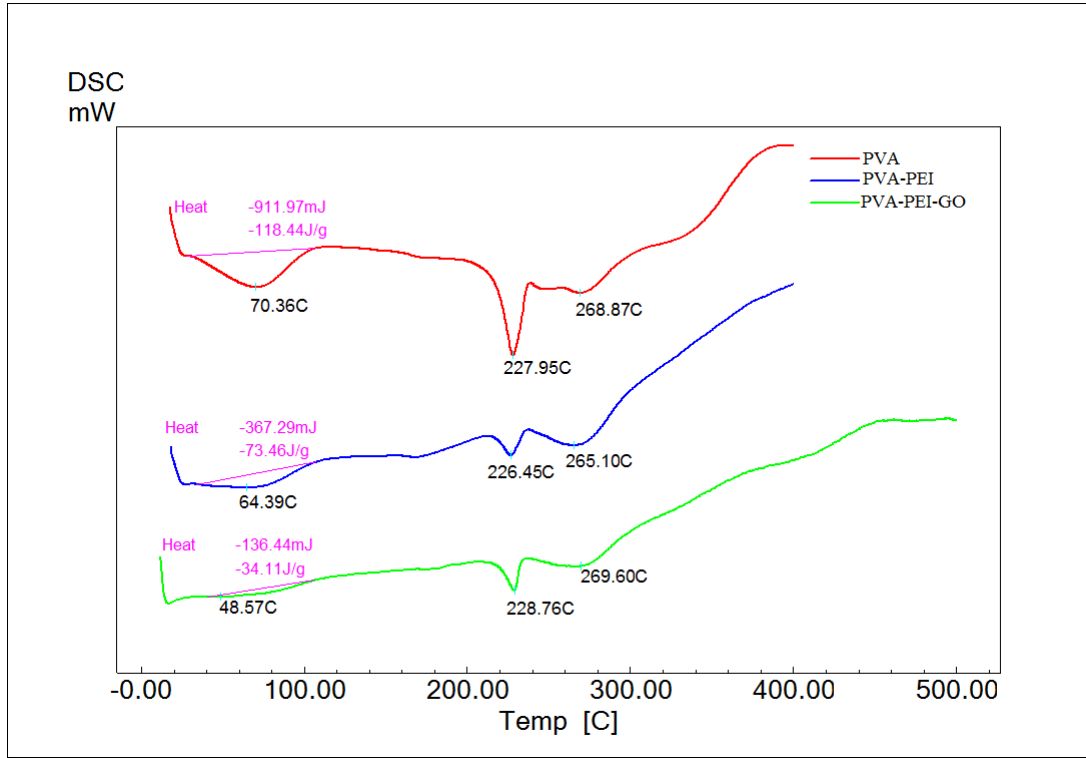


Şekil 4.7. Üretilen tüm nanofiber yüzey numunelerine ait toplu TGA eğrisi

Ürettiğimiz tüm nanofiber yüzeylerin termal dayanımları Şekil 4.7'deki toplu TGA termogramına göre değerlendirildiğinde; PVA nanofiber yüzeyin ısı etkisiyle bozunmasının 293,47°C sıcaklıkta başladığı görülmektedir. PEI katkısıyla elde edilmiş PVA-PEI nanofiber yüzeyin bozunma sıcaklığının 242,93°C'ye düşerek termal dayanımda nispeten azalmaya neden olduğu görülmüştür. GO katkısıyla ürettiğimiz PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyde, GO katkısının çapraz bağlanma yoğunluğunu artırmasından dolayı zincir hareketlerini kısıtlanmış ve ısı etkisiyle bozunmaya başlama sıcaklığı 247,09°C'ye yükselmiştir. GO katkısının PVA-PEI nanofiberlerinin termal dayanım özelliklerini artırdığı gözlenmiştir.

4.3. Nanofiber Yüzeylerin DSC Spektrumları

Elektrospınleme tekniği ile elde edilen nanofiberlerin termal özelliklerinin görülmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. DSC analizleri kaydedilmiş ve sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Nanofiber yüzey numunelerine ait toplu DSC eğrisi

Nanofiber numune yüzeylerinin DSC eğrileri incelendiğinde benzer şekilde herbirinde üç endotermik pik görülmektedir. İlk endotermik pikler polimer yapılı nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) göstermektedir. İkinci pik elektrospınleme sürecinden sonra nanofiber yapı içerisinde kalan kristallenebilir molekül zincirlerinin DSC taraması sırasındaki sıcaklıktan dolayı kristalize bölgelere dönüşmelerine karşılık gelen soğuk kristalizasyon sıcaklıklarını (T_c) göstermektedir. Son endotermik pik DSC taraması sırasında nanofiber yapıda oluşan kristalize bölgelerin erimesi ile ilgili olan erime sıcaklığını (T_m) göstermektedir. Bütün numunelerde tek bir erime piki elde edilmiştir.

Nanofiber yüzeylere ait DSC eğrilerinden belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Nanofiber yüzeylerin DSC spektrumuna bağlı termal özellikleri

Numune	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
PVA	70,36	227,95	268,87
PVA-PEI	64,39	226,45	265,10
PVA-PEI-GO	48,57	228,76	269,60

DSC eğrilerindeki camsı geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen piklerdeki enerji değişimleri PVA nanofiberlerinde -118,44 J/g, PVA-PEI nanofiberlerinde -73,46 J/g ve PVA-PEI-GO nanofiberlerinde -34,11 J/g olarak gerçekleşmiştir.

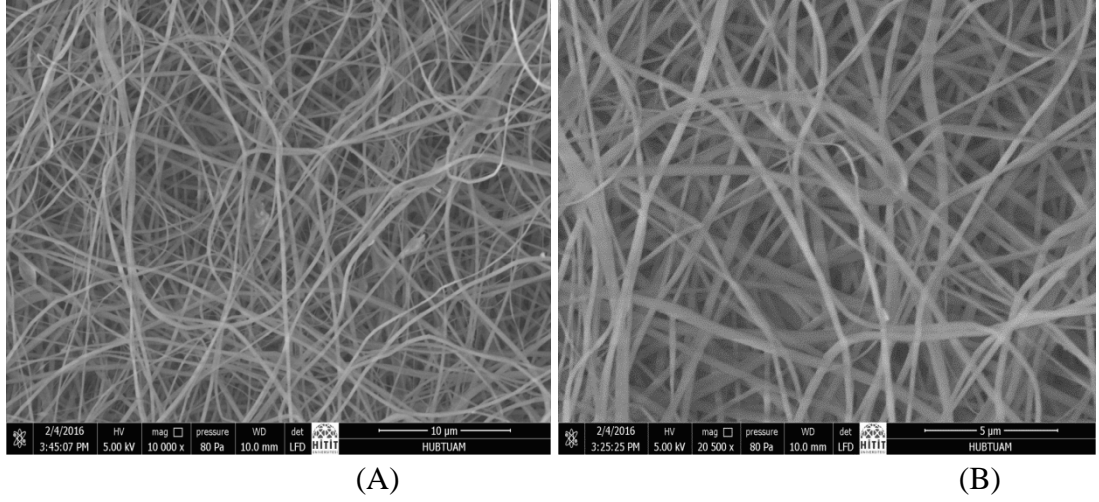
Camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelen ilk pikler incelendiğinde PVA-PEI-GO nanofiber yapınının 48,57°C ile en düşük değere sahip olması grafen oksidin yapıya kattığı esneklikten kaynaklanmaktadır. (Tiyek ve ark., 2016) Zincir ne kadar çok esnek yapı içeriyorsa camsı geçiş sıcaklığı o kadar düşük olur (Anonim, 2008).

Organik polimerlerden ibaret olan nanofiber yapıların tam olarak yanarak kül kalıntıları bırakmaması gerekirken belirli miktarlarda kül kalıntıları görülmesi DSC spektrumlarının azot ortamında alınmasından ve tam yanmanın gerçekleşmesi için yeteri kadar oksijenin bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

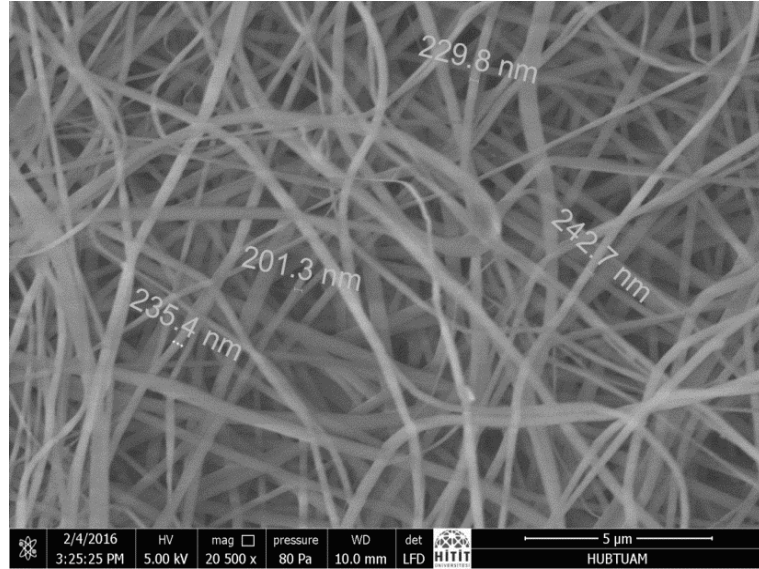
4.4. Nanofiber Yüzeylerin SEM Görüntüleri

4.4.1. PVA nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü

Elektrospınleme yöntemi ile kütlece %10'luk PVA sulu çözeltisinden, 25 kV voltaj değerinde, 10 cm silindirik toplaç - şırınga ucu mesafesinde ve 3 mL/saat çözelti akış hızı uygulama parametrelerinde elde ettiğimiz PVA nanofiberine ait 10000x ve 20500x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde PVA nanofiberinin düzgün bir ağ yapısına ve boncuksuz bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9. PVA nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVAx10000
(B) PVAx 20500



Şekil 4.10. PVA nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü

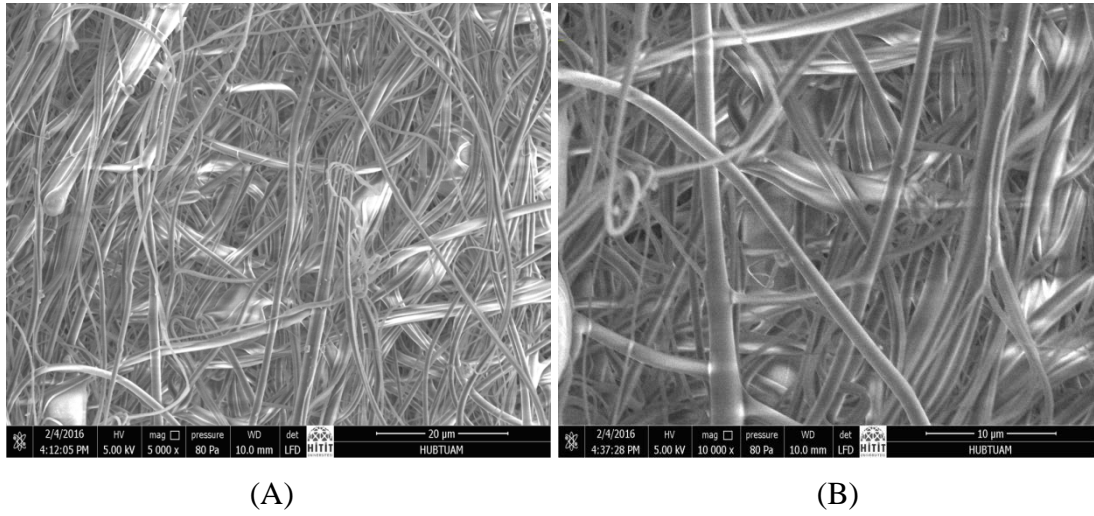
Şekil 4.10’da verilen SEM görüntüsünde ise PVA nanofiberlerinin ortalama çapının 226 nm olduğu görülmektedir.

4.4.2. PVA-PEI nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü

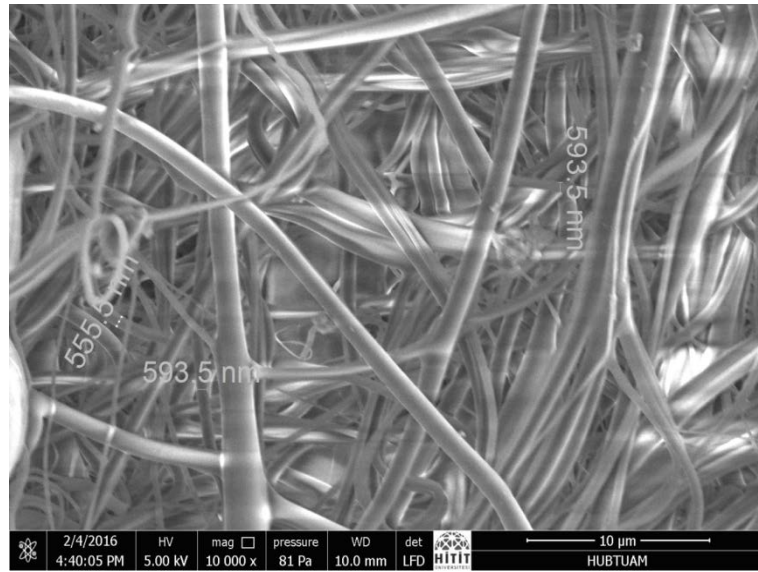
Elektrospınleme yöntemi ile kütlece %10’luk PVA sulu çözeltisine, kütlece saf PVA/ PEI oranı %10’u olacak şekilde karıştırılarak elde edilen PVA-PEI polimer karışımı, 25 kV voltaj değerinde, 10 cm silindirik toplaç - şırınga ucu mesafesinde ve 3 mL/saat çözelti akış hızı uygulama parametrelerinde elde ettiğimiz PVA-PEI

nanofiberine ait 5000x ve 10000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

Şekil 4.11’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde PVA-PEI nanofiberlerinin uygun bir ağ yapısına ve boncuksuz bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmektedir. PVA polimer çözeltisine PEI karıştırılmasıyla nanofiber yapısında çapraz bağlanmaların ve dallanmaların gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.11. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVA-PEI x 5000 (B) PVA-PEI x 10000

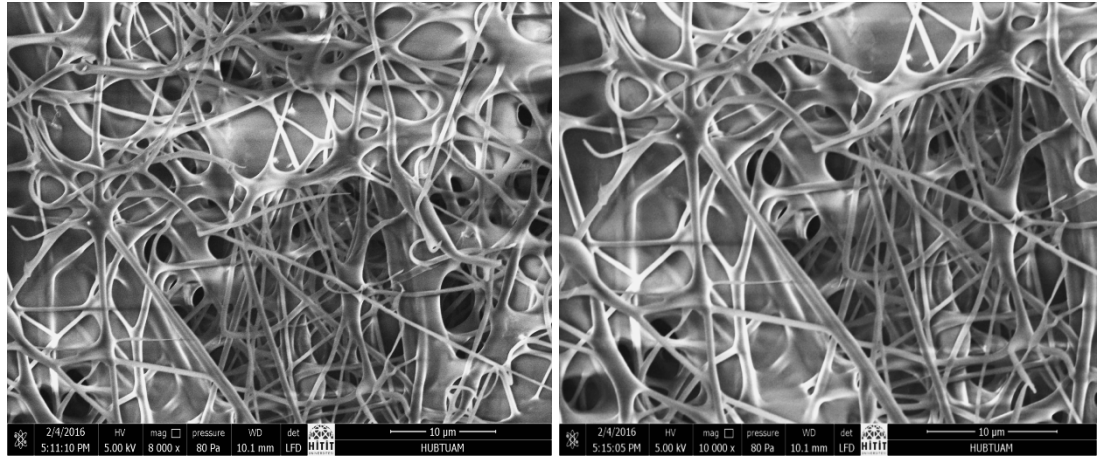


Şekil 4.12. PVA-PEI nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 4.12’de verilen SEM görüntüsünde ise PVA-PEI nanofiberlerinin ortalama çapının 580 nm olduğu görülmektedir. Ayrıca viskozitesi çok yüksek olan PEI polimerinin nanofiber çaplarında artmalara neden olduğu da görülmektedir.

4.4.3. PVA-PEI-GO nanofiber yüzeyinin SEM görüntüsü

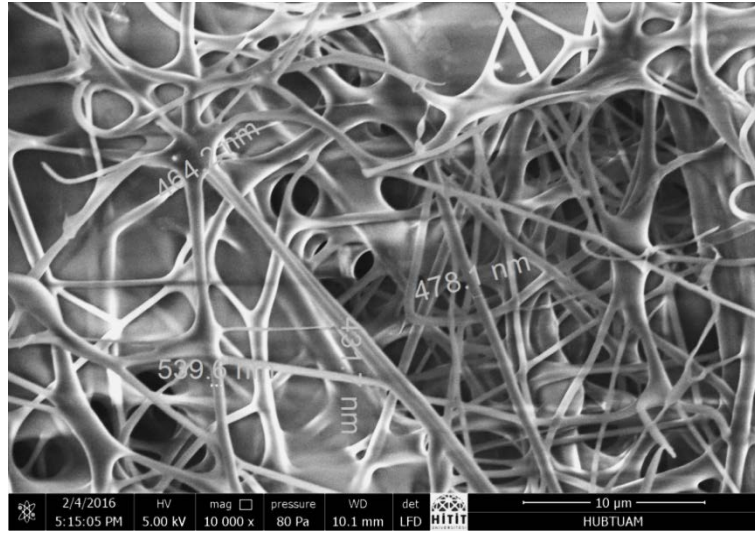
Kütlece %10’luk PVA sulu çözeltisine, kütlece saf PVA/PEI/GO oranı 100:10:5 olacak PEI ve GO karıştırılarak elde ettiğimiz PVA-PEI-GO polimer karışımı, 25 kV voltaj değeri, 10 cm silindirik toplaç - şırınga ucu mesafesi ve 3 mL/saat çözelti akış hızı uygulama parametrelerinde elektrospınleme yöntemi ürettiğimiz PVA-PEI-GO nanofiberlerine ait 8000x ve 10000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.13’de verilmiştir.



(A)

(B)

Şekil 4.13. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait SEM görüntüleri (A) PVA-PEI-GO x 8000 (B) PVA-PEI-GO x 10000

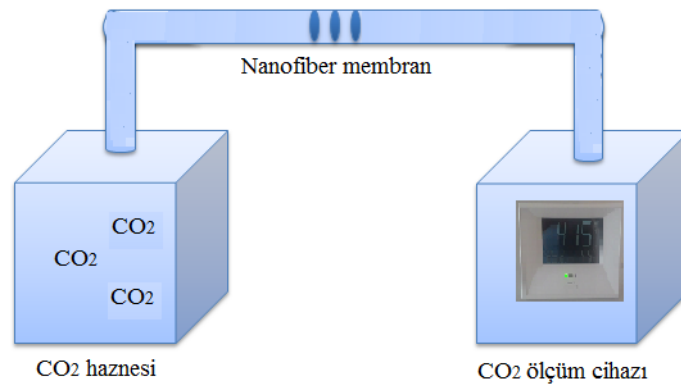


Şekil 4.14. PVA-PEI-GO nanofiber yüzey numunesine ait nanofiber çaplarını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 4.14’de verilen SEM görüntüsünde ise PVA-PEI nanofiberlerinin ortalama çapının 480 nm olduğu görülmektedir. Elektrospinleme yöntemi ile nanofiber üretimine oldukça yatkın olan PVA polimer çözeltisine katılan PEI polimeriyle nanofiber yüzeyde dallanma ve çapraz bağlanma sağlanırken nanofiber çapında artmaya neden olmuşken, karışıma en son katılan grafen oksidin çapraz bağlanmaları ve dallanma yoğunluğunu arttırdığı, ayrıca nanofiber çaplarının azalmasını sağladığı da görülmektedir.

4.5. PVA-PEI nanofiber membranın CO₂ geçirgenliği

Ürettiğimiz nanofiber membranların uygulama çalışmasında Şekil 3.4’deki düzenek hazırlanmıştır.



Şekil 4.15. PVA-PEI nanofiber membranın CO₂ tutuculuğu uygulaması

CO₂ gazı kaynağının bulunduğu sızdırmaz ve basınca dayanıklı kaba bağlı borunun içerisine önce membran yerleştirmeden, sonra sırasıyla PVA ve PVA-PEI nanofiber membran yerleştirilerek, CO₂ kaynağının bulunduğu kaptan TFA CO₂ 3000 marka CO₂ ölçüm cihazının bulunduğu kaba doğru CO₂ gazı gönderilmiş ve 2 saatte bir kaptaki CO₂ miktarları kaydedilmiştir.

Çizelge 4.2. Membransız düzenekte ölçülen CO₂ değerleri

Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)	Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)
0	450	10	1670
2	945	12	1710
4	1395	14	1710
6	1490	16	1710
8	1555		

Çizelge 4.3. PVA nanofiber membranın CO₂ geçirgenlik değerleri

Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)	Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)
0	455	10	1620
2	920	12	1640
4	1370	14	1655
6	1450	16	1655
8	1545		

Çizelge 4.4. PVA-PEI nanofiber membranın CO₂ geçirgenlik değerleri

Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)	Süre (Saat)	CO ₂ miktarı (ppm)
0	450	10	1475
2	895	12	1475
4	1310	14	1480
6	1385	16	1480
8	1460		

Çizelge 4.2'deki membransız düzenekte toplanan CO₂ değerleriyle, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'deki nanofiber membranların CO₂ geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında, PVA nanofiber membranın %3,2, PVA-PEI nanofiber membranın ise yaklaşık %13,4 daha az CO₂ geçirgenliğine sahip olduğu gözlenmiştir. CO₂ geçirgenlik değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Beypınar, 2014).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, elektrospınleme yöntemi ile viskozitesi yüksek PEI den nanofiberler üretmek, çeşitli alanlarda kullanılabilirliğini araştırmak, yapılacak GO katkısıyla nanofiberlere yeni nitelikler kazandırmak amaçlandı.

PVA, PEI ve GO maddeleriyle hazırlanacak çözeltiler için uygun şart ve yöntemler belirlendi. %10'luk PVA çözeltisine içerdiği saf PVA nın, %10'u kadar saf PEI eklenerek PVA-PEI çözeltisi; %5'i kadar da saf GO eklenerek PVA-PEI-GO çözeltisi elde edildi.

PVA-PEI-GO çözeltisinin hazırlanması aşamasında, PVA ile PEI çözeltileri karıştırılarak elde edilen çözeltiliye GO çözeltisi eklendiğinde karışımın topaklanarak heterojen bir hal aldığı görüldü. Manyetik karıştırıcıda PVA çözeltisi üzerine azar azar GO eklenerek öncelikle PVA-GO çözeltisi hazırlandı, üzerine yine azar azar PEI çözeltisi eklenerek homojen PVA-PEI-GO karışımı elde edilebildi. PVA-PEI-GO çözeltisi hazırlanırken bu karışım sırası dikkate alınmalıdır.

Elektrospınleme yöntemi ile nanofiber elde edilmesi açısından çok elverişli olmayan PEI çözeltisinden nanofiberler üretilirken elektrospınleme proses koşullarının hassasiyetle belirlenmesi gerektiği görüldü. Hazırlanan PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO çözeltileri için çok sayıda yapılan denemeler sonrasında en uygun elektrospınleme parametreleri 25 kV voltaj değeri, 10 cm silindirik toplaç-şırınga ucu mesafesi ve 3 mL/saat çözelti akış hızı olarak belirlendi. Hazırladığımız çözeltilerden belirlenen şartlarda elektrospınleme yöntemi ile nanofiberlerler üretildi.

Nanofiber yüzeylere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde; PVA çözeltisine PEI katkısıyla elde ettiğimiz PVA-PEI nanofiber yüzey numunesinde PVA karakteristik bantlarına ek olarak 1558 cm^{-1} 'deki N-H eğilme bandı ve 1189 cm^{-1} 'deki C-N gerilme bandı ile PEI nin yapıya dahil olduğu görüldü.

PVA-PEI nanofiber yapıda fonksiyonel gruplara ek olarak PVA-PE-GO nanofiber yüzeyde 1748 cm^{-1} 'deki C=O grubuna ait gerilme bandı, 1649 cm^{-1} 'deki C=C (aromatik) grubuna ait gerilme bandı, 1212 cm^{-1} 'deki C-O (epoksi) grubuna ait

gerilme bandı ve 1083 cm^{-1} 'deki C-O (alkoksi) grubuna ait gerilme bandı ile GO'nun yapıya katılmış olduğu görüldü.

Elektrospınleme yöntemiyle ürettiğimiz nanofiberlerin morfolojik özellikleri SEM görüntüleri ile incelendi. PVA nanofiberinin düzgün bir ağ yapısına ve boncuksuz bir morfolojiye sahip olduğu ve PVA nanofiberlerinin ortalama çapının 226 nm olduğu görüldü. PVA-PEI nanofiberlerinin ortalama fiber çapları ise 580 nm olarak gerçekleşti. PEI katkısının nanofiber çaplarında artışa neden olduğu görülmüştür. GO katkısının PVA-PEI nanofiberlerinde çapraz bağlanma ve dallanma yoğunluğunu arttırdığı, nanofiber çaplarını ise azaltarak ortalama 480 nm 'ye düşürdüğü görüldü.

PVA-PEI nanofiber membranın filtrasyon uygulaması yapıldı. Nanofiber membran yapısındaki PEI içerdiği primer, sekonder ve tersiyer amin gruplarından dolayı bazik özellik gösterdiğinden nemli havada asidik özellik gösteren CO_2 gazını tutabilmektedir.

Ürettiğimiz nanofiber membranlarla yaptığımız filtrasyon uygulamasında, PVA ve PVA-PEI nanofiber membranların zamana bağlı olarak ölçülen CO_2 geçirgenlikleri membran yerleştirilmeden ölçülen CO_2 değerleriyle karşılaştırıldı. PVA nanofiber membranın %3,2 daha az, PVA-PEI nanofiber membranın ise yaklaşık %13,4 daha az CO_2 geçirgenliğine sahip olduğu görüldü.

Nanofiberlerin termal özellikleri TGA-DTA ve DSC analizleri ile incelendi. TGA-DTA analiz sonuçlarına göre PVA nanofiberlerinin ısı etkisiyle bozunmasının $293,47^\circ\text{C}$ sıcaklıkta başladığı görüldü. PVA-PEI nanofiber yüzeyin bozunma sıcaklığı $242,93^\circ\text{C}$ olarak gerçekleşti ve PEI katkısının termal dayanımı nispeten azalttığı görüldü. Eklenen GO'nun, PVA-PEI nanofiberleriyle çapraz bağlar oluşturması ve dallanmayı artırması zincir hareketlerini kısıtladığından ısı etkisiyle bozunmaya başlama sıcaklığını $247,09^\circ\text{C}$ 'ye yükselttiği görüldü. Buna bağlı olarak GO katkısının PVA-PEI nanofiberlerinin termal dayanım özelliklerini artırdığı gözlemlendi.

DSC analiz sonuçlarına göre, camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelen ilk pikler incelendiğinde grafen oksidin yapıya kattığı esneklikten dolayı PVA-PEI-GO nanofiber yapısının $48,57^\circ\text{C}$ ile en düşük değere sahip olduğu görüldü.

PVA-PEI-GO nanofiberlerinin termal niteliği değerlendirilirken camsı geçiş sıcaklığındaki azalma ile birlikte camsı geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen piklerdeki enerji değişimlerine de dikkat edildi. Camsı geçiş sıcaklıklarındaki enerji değişimleri sırasıyla PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO nanofiberlerinde $-118,44$ J/g, $-73,46$ J/g ve $-34,11$ J/g olarak belirlendi. GO katkısıyla birlikte nanofiber yapının camsı geçiş sürecinde aldığı ısı ile çok az kısmının yandığı ve diğer nanofiber yapılarına göre dışarıya çok daha az enerji verdiği görüldü. Bu durumda GO katkısının nanofiber yapıya termal dayanımında ötesinde bir nitelik olan termal kararlılık kazandırdığı söylenebilir.

Bu durumda üçüncü pike karşılık gelen ve nanofiberlerin termal dayanıklılıkları ile doğrudan ilişkili olan erime sıcaklıkları da dikkate alınırsa, PVA nanofiberlere PEI katkılmasının erime sıcaklığını $268,87^{\circ}\text{C}$ den $265,10^{\circ}\text{C}$ ye düşürdüğü görülürken, PVA-PEI nanofiberlere son olarak GO katkılmasının ise erime sıcaklığını $269,60^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselterek termal dayanıklılıkta artmaya neden olduğu gözlemlendi.

DSC analizi sırasındaki sıcaklıktan dolayı nanofiber yapılar içerisinde kalmış kristallenebilir molekül zincirlerinin kristalin bölgelere dönüşümünü gösteren soğuk kristalizasyon pikleri ikinci pik olarak görüldü. Soğuk kristalizasyon piklerinin PVA, PVA-PEI ve PVA-PEI-GO nanofiberlerinde sırasıyla $227,95^{\circ}\text{C}$, $226,45^{\circ}\text{C}$ ve $228,76^{\circ}\text{C}$ şeklinde gerçekleştiği ve nanofiberlerin erime sıcaklıkları değerlendirilerek belirlenen termal dayanıklılık sıralamasıyla aynı olduğu görüldü.

DSC sonuçlarına göre gözlenen PVA-PEI nanofiberlerinin termal dayanım özelliğinin GO katkısıyla yükselmesi durumunun, TGA sonuçlarıyla da uyumluluk gösterdiği görüldü.

KAYNAKLAR

- Anbarasan, R., Pandiarajaguru, R., Prabhu, R., Dhanalakshmi, V., Jayalakshmi, A., Dhanalakshmi, B., Nisha, S.U., Gandhi, S., Jayalakshmi, T., 2010. Synthesis, characterizations, and mechanical properties of structurally modified poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2059–2068.
- Altaş, A., 2009. Bor Katkılı Naylon 6 Nanofiberlerin Elektrosinleme Yöntemi ile Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Anonim, 2008. Kimya Teknolojisi, Polimer Kavramları ve Özellikleri 1. MEB, MEGEP Yayınları. Ankara, 39 s.
- Andrady, A.L., 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. Wiley Press, New Jersey. 403 s.
- Aydınlı, A., Dana, A., 2005. Nanokristalden geleceğe bakmak. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara, 8, 22-23.
- Aytan, E., 2016. Yüksek Performanslı Poliimid Nanofiberlerin Hazırlanması ve Lityum İyon Pillerde Elektrolit Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baumgarten, P.K., 1971. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36, 71-79.
- Beypinar, F., 2014. Polietilenimin Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Karbon Dioksit Gazı Geçirgenliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhardwaj, N., Kundu, C.S., 2011. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-347.
- Bose, G.M., 1745. *Recherches sur la causa et sur la veritable theorie del'electricite*. Wittenberg.
- Celep, Ş., 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Cengiz, F., Krucinska, I., Göktepe, F., Glinscinska, E., Chrzanowski, M., 2006. Elektrolif çekim (electrospinning) yönteminde proses parametrelerinin nanofiber özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *Tekstil Maraton*, 4,20-25.
- Chun, I., 2005. *Finer Fibers Spun By Electrospinning Process From Polymer Solutions And Polymer Melts In Air And Vacuum: Characterization Of Structure And Morphology On Electrospun Fibers And Developing A New Process Model*. PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron.

- Çakıroğlu, B., 2015. Asetilkolinesteraz (AChE) Enziminin Poliakrilik Asit Esaslı Nanofiber Membran Üzerine Kovalent İmmobilizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çakmakçı, E., 2009. Elektrospinning Yöntemiyle Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çıracı, S., 2005. Metrenin milyarda birinde bilim ve teknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara, 8, 6-10.
- Daşdemir, M., 2006. Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) for Producing Nanofibers. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep, p.1-107.
- Demir, M.M., Yılgör, İ., Yılgör, E., Erman, B., 2002. Electrospinning of Polyurethane Fibers. *Polymer*, 43(11):3303-3309.
- Dinç, H., 2013. Polivinil Borat Sentezi; Elektrospin Yöntemiyle Nanofiber Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z., 2010. Manipulated electrospun PVA nanofibers with inexpensive salts. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 9958-965.
- Emül, E., 2016. Elektrospin Tekniği İle nHAp/Jelatin/Antikanserojen İçeren Nanofibril Üretimi, Karakterizasyonu ve Hücre Uyumunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara, 82-170.
- Formhals, A., 1934. Process And Apparatus For Preparing Artificial Threads. US Patent, 1 975 504, Oct 2.
- Gümüş, T., 2009. Design and Manufacture of Polymeric Nanofibre Membranes via Electrospinning Method. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul, 1-157.
- Gürcan, Ş., 2016. Elektro-Eğrilmiş BNNS/PMMA Nanolif Katkılı Vinilester Reçinenin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hayati, I., Bailey, A.I., Tadros, T.F., 1987. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. 1. Effect of electric-field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *Jornal of Colloid Interface Science*, 117, 205–221.
- Han, T., 2007. Electrospinning and Nanofibers. PhD Thesis, The Graduate Faculty of the University of Akron.

- Hatiboğlu, B., 2006. Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers Using Atomic Force Microscopy (AFM). M.Sc. Thesis, North Carolina State University, p.1-128.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- Jia, T.Y., Gong, J., Gu, H.X., Kim, Y.H., Dong, J., Shen, Y.X., 2007. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanowbers produced by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers* 67, 403–409.
- Kozanoğlu, G.S., 2006. Elektrosinleme Tekniğiyle Nanofiber Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Köse, D.A., 2001. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Mohan, A., 2002. Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs. M.Sc. Thesis, The Graduate Faculty of North Carolina State University.
- Miller, J.C., Seratto, R., Cardences, J.M.R., 2005. *The Handbook of Nanotechnology*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Oktay, B., 2015. Elektrosin Tekniği ile Hazırlanan Biyopolimer Nanoliflerin Yüzey Modifikasyonları ve Uygulamaları. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 3.
- Özer, Y., 2008. Nanobilim ve Nanoteknoloji: Ülke Güvenliği Etkinliği Açısından Doğru Modelin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu, Savuma Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özkoç, Ü., 2010. Experimental Investigation of Optimal Spinning Parameters for Nanofibers. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Gaziantep.
- Picciani, H.P., Medeiros, S.E., Orts, J.W., Mattoso, C.H.L., 2011. Advances in Electroactive Electrospun Nanofibers Nanofibers. Production, Properties and Functional Applications Edited by Tong Lin, ISBN 978-953-307-420-7 InTech, Nov 14, 85-116.
- Raleigh, X.L., 1884. London, Edinburgh, Dublin Philosophy Magazine.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z., 2005. *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 381 p.

- Reneker, D.H., Chun, L., 1996. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7, 216–223.
- Reneker, D.H., Yarin, A.L., 2008. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49, 2387–2425.
- Sahoo, S.K., Labhassetwar, V., 2003. Nanotech approaches to drug delivery and imaging. *Drug Discovery Today*, 8, 24, 1112-1120.
- Sevimli, E., 2011. Elektrosinleme Yöntemiyle Alümina Destekli Nikel Borosilikat Nanofiberlerin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Shao, C., Kim, H.Y., Gong, J., Ding, B., Lee, D.R., Park, S.J., 2002. Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 57, 1579–1584
- Süpüren, G., Kanat, Z.E., Çay, A., Kırcı, T., Gülümser, T., Tarakçioğlu, I., 2007. Nano Lifler (Bölüm 2). *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
- Şenol, F., Tayyar, E., Doğan, G., 2005. Nanofiberler ve uygulama alanları. *Maraton*, 3, 20-25.
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş., Yazıcı, M., 2016. Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu. *SAÜ Fen Bil Der* 20. Cilt, 2. Sayı, s. 349-357.
- Üstün, A., 2011. Hava Filtrasyonu İçin Nanofiber Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.
- Üstündağ, C.Ü., 2009. Elektrosinleme Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanofiber Yüzey Üretimi ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Yarin, A.L., Koombhongse, S., Reneker, D.H., 2001. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90 (9), 4836-4846.
- Yener, F., 2010. Klasik ve İğnesiz Elektrosinleme Yöntemleriyle Elde Edilen Nano Liflerin Kıyaslanması ve Bu Yöntemlerdeki Sistem Parametrelerinin Lif Üzerindeki Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, , Kahramanmaraş.
- Yılmaz, Z., 2011. Elektrosinleme Yöntemiyle Elde Edilen Poliüretan Nanofiberler Üzerinde Sistem Parametrelerinin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

- Yorulmaz, E., 2005. Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Zeleny, J., 1884. The Electrical Discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3, 69-91.
- Zeytuncu, B., 2014. Elektrosinning Tekniği ve Uv Işımasının Eşzamanlı Olarak Uygulanması ile Nanofiber Membranların Hazırlanması ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SÖYLEMEZ, Ertan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14.07.1975 ÇORUM / Sungurlu
Telefon : 0 532 495 01 25
e-mail : ertankimya@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İstanbul Üniversitesi / İktisat Fak.	2003
Lisans	Uludağ Üniversitesi / Kimya Öğretmenliği	1996
Lise	Fatih Lisesi	1992

Yabancı Dil

İngilizce