

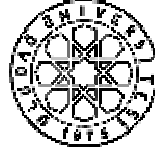
T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOLİFLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şebnem DÜZYER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2009



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

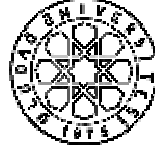
NANOLİFLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

500617002 Şebnem DÜZYER

Prof.Dr. Aslı HOCKENBERGER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2009



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOLİFLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şebnem DÜZYER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 22/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

A blue ink signature of Prof. Dr. Aslı Hockenberger.

Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER
(Danışman)

A blue ink signature of Doç. Dr. Esra Karaca.

Doç. Dr. Esra KARACA

A blue ink signature of Prof. Dr. Agah Uğuz.

Prof. Dr. Agah UĞUZ

ÖZET

Bu çalışmada elektro çekim yöntemi ile polietilen tereftalat liflerinin üretimi ve üretilen nanoliflerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. İlk olarak ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranında polietilen tereftalat içeren nanolifler solüsyondan çekim ile üretilmiştir. Oluşan nanoyüzeylerin yüzey karakterizasyonu optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve temas açısı ölçümleri ile, mekanik karakterizasyonu ise kopma mukavemeti ve uzaması testleri, termal karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri (DSC), termomekanik karakterizasyonu dinamik mekanik analiz (DMA) ve iç yapı karakterizasyonu X ışını difraksiyonu analizleri ve Fourier transform infrared spektrometresi analizleri ile yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: nanolif, elektro çekim, polietilen tereftalat, karakterizasyon

ABSTRACT

The aim of this work was to produce polyethylene terephthalate fibers by electrospinning technique and to characterize the produced nanofibers. First different Polyethylene terephthalate (PET) concentrations of 13%, 16% and 20%wt solvent-spun nanofibers were produced. Optical microscope and scanning electron microscope (SEM) and contact angle measurements were performed to characterize surface characteristics, tensile tests were performed to obtain mechanical characteristics of nanofibers, differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine thermal properties of nanofibers, dynamic mechanical analysis (DMA) was performed to obtain mechanical characteristics and X-ray tests and Fourier transform infrared spektrometer tests were performed to analyse the internal structure of nanofibers.

Key Words: nanofiber, electrospinning, polyethylene terephthalate, characterization

İÇİNDEKİLER	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1.Nano, Nanoteknoloji Nanolif Tanımları	4
2.2.Nanolif Üretim Teknikleri	5
2.2.1.Meltblown (Eriyik Üfleme) Metodu ile Nanolif Üretimi	5
2.2.2.Spunbond (Eğirmeli Bağlantı) Metodu ile Nanolif Üretimi	7
2.2.3.Bikomponent Lifler Metodu ile Nanolif Üretimi	8
2.2.4.Fibrilasyon Metodu ile Nanolif Üretimi	11
2.2.5.Çekim (Drawing) Metodu ile Nanolif Üretimi	11
2.2.6.Şablon Sentez (Template Synthesis) Metodu ile Nanolif Üretimi	13
2.2.7.Faz Ayrımı (Phase Separation) Metodu ile Nanolif Üretimi	14
2.2.8.Kendiliğinden Montaj (Self Assembly) Metodu ile Nanolif Üretimi	16
2.3.Elektro Çekim (Electrospinning) Metodu ile Nanolif Üretimi	17
2.3.1.Elektro Çekim Prosesinin Tarihçesi	17
2.3.2.Elektro Çekim Yöntemi	22
2.3.3.Prosesinin Temelleri	24
2.3.4.Elektro Çekim Düzenegi ve Düzenegin Bileşenleri	26
2.3.5.Elektro Çekim Düzeneginde Yapılan Modifikasyonlar	27
2.3.6.Elektro Çekim Prosesine Etki Eden Parametreler	32
2.4.Nanoliflerin Uygulama alanları	35

2.4.1 Nanoliflerin Tekstil Uygulamaları	35
2.4.2 Nanoliflerin Medikal Uygulamaları	37
2.5.Polietilen Tereftalat ve Özellikleri	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1.Materyal	45
3.2.Yöntem	45
3.2.1.Poliester Nanolif Üretimi	45
3.2.2.Nanoliflerin Yüzey Karakterizasyonu	47
3.2.2.1.Optik Mikroskop Analizleri	47
3.2.2.2.SEM Analizleri	47
3.2.2.3.Temas Açısı Ölçümleri	47
3.2.3.Nanoliflerin Mekanik Karakterizasyonu	48
3.2.3.1.Kopma Mukavemeti ve Uzaması Testleri	48
3.2.4.Nanoliflerin Termal Karakterizasyonu	48
3.2.4.1.DSC Analizleri	48
3.2.5.Nanoliflerin Termomekanik Analizleri	48
3.2.5.1.Dinamik Mekanik Analizler (DMA)	48
3.2.6.Nanoliflerin İç Yapı Analizleri	49
3.2.6.1.X-Işını Testleri	49
3.2.6.2.Fourier Transform İnfrared Spektrometresi Analizleri	49
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	50
4.1.Nanoliflerin Yüzey Karakterizasyonu Sonuçları	50
4.1.1.Optik Mikroskop Analiz Sonuçları	50
4.1.2.SEM Analizi Sonuçları	52
4.1.3.Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	56
4.2.Nanoliflerin Mekanik Karakterizasyonu Sonuçları	56
4.2.1.Kopma Mukavemeti ve Uzaması Testleri Sonuçları	56
4.3.Nanoliflerin Termal Karakterizasyonu Sonuçları	58
4.3.1.DSC Analizi Sonuçları	58
4.4.Nanoliflerin Termomekanik Karakterizasyonu Sonuçları	61
4.4.1.DMA Analizi Sonuçları	61
4.5.Nanoliflerin İç Yapı Sonuçları	64

4.2.6.X-ışını Deneilerinin Sonuçları	64
4.2.7.FTIR Analizi Sonuçları	65
5.SONUÇ	67
KAYNAKLAR	70
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR DİZİNİ

DCM- Diklormetan

DMA- Dinamik mekanik analiz

DMAc- N,N-Dimetil asetamid

DMF- Dimetilformamid

DMT- Dimetil tereftalat

DSC- Diferansiyel taramalı kalorimetri

ECM- Ekstrasellüler matriks

EG- Etilenglikol

FTIR- Fourier transform infrared spektrometresi

HRSEM- Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu

PA- Peptid-amfifil

PAN- Poliakrilonitril

PC- Polikarbonat

PBI- Polibenzimidazol

PEO- PoliEtilenoksit

PET- Polietilen tereftalat

PLLA- Poli-L-laktid

SEM- Taramalı elektron mikroskobu

TEM- Transmisyon elektron mikroskobu

TFA- Triflouroasetik asit

WAXD- Geniş açılı X ışını difraksiyonu

ÇİZELGELER DİZİNİ	Sayfa
Çizelge 2.1. günümüze kadar elektro çekim yöntemi ile çözültiden üretilen polimerlerden bazıları	21
Çizelge 2.2. Günümüze kadar elektro çekim yöntemi ile eriyikten üretilen polimerlerden bazıları	22
Çizelge 2.3. Çeşitli nanolif formları elde etmek için modifiye edilmiş düzenekler	28
Çizelge 4.1. İçerdikleri PET oranlarına bağlı olarak polyester nanofilerin çap dağılımları	50
Çizelge 4.2. PET nanoliflerin temas açısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri	56
Çizelge 4.3. Polyester nanoyüzeylerin Young modülü ve kopma uzaması değerleri	57
Çizelge 4.4. diferansiyel taramalı kalorimetre analizlerinden elde edilen veriler	59
Çizelge 4.5. Polyester nanoyüzeylerin elastik modül değerleri	63
Çizelge 4.6. Polyester nanoyüzeylerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri	63

ŞEKİLLER DİZİNİ	Sayfa
Şekil 2.1. Meltblown tekniğinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Spunbond tekniğinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.3. Bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri	9
Şekil 2.4. Klasik iki yönlü bikomponent çekim	9
Şekil 2.5. Borun içinde boru karıştırıcılar	10
Şekil 2.6. Bikomponent liflerin görüntüleri	10
Şekil 2.7. Çekim yöntemi ile nanolif eldesi	12
Şekil 2.8. Çekilen nanolifin çekme hızı ve malzeme viskozitesinin fonksiyonu olarak uzunluğu	13
Şekil 2.9. Şablon sentez ile nanolif eldesi	14
Şekil 2.10. Faz ayrımı ile nanolif eldesi	15
Şekil 2.11. PLLA/dioksan/piridin çözeltiden faz ayrımı ile elde edilmiş nanofibrilsel PLLA matriksin ve 40 dakika ısı ile muamele edilmiş parafin kürelerin SEM görüntüleri	16
Şekil 2.12. Aynı peptid sırasında iki farklı molekülün asitle oluşturulmuş self assembly nanoliflerin TEM görüntüleri	17
Şekil 2.13. Elektro çekim yöntemiyle üretilmiş hidroksiapatit liflerinin SEM görüntüsü	22
Şekil 2.14. Elektro çekim düzeneğinin şematik gösterimi	23
Şekil 2.15. Düze ucunda polimer jeti oluşumu ve çıkışı	24
Şekil 2.16. Elektroçekim düzeneği	25
Şekil 2.17. Adım motor regülatörü	27
Şekil 2.18. Ölçüm pombası ve polimer beslemesini sağlayan bağlantı kabloları	27
Şekil 2.19. Farklı viskoziteli çözeltilerden elde edilen elektrospun nanolifler	32
Şekil 2.20. Elektrospun nanolifler üzerinde net yük yoğunluğunun etkisi	33
Şekil 2.21. Lif çapına etki eden proses parametreleri	34
Şekil 2.22. Polyester spunbond yüzey üzerinde elektrospun lifler	36
Şekil 2.23. Makro lifleden oluşan yapı ile nanoliflerden oluşan yapının filtrasyon verimliliği	37
Şekil 2.24. PLA skaffold üzerinde hücre büyümesi	38

Şekil 2.26. PET'in TPA ve EG monomerlerinden eldesi	41
Şekil 2.27. Eriyikten çekim tesisi	41
Şekil 2.28. Polieetilen tereftalat (PET)'in molekül yapısı	42
Şekil 3.1. Elektro çekim düzeneği	46
Şekil 4.1. Elektrospun polyester nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri	51
Şekil 4.2. İçeriğinde ağırlıkça %13 oranında PET içeren nanolifler	53
Şekil 4.3. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanolifler	54
Şekil 4.4. İçeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanolifler	55
Şekil 4.5. Polyester nanoyüzeylerin gerilim-gerinim eğrileri	58
Şekil 4.6. Sırasıyla içeriğinde %13, %16 ve %20 oranında PET içeren nanoyüzeylerin DSC termogramları	59
Şekil 4.7. Polyester nanoyüzeylerin elastik modül – sıcaklık eğrileri	62
Şekil 4.8. Polyester nanoyüzeylerin viskozik modül – sıcaklık eğrileri	62
Şekil 4.9. Polyester nanoyüzeylerin $\tan \delta$ – sıcaklık eğrileri	63
Şekil 4.10. Nanoyüzeylerin X ışını difraksiyonu eğrileri	65
Şekil 4.11. FTIR analiz sonuçları	66

SİMGELER DİZİNİ

cP- Centipoise
E- Dinamik elastik modül
E'- Viskozik modül
G- Gauge
$\tan \delta$ - Sönümlenme faktörü
T_c -Kristalizasyon sıcaklığı
T_g - Camsı geçiş sıcaklığı
T_m - Erime sıcaklığı
ΔH_m - Erime entalpisi
ΔH_c - Kristalizasyon entalpisi
Θ - Temas açısı
γ - Serbest yüzey enerjisi

1. GİRİŞ

Çapları birkaç nanometre ile birkaç yüz nanometre aralığında olan liflerin pek çok uygulama alanı vardır. Bu liflerin doku mühendisliği, yara bezleri, damar greftleri, suni deri, ilaç iletim sistemleri, koruyucu giysiler, filtre yüzeyleri, kompozitlerde destekleme elemanı olarak kullanımları gittikçe artmaktadır.

Lif çapının küçülmesi özgül yüzey alanını artırır. Böylece örneğin filtrasyon için etkili toz toplama alanı artar, doku mühendisliği için ise artan yüzey/hacim oranı nedeniyle kütle transferi ve yüzeye hücre tutunması iyileşir. Ayrıca nanolifler, tekstil yapılarının özelliklerini değiştirme amacıyla konvansiyonel tekstiller ile kombinasyon halinde kullanılabilirler.

Elektro çekim yöntemi nanoliflerin üretilmesi için en basit yöntemdir. Elektro çekim; çoğunlukla polimerlerin solüsyondan ya da eriyikten çekim ile çapları birkaç mikrometreden birkaç nanometreye kadar değişen kesiksiz lif üretimi için çok yönlü bir metottur. Bu yöntemin esası polimer çözeltisi veya eriğine yüksek potansiyel alanı kullanılarak çok küçük çaplı liflerin üretilmesine dayanır. Bu proseste iğnenin ucunda polimerin kendi yüzey gerilimi tarafından tutulan polimer çözeltisi elektriksel alana tabi tutulur. Elektriksel alanın gücü arttıkça çözelti iğnenin ucunda uzar ve Taylor konisi olarak bilinen konik bir şekil alır. Elektrostatik kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aştığında; polimer jeti topraklanmış toplama yüzeyine doğru akar. Çıkan jet ivmelendikçe büyük oranda çözücü buharlaşır ve toplama alanı yüzeyinde dokusuz yüzey formunda polimerik lifler oluşur.

Bu yöntem hemen hemen bütün çözünebilir veya eriyebilir sentetik ve doğal polimerlere, polimer alaşımlarına, metal ve seramiklere uygulanabilir.

Literatürde rayon, polietilen oksit, polivinil alkol, kevlar, polistren, selüloz asetat, kolajen, kitin, kitosan, poliamid 6, poliimidler gibi pek çok polimerden elektroçekim yöntemi kullanılarak nanolif üretilbildiği belirtilmiştir. Öz/kabuk lifler veya içi boş lifler gibi kompleks yapıları lifler özel elektro çekim yöntemleri ile üretilir. Elektro çekim çok sayıda parametrenin etki ettiği karışık bir yöntemdir. Prosese etki eden parametreler; çözelti parametreleri (viskozite, polimer konsantrasyonu, polimerin molekül ağırlığı, elektrik iletkenliği, elastisite, yüzey gerilimi), sistem parametreleri (uygulanan voltaj, iğne ve toplama yüzeyi arasındaki uzaklık, besleme oranı, iğne çapı)

ve çevresel parametreler (sıcaklık, nem, atmosfer basıncı) olarak üç grupta incelenir. Yöntem kompleks kimyasal yapıya sahip tamamıyla yeni malzeme üretimine imkan sağlamaktadır.

Poliyeten tereftalat (PET) ticari değeri olan; filmler, lifler plastikler gibi ürünlerde çok geniş kullanım alanına sahip yarı kristalin bir polimerdir. PET; biyostabil, doku büyümesini ve hücreler arasındaki lifli bağ dokusunun artmasını destekleyen, implantasyonlarda kullanımı olan, kan damarı dokusu mühendisliği ve uygulamalarında kullanılan; lineer aromatik biyobozunur olmayan poliesterdir.

Kimyasal ve biyolojik inertliği ve organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlüğü PET'in kullanımını sınırlayan özelliklerdir. PET için en uygun çözücü sistemleri klorlanmış fenoller, triflouroasetik asit (TFA) ve dikloroasetik asit gibi güçlü organik asitler veya bu çözücülerin diklormetan (DCM) ile karışımlarıdır. TFA/DCM sisteminin PET için uygun olduğu görülmüş ve çözünürlük için küçük miktarlarda bile başarılı olduğu gözlenmiştir.

PET'te bulunan hidroksil uç grupları ile TFA arasında kısmi esterleşme oluşabilir fakat polimer zincirinde önemli bir degradasyon beklenmemektedir.

Poliester polimerlerinin özellikleri; onları nanolif yüzeyler olarak kullanımında potansiyel aday haline getirmiştir. Yapısal ve mekanik karakterleri sayesinde özellikle destek malzemeleri olarak kullanım alanı bulmuşlardır. PET'in koruyucu giysiler, filtreler, membranlar, damar graflar ve doku çatıları olarak da kullanım alanı bulunur.

Malzemenin kullanım alanını belirlemek için öncelikle malzemenin yapısal özellikleri belirlenmelidir. Oluşan nanomalzemenin fonksiyonel performansı açısından önemli bir faktör olan poliester nanoliflerin yapısal karakteristikleri hakkında literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Buradan yola çıkarak bu çalışmada elektro çekim yöntemi ile üretilmiş poliester nanoliflerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk adımı olarak elektro çekim yöntemi ile içeriğinde ağırlıkça farklı oranlarda polietilen tereftalat (PET) içeren nanolifler üretilmiştir. Daha sonra bu liflerin yüzey, mekanik, termomekanik, termal ve iç yapı analizleri yapılmıştır. Nanoliflerin yüzey karakteristiklerini belirlemek için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numunelerin temas açılı ölçülerek nanoliflerin yüzeylerinin ıslanabilirliği hakkında bilgi edinilmiştir. Nanoyüzeylerin termomekanik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik

analizler (DMA) yapılmıştır ve yüzeylerin termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için kopma mukavemeti ve uzaması testleri, nanoyüzeylerin içyapısının incelenmesi için X ışını difraksiyonu analizleri ve Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) analizleri yapılmıştır.

Bu yüksek lisans tezinin kaynak özetleri kısmını oluşturan ikinci bölümde, nanoliflerin tanımı, nanolif üretim yöntemleri ve günümüzde nanolif üretim yöntemi olarak kullanımı oldukça yaygınlaşan elektro çekim yöntemi, düzeneği, yöntemine etki eden parametreler, nanoliflerin kullanım alanları ve bu çalışmada hammadde olarak kullanılan polietilen tereftalat polimerinin özelliklerinden bahsedilmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde kullanılan malzemeler, cihazlar ve metotlar belirtilmiştir. Tezin dördüncü bölümünde ise bu çalışmada gerçekleştirilen deneylerin sonuçları verilmiş ve bu sonuçların yorumları yapılmıştır. Tezin son bölümü olan beşinci bölümde ise elde edilen tüm sonuçlar birbirleriyle ilişkilendirilerek yorumlanmış ve gelecekte yapılması önerilen çalışmalar belirtilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Nano, Nanoteknoloji, Nanolif Tanımları

Nano Yunanca cüce anlamına gelen “nanos” sözcüğünden türemiştir. Ölçü birimi olarak nano herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Buna göre nano metrik sistemde nanometre bir metrenin milyarda biri uzunluğu ifade etmektedir.

Nanoteknoloji ise; metrenin milyarda biri ölçeğindeki malzemeler ve prosesler ile yapılan çalışmalara denilmektedir. National Science Foundation (NSF) tanımlamasına göre nanomalzemeler en az bir boyutu 100 nm’ye eşit veya 100 nm’den küçük olan malzemelerdir.

(<http://www.drexel.edu/coe/research/conferences/NATOASI2003/manuscripts/1.1%20Ko.pdf>, 2008).

Genel tanımıyla nanoteknoloji maddeyi atom boyutuna indirgeme işlemidir. Bu işlem ile maddelere yeni sentez özellikleri kazandırılır. Nano boyuta inildikçe maddelerin makro boyutlarda sahip olduğu özelliklerden daha farklı özellikler gösterdikleri görülmüştür. Örneğin normal ölçülerde kimyasal olarak hareketsiz olan altın gibi malzemeler, nano ölçülerde etkili kimyasal katalist işini görebilir.

(http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/dokumanlar/Nanoteknoloji_UNAM.pdf)

Nanoteknolojinin birçok uygulama alanından birisi de tekstildir. Nanoteknolojinin tekstilde uygulama alanları arasında nanolifler, nano kompozitler, tekstil ürünlerine su geçirmezlik, leke tutmazlık, buruşmazlık, anti mikrobiyal özellik, anti statik özellik, UV koruyuculuk, yanmazlık veya güç tutuşurluk gibi özellikler kazandıran nanoteknoloji tabanlı ürünler geliştirilmesi sayılabilir. (Üreyen 2006)

Nanolifler için çeşitli tanımlamalar olmakla beraber lif biliminde nanolifler genel olarak çapı 1 mikron altında olan ultra ince katı lifler olarak tanımlanır.

Polimerik nanolifler için en küçük boyut yaklaşık olarak 50 nm.dir. Örneğin bir poliester kristalitinin boyutu 40 nm dir. Böylece bu boyuta ulaşan yapılarda atomlar düzenli bir sırada olur ve tipik bir lif morfolojisine sahip olmaz. (Hatiboğlu 2006)

Nanolifler geniş yüzey alanı, esneklik, yüksek porozite, küçük gözenek boyutu, eksenel mukavemet gibi özellikleri çok farklı ve geniş uygulama alanları bulmasına neden olmuştur. Nanoliflerin nanokatalist, doku çatısı, koruyucu tekstiller , filtrasyon ve

optik gibi alanlarda kullanımı vardır. (Subbiah ve ark. 2005, Greiner ve ark. 2007, Özdoğan ve ark. 2006)

Nanolifler, konvansiyonel liflere göre daha farklı mekanik özellikler gösterir. (Zussman ve ark. 2006). Lif çapı küçüldükçe, malzemenin yüzey özellikleri kütle özelliklerine göre daha öne çıkar.

Son yıllarda elektro çekim lif oluşumunu etkileyen proses ve parametreler bir çok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır (Theron ve ark. 2004, Lee ve ark. 2003, Mo ve ark. 2004). Fakat literatürde nanoliflerin karakterizasyonu ile ilgili çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Karakterizasyon için çok daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

2.2. Nanolif Üretim Teknikleri

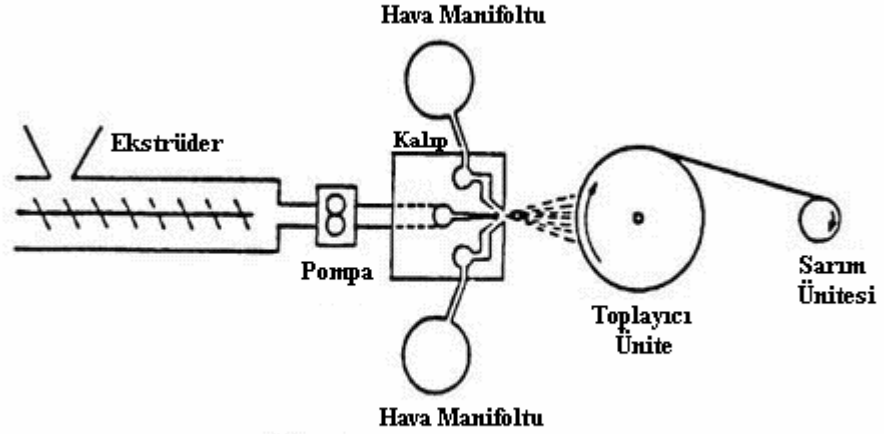
2.2.1. Meltblown (Eriyik Üfleme) Metodu ile Nanolif Üretimi

Meltblowing tekniğinde polimer eriği; yüksek hızlı laminer hava tabakalarıyla kaplı düzeden çıkartılır, genellikle polimer eriği ile aynı sıcaklıkta olan sıcak hava ile çekilir ve uygun bir toplama yüzeyi üzerine toplanarak tek bir basamakta üretilir.

Meltblowing yöntemi için en geçerli tanım; ekstrüder düzesinin ucundaki erimiş termoplastik polimerden toplama bandı üzerine ince lifli ve yüksek hızda hava üflemesiyle fikse edilen dokusuz yüzey olduğudur.

Tipik bir meltblown düzeneği; ekstrüder, ölçüm pompaları, düze tertibatı, yüzey toplama ünitesi ve sarım donanımından oluşur.

(http://www.apparesearch.com/Education/Research/Nonwoven/Images_2001_Kermit_Ducket/nonwoven_mtblfig1.jpg, 2008)



Şekil 2.1. Meltblown tekniğinin şematik gösterimi

KAYNAK:http://www.apparelsearch.com/Education/Research/Nonwoven/Images_2001_Kermit_Ducket/nonwoven_mtblfig1.jpg, 2008

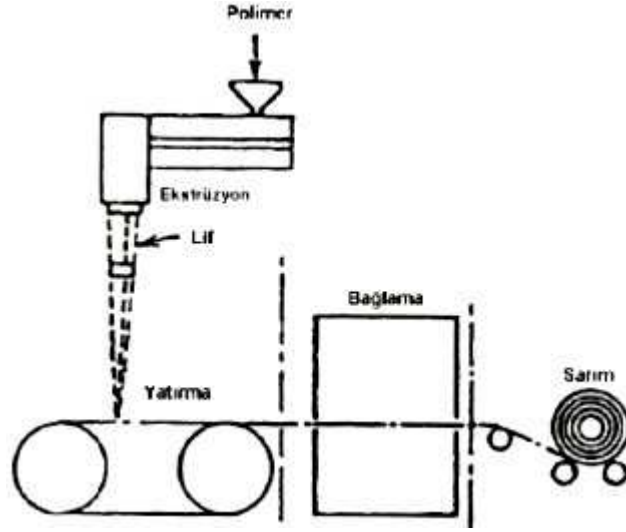
Meltblowing yöntemiyle çapları 500 mikrondan 0,1 mikrona kadar değişen lifler elde edilebilir. Literatürde meltblowing ile üretilen liflerin çap aralığı hakkında belirsizlik olsa da; çoğu incelemede 100 nm'nin altında lifler üretilebildiği söylenmektedir. Ancak uygulamada elde edilen lif çapları 1-2 mikron aralığındadır.

Lifler dokusuz bir yüzey halinde elde edilir ve yapı içinde karışık halde bulunurlar. Liflerin karışık durumda olması eriyik çekimli yapılarda yapışma ve mukavemet oluşumuna neden olur. Elde edilen bu yapılar filtrasyon uygulamaları için kullanılır. Yapı içinde karışık halde bulunan liflerden tek bir lifin çıkarılması veya tek lifin baştan sona izlenmesi zordur. Meltblown yapılar hafiftir ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Yüksek yalıtım değeri ve mükemmel filtrasyon karakteristiği gösterirler. Meltblown teknolojisi etkili filtrasyon malzemeleri ve 0,5 mikrondan büyük filtrasyon partikülleri üretmek için kullanılabilir.

Meltblown prosesi ile konvansiyonel lif çekim prosesine göre daha ince lifler üretilmesine rağmen, lif çap dağılımı genellikle geniş bir aralıktadır. (Velu ve ark. 2000)

2.2.2. Spunbond (Eğirmeli Bağlantı) Metodu ile Nanolif Üretimi

Spunbond tekniğinde erimiş polimer düzelerden çekilerek lif formuna getirilir ve soğuk hava ile soğutulur. Teknik; polimerin eritilmesi, erimiş polimerin taşınması ve filtrasyonu, filament ekstrüzyonu, filament çekimi, filamentlerin bant üzerine yığılması ile fiksaj adımlarından oluşur.



Şekil 2.2. Spunbond tekniğinin şematik gösterimi

KAYNAK: <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Spunbond%20Technology.htm>, 2008

Teknik olarak meltblown tekniği ile benzerlikler gösterir. Fakat filamentlerin inceltmesinde kullanılan havanın sıcaklığı ve hızı ile filamentlerin çekildiği ve inceltme kuvvetinin uygulandığı yerler açısından farklılık gösterirler. Meltblown tekniğinde kullanılan hava, polimerin sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıktadır ve çekim kuvveti polimer hala eriyik haldeyken düzenin ucunda uygulanır. Spunbond tekniğinde ise inceltme kuvveti uygulamak için ortam sıcaklığına yakın, daha küçük hacimde hava kullanılır ve bu kuvvet polimer soğutulduktan ve sertleştikten sonra düzeden belirli bir mesafede uygulanır. Bu yüzden meltblown tekniğine göre daha kalın lifler elde edilmektedir.

(<http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Spunbond%20Technology.htm>, 2008)

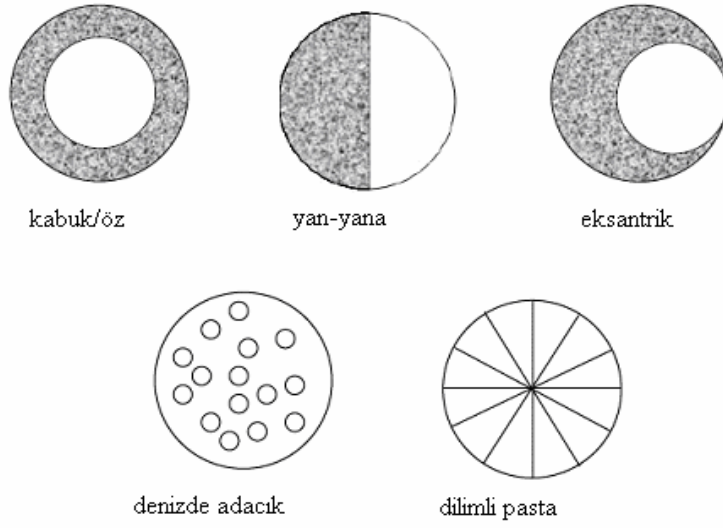
2.2.3. Bikomponent Lifler Metodu ile Nanolif Üretimi

Bikomponent lifler; aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düzeden ekstrüzyonu şeklinde tanımlanır. Bikomponent lifler genellikle lif kesit yapılarına göre yan-yana, kabuk/öz, denizde adacık, eksantrik ve dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılırlar. Denizde adacık bikomponent lifler; kesitte bir polimer ikinci bir polimerin matriksi içine yerleştirilmiş gibi görüldüğünden matriks-filament bikomponent lifler olarak da adlandırılırlar. Denizde adacık bikomponent lifler ada bölümüne göre uniform veya uniform olmayan çapa sahip olabilirler. Temel olarak bu lifler gerekli oranlarda iki polimerin (bir polimerin diğerinin eriğinde damla şeklinde durduğu) karışımı olarak çekilirler. Matriks-filament bikomponent liflerin üretiminde önemli bir nokta; düze ağzının hemen altında lifin yapay soğutmasına olan ihtiyaçtır. Birbirinden farklı çekilebilirliği sahip iki bileşen karışımının çekilebilirliği -düşük konsantrasyonlu karışımlar hariç (%20'den az)- neredeyse imkansızdır. Lifi oluşturan bileşenler biri kimyasal veya mekanik cihazlarla ayrılabilirdir.

İnce lifler elde etmek için denizde adacık metodu kullanılabilir. Bu metotta belirli sayıda bikomponent kabuk öz polimer akışları düzede tek bir akış içine kombine edilir ve tek bir lif olarak çıkarılır. Benzer bir metod birbirine düşük adhezyonu olan iki polimerin kullanımını içerir. Ekstrüzyondan sonra polimerler ayrılır ve ince lifler elde edilir.

Bu yöntemle üretilen nanolifler geniş bir çap dağılımı göstermez, çap değişimi dar bir aralıktadır.

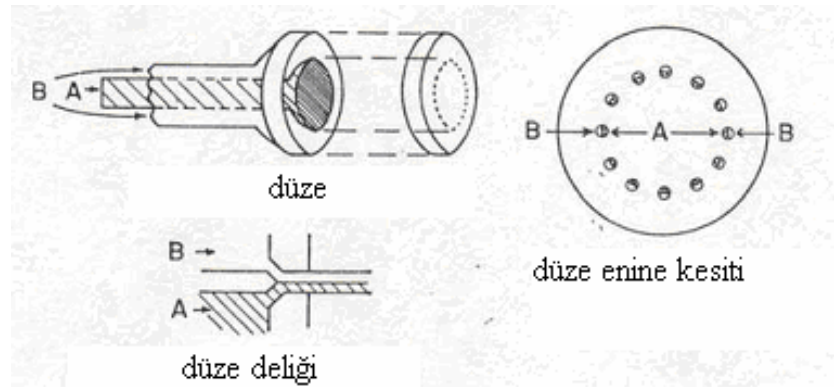
(<http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Bicomponent%20fibers.htm>, 2008)



Şekil 2.3. Bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri

KAYNAK: Hatiboğlu, Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers using Atomic force Microscopy (AFM), 2006, p.16.

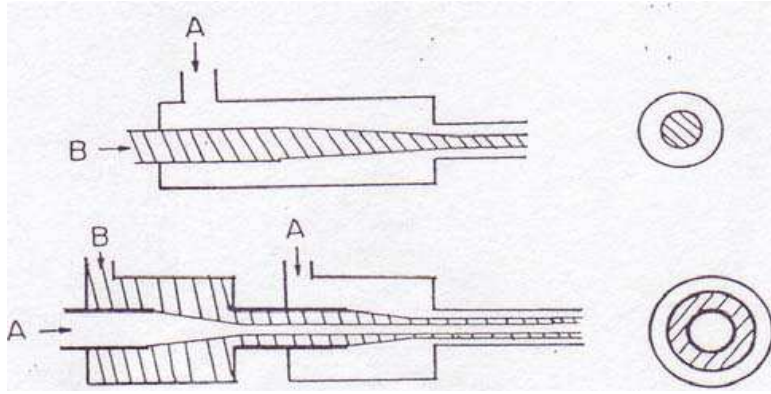
Bikomponent ekstrüzyonda, iki farklı polimer bileşenin yan yana düzenlendiği yapılar bir bıçak ağzı veya bölmeye aynı düze deliğine getirilir.



Şekil 2.4. Klasik iki yönlü bikomponent çekim (A,B: Polimer)

KAYNAK: Hatiboğlu, Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers using Atomic force Microscopy (AFM), 2006, p. 17.

Bikomponent lif üretimi için en çok kullanılan yöntemlerden biri boru metodudur. Şekilde görüldüğü gibi, bileşenlerden biri boru içinde akarken, diğer bileşen akımı kaplar. (Hatiboğlu 2006)

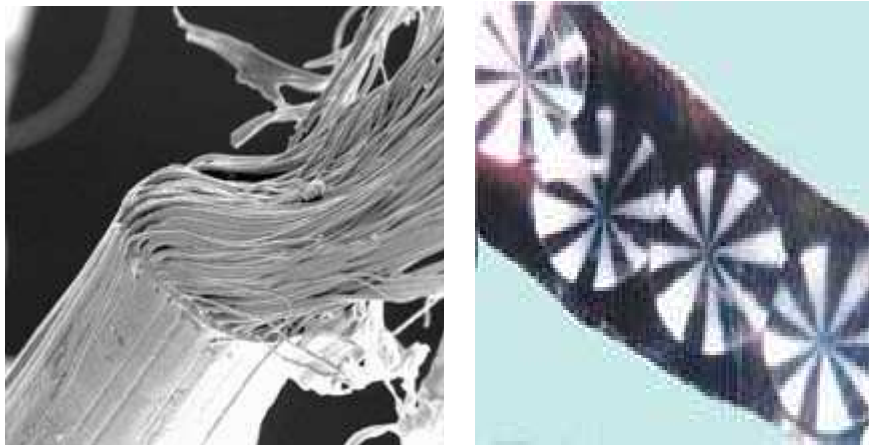


Şekil 2.5. Boru içinde boru karıştırıcılar

KAYNAK: Hatiboğlu, Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers using Atomic force Microscopy (AFM), 2006, p.17.

Bikomponent lif üretiminde Hills şirketi önemli çalışmalar yapmaktadır. Firma 600 adet “ada” lifinden oluşan bir yapı üretmiştir. Bu yapıdaki ada liflerinin her birinin çapı ise yaklaşık olarak 500 nanometredir. Aynı firmanın ürettiği dilimli pasta bikomponent lifler de şekilde görülmektedir. (Şekil 2.6)

(<http://hillsinc.net/Polymeric.shtml>, 2008)



Şekil 2.6. Bikomponent liflerin görüntüleri

KAYNAK: <http://hillsinc.net/Polymeric.shtml>, 2008

2.2.4. Fibrilasyon Metodu ile Nanolif Üretimi

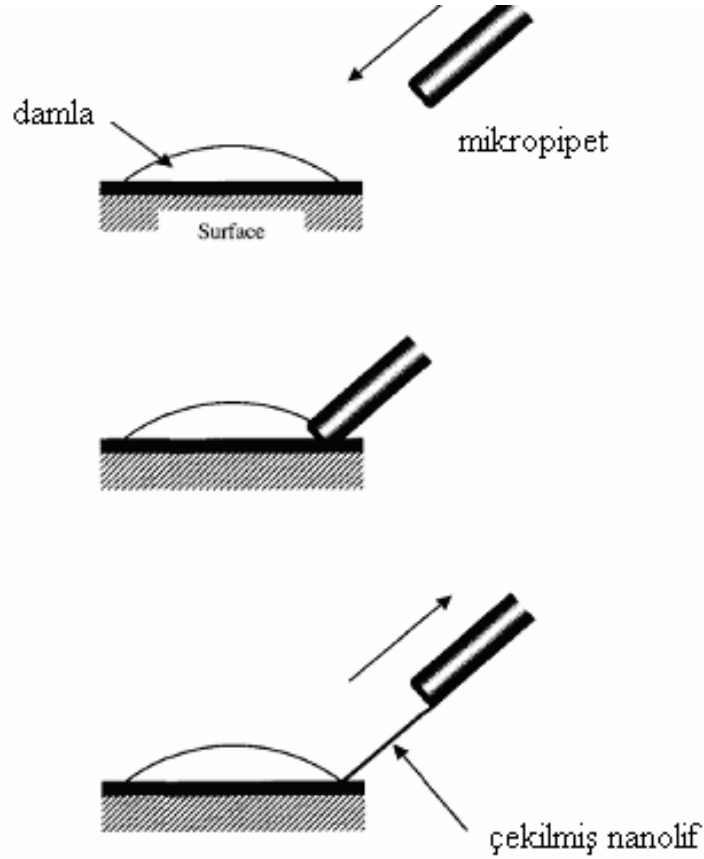
Fibrilasyon, elyaftaki dış tabakanın liften sıyrılması, soyulması şeklinde ifade edilebilir. Fibrilasyon tek bir ıslak lifin mekanik gerilme vasıtasıyla tipik olarak çapı 1 ile 4 mikrondan daha az olan mikro liflere uzunlamasına bölünmesidir. Tüm selülozik liflerin fibrilasyon özelliği vardır ama fibrilasyon dereceleri farklıdır.

(http://bolum.tekstilder.org/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=21&Itemid=41)

2.2.5. Çekim (Drawing) Metodu ile Nanolif Üretimi

Çekim prosesi moleküler seviyede kuru çekim olarak düşünülebilir. Lif çekimi sırasında malzemenin güçlü deformasyonlara dayanabilmesi için viskoelastik özellik göstermesi gerekir. Çekim sırasında oluşan gerilimleri destekleyebilmek için de yeterince kohezif olması gerekir.

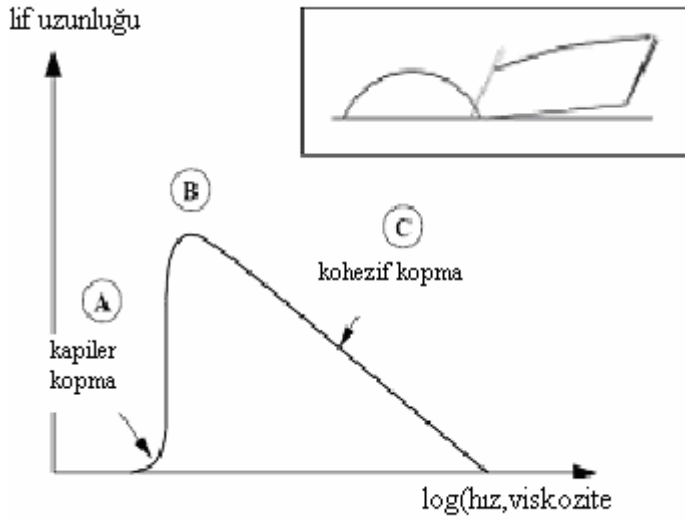
Çekim prosesinde; polimer uygun bir çözücü ile çözülür. Bir yüzey üzerinde çözücüden damla oluşturulur. Daha sonra keskin uçlu bir mil (taramalı tünel mikroskobu nanomili gibi) damla ile temas ettirilir. Mil hızla çekilir. Bu esnada çözücü yüksek yüzey alanı/hacim oranından dolayı hızla buharlaşır ve geriye katılmış lif kalır. Burada damlaların önceden yerleştirilmesi bu tekniğin sürdürülebilme yeteneğini özellikle üç boyutlu konfigürasyonlarda önemli şekilde etkiler. Ayrıca, çözücü buharlaşmasından dolayı damlanın viskozitesi zamanla sürekli artar. Bu yüzden lif çekimi için kısıtlı süre vardır. Polimer çözeltisinin hacmindeki sürekli azalma, lif çekim çapını etkiler ve lifin sürekli çekimini sınırlar. (Nain 2006)



Şekil 2.7. Çekim yöntemi ile nanolif eldesi

KAYNAK: Ramakrishna ve ark, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, 2005, p.10

T. Ondarçuhu ve C. Joachim'in yaptığı çalışmada; mikropipet sıvının içinden geri çekilmiş ve yaklaşık olarak $1 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ hızla hareket ettirilmiştir. Sonuçta bir adet nanolif çekilmiştir. Çekilen lif mikropipetin sonu ile değdirilerek yüzey üzerine yerleştirilmiştir. Her damla üzerinde nanoliflerin çekimi tekrar edilmiştir. Çalışma, damlanın ucundaki çözeltinin viskozitesinin buharlaşma ile arttığını göstermiştir. Şekil 2.8'deki eğride A kısmı buharlaşmanın başlangıcına denk gelmektedir. Bu kısım düşük viskozitelere önemlidir, yüzey gerilimi ile ilişkilidir ve Rayleigh kararsızlığı ile uyum gösterir. Rayleigh kararsızlığı yüzünden çekilen lif kırılır. Eğride B ile gösterilen kısım ise buharlaşmanın ikinci aşamasına denk gelmektedir. Bu kısımda nanolifler başarılı bir şekilde çekilir. Eğrinin C kısmı elastik malzemeleri ifade eder. Bu aşamada ise çözelti damlanın ucunda yoğunlaşmıştır ve kohezif davranıştan ötürü kırılır.



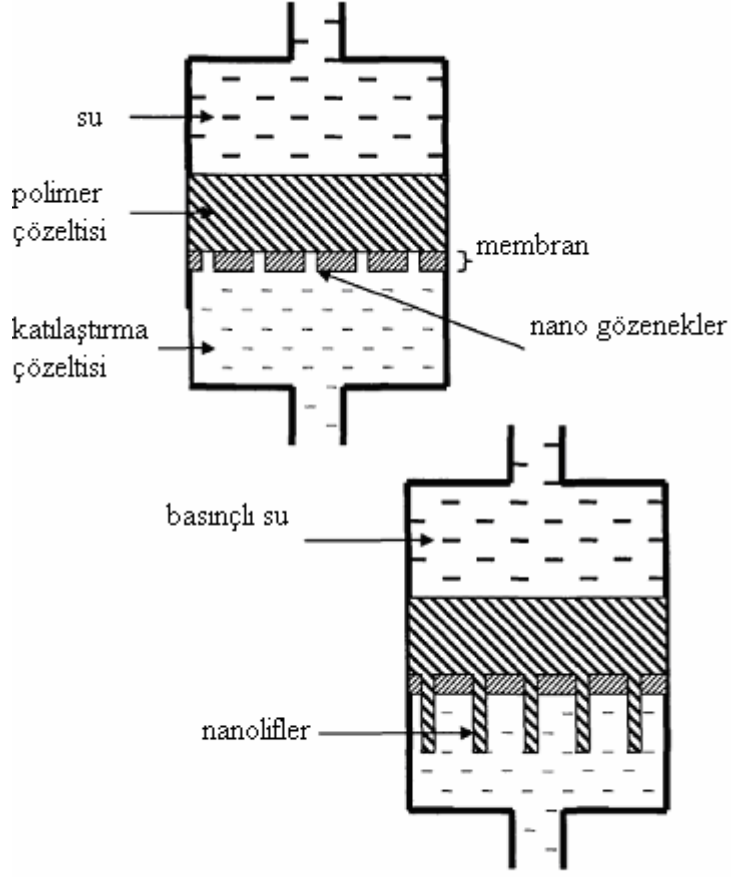
Şekil 2.8. Çekilen nanolifin çekme hızı ve malzeme viskozitesinin fonksiyonu olarak uzunluğu

KAYNAK: Ondarçuhu ve ark, Drawing a Single Nanofibre Over Hundreds of Microns, 1998, 216

2.2.6. Şablon Sentez (Template Synthesis) Metodu ile Nanolif Üretimi

Şablon sentez istenilen malzeme veya yapıyı elde etmek için şablon kullanımını ifade eder. DNA replikasyonu şablon bazlı sentez olarak düşünülebilir. Feng ve grubu 2002 yılında yaptığı çalışmada; üzerinde nano ölçekli çapta gözenekler bulunan metal oksit membranı nanolif üretimi için şablon olarak kullanılmıştır. Her bir gözenek; içinde istenilen malzemenin nano yapısının elektrokimyasal veya kimyasal olarak sentezlendiği bir beher olarak düşünülebilir.

Polimer çözeltisi, su basıncı ile gözenekli membrandan ekstrüze olur ve katılaştırma çözeltisi ile etkileşime girer. Oluşan liflerin çapları kullanılan şablonun gözenek boyutları ile belirlenir. Proses basit bir procestir ve standart laboratuvar donanımı gerektirir. Farklı çaplardaki nanolifler farklı çapta gözenekleri olan şablonlar ile üretilebilir. Fakat laboratuvar ölçekli olan bu proses sadece belirli polimerlerden nanolif üretimine uygundur. (Ramakrishna ve ark. 2005)

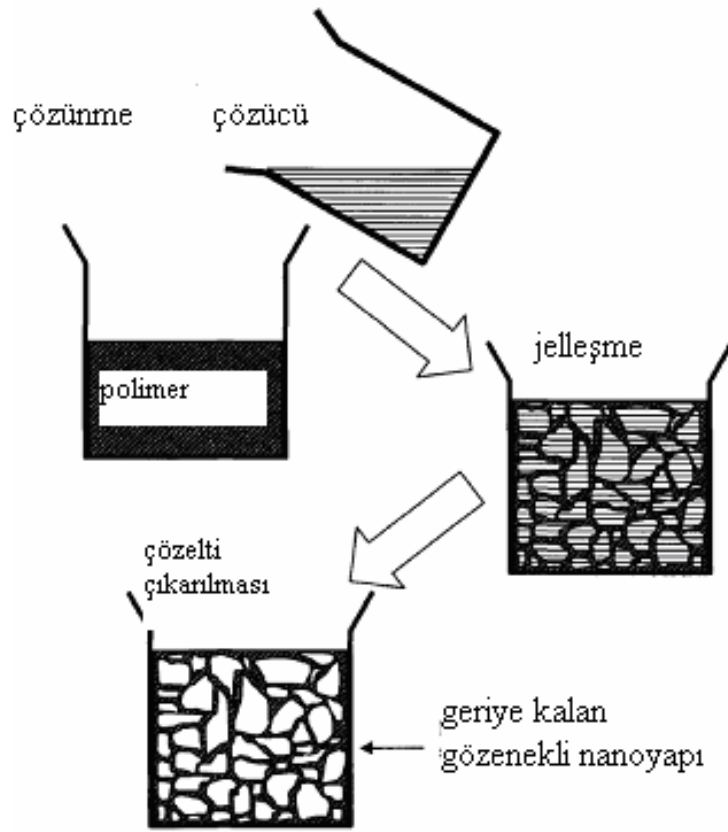


Şekil 2.9. Şablon sentez ile nanolif eldesi

KAYNAK: Ramakrishna ve ark, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, 2005, p.12

2.2.7. Faz Ayrımı (Phase Separation) Metodu ile Nanolif Üretimi

Faz ayrımı gözenekli polimer membranları elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde polimer jelleşme adımından geçmeden önce bir çözücü ile karıştırılır. Bu prosesdeki ana mekanizma fiziksel uyumsuzluktan dolayı fazların ayrımıdır. Daha sonra bu fazlardan biri (çözücü) çıkartılır ve geriye tek bir faz kalır. Yapılan araştırmalara göre proses; polimer çözünmesi, jelleşme, çözücü ekstrüzyonu, donma ve yüksek vakumda donarak kuruma adımlarından oluşur. (Ramakrishna ve ark. 2005)



Şekil 2.10. Faz ayrımı ile nanolif eldesi

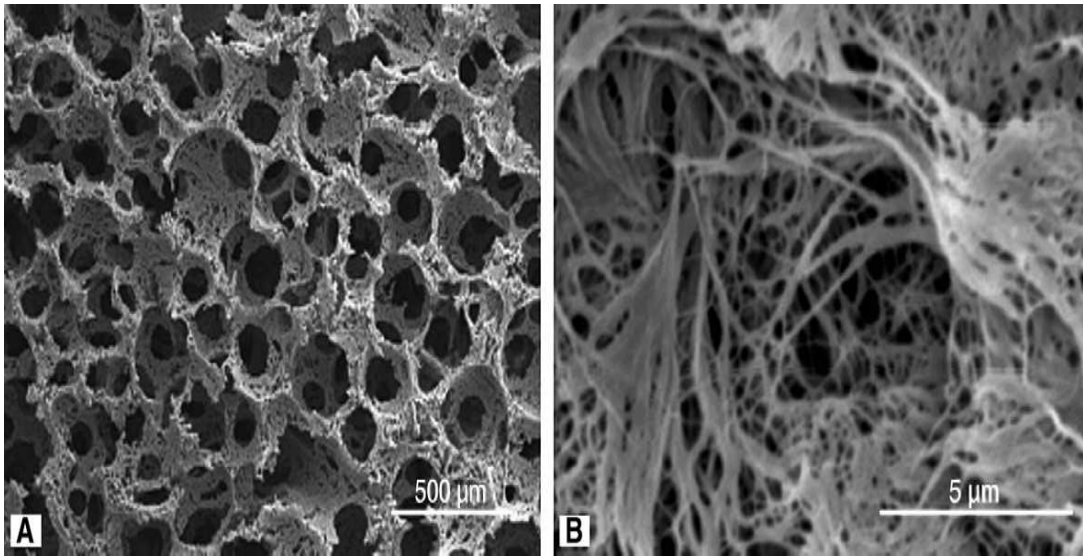
KAYNAK: Ramakrishna ve ark, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, 2005, p.14

Bu tekniğin nanofibrilsel üç boyutlu skafoldlar (doku çatısı) olarak kullanımına Ma ve Zhang öncülük etmişlerdir.

Bu skafoldlar çok çeşitli biyobozunur alifatik poliesterlerden üretilebilir ve çapları 50-500 nm arasında değişen liflerden oluşabilir. Faz ayrımı çözeltinin polimerce zengin bileşen ile polimerce fakir/çözücü olarak zengin bileşenin termodinamik olarak ayrılmasıdır. Polimer çözücünde çözünür ve termal yolla veya jel oluşturmak için polimer çözeltisine çözünmeyen madde eklenerek faz ayrımı gerçekleştirilir. Daha sonra jelden çözücüyü çıkarmak için su kullanılır. Jel polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altına soğutulur ve nanofibrilsel skafold üretmek için yüksek vakum altında dondurularak kurutulur.

Faz ayırma prosesi sırasında çeşitli porojenler (şeker, inorganik tuz, parafin küreleri) ekleyerek makrogözenekli yapı kontrol edilebilir (Şekil 2.11). Bu durum; araştırmacılara konsantrasyon, boyut ve kullanılan porojenlerin geometrisini değiştirerek büyük ölçüde gözenek boyutlarının ve birbirine bağlanmanın kontrolünü sağlar.

Faz ayrımı çok özel donanımlar gerektirmeyen basit bir tekniktir. Ayrıca grup yoğunluğunu ve skafold mekanik özelliklerini ve polimer/porojen konsantrasyonları değiştirilerek yapıyı elde etmek kolaydır. Fakat bu metot sadece birkaç polimerle sınırlıdır. Ayrıca laboratuvar ölçekli bir prosestir. (Barnes ve ark. 2007)



Şekil 2.11. PLLA/dioksan/piridin çözeltiden faz ayrımı ile elde edilmiş nanofibrilsel PLLA matrisin ve 40 dakika ısı ile muamele edilmiş parafin kürelerin SEM görüntüleri. a)orijinal boyutun x50 büyütülmesi, b) orijinal boyutun x8000 büyütülmesi

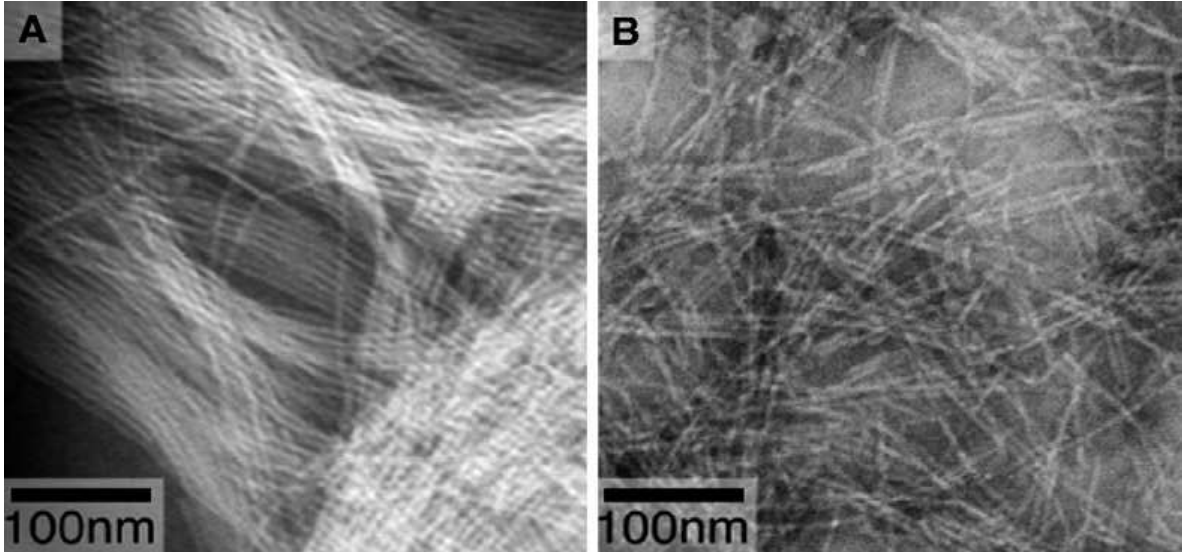
KAYNAK: Barnes ve ark, Designing The Next Generation of Tissue Engineering Scaffolds, 2007, p. 1416

2.2.8. Kendiliğinden Montaj (Self-Assembly) Metodu ile Nanolif Üretimi

Kendiliğinden montaj; bağımsız bileşenlerin, spontone olarak düzenli ve stabil hale gelmesidir. Prosesin esası küçük moleküllerin bir araya gelip, nano ölçekli lifleri oluşturmasına dayanır. (Ramakrishna ve ark. 2005)

Birçok önemli biyolojik bileşenin oluşumu herhangi bir dış etki olmadan, kendiliğinden gerçekleşmektedir. Fakat kendiliğinden montaj karışık, birkaç polimer konfigürasyonu ile sınırlı bir laboratuvar prosesidir.

Kendiliğinden montaj metodu ile nano liflerin üretiminde en çok çalışılan malzeme peptid-amfifildir (PA). Hartgerinc ve arkadaşlarının kemik dokusu üzerine yaptığı çalışma, PA'ların en iyi performansı birçok kritik yapısal özelliği içerecek şekilde üretildiği zaman verdiğini göstermiştir. Bu teknikle genellikle 5-8 nm çapında ve 1 µm uzunluğunda lifler elde edilir. Proses laboratuvar ölçeklidir ve sadece belirli polimerler nanoliflere dönüştürülebilmektedir. (Barnes ve ark. 2007)



Şekil 2.12. Kendiliğinden montaj metodu oluşturulmuş nanoliflerin TEM görüntüleri.

KAYNAK: Barnes ve ark, Designing The Next Generation of Tissue Engineering Scaffolds, 2007, p.1417

2.3. Elektro çekim (Elektrospinning) Metodu ile Nanolif Üretimi

2.3.1. Elektro Çekim Prosesinin Tarihçesi

Elektrostatik kuvvetler altında suyun davranışının gözlemlenmesi 1700lerde Gray tarafından yapılmıştı. 1800lerin sonunda Larmor elektrik yükü etkisi altında dielektrik sıvının uyarılmasını açıklamak için elektrodinamikleri kullanmıştır. Bu olay lif üretimi için elektro çekimin 1900lerin başında Cooley ve Morton tarafından icat

edilmesine neden olmuştur. Elektro çekim üzerine yapılan ilk araştırmalar düzenekler üzerine olmuştur. İlk kullanılan düzeneklerden biri olan Cooley'in patent aldığı sistemde polimer jetini toplama yüzeyi üzerinde toplamak için yardımcı elektrotlar kullanılmıştı. (Teo ve ark. 2006)

Uygulanabilir lif çekme tekniği olarak elektro çekim tekniğinin başlangıcı 1930ların başına dayanır. 1934 yılında Formhals elektrik yükler kullanarak suni filament üretimi için proses ve düzeneğin ilk patentini almıştır. Elektriksel alan kullanılarak suni ipliklerin üretimi çok uzun zamandır denenmesine rağmen, daha önceki çekim metotlarındaki çözelti uzaklaşması ve liflerin toplanması gibi zorluklar yüzünden önem kazanmamıştır. Formhals'ın çekim prosesinde iplikleri gerilmiş durumda toplamak için kullandığı hareketli toplama yüzeyi, konvansiyonel çekimdeki çekim davuluna benzer. Formhals'ın düzeneği iplikleri toplayıcı yüzey üzerinde paralel serilmiş olarak toplayabiliyordu. İlk patentinde Formhals, çözücü olarak aseton kullanarak selüloz asetat liflerini elde etmiştir.

Formhals tarafından yapılan ilk çekim metodunun, polimer çekildikten sonra düze ve toplama yüzeyi arasındaki kısa mesafeden ötürü çözücünün uzaklaşmaması gibi bazı teknik dezavantajları vardı. Bu durum düzgün olmayan yüzey yapısı oluşmasına neden oluyordu. Formhals bir sonraki patentinde bu engelleri aşmak için düzenlemeler yapmıştır. Düzenlenen yeni proseste; besleme düzesi ile lif toplama yüzeyi arasındaki uzaklık, elektro çekim liflere daha fazla kuruma süresi verecek şekilde değiştirilmiştir.

1940 yılında Formhals hareketli toplama yüzeyi üzerinde kompozit lif yüzeyleri oluşturmak için başka bir metodun patentini almıştır.

1960larda jet oluşum prosesinde temel çalışmalar Taylor tarafından başlatılmıştır. Taylor elektriksel alan uygulandığında iğne ucunda oluşan polimer damlasının şeklini incelemiştir. Düze ucunda oluşturulan damlanın önce yarı küresel bir yüzeye sahip olduğunu, artan elektriksel kuvvet ile birlikte damlanın konik bir şekil aldığını ve daha sonra jetlerin bu koninin tepesinden çıktığını gözlemlemiştir. Jetin bu konik şekli diğer araştırmacılar tarafından "Taylor konisi" olarak adlandırılmıştır. Farklı viskozite akışkanların da detaylı incelenmesi ile Taylor; polimerin yüzey gerilimini elektrostatik kuvvetlerle dengelemek için $49,3^\circ$ bir açının gerekli olduğunu bulmuştur.

Daha sonraki yıllarda bilim adamları liflerin morfolojik özelliklerini incelemeye başlamışlardır. Araştırmacılar liflerin yapısal karakterizasyonu ve yapısal özellikleri ile

proses parametreleri arasındaki ilişkiyi anlamaya çalışmışlardır. Geniş-açı- X ışını difraksiyonu (WAXD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazları nanolifleri karakterize etmek için kullanılmıştır. 1971de Baumgarten çapları 500'den 1100 nm'ye kadar değişen akrilik mikroliflerin elektro çekim yöntemi ile çekilebildiğini bildirmiştir. Baumgarten poliakrilonitril/dimetilformamid (PAN/DMF)' in çekilebilme limitlerini araştırmış ve çözeltinin viskozitesinin lif çapı üzerinde büyük etkisi olduğunu göstermiştir. Elektriksel alan içinde jet çapında başlangıçta bir artış olduğunu, daha sonra jet çapının azalıp bir minimum değere ulaştığını ve daha sonra artan elektrik alanla birlikte çapta tekrar genişleme olduğunu göstermiştir.

Lorrando ve Mandley eriyikten çekim polietilen ve polipropilen lifleri üretmiştir. Üretilen liflerin çözücünden üretilenlere göre daha geniş çaplı olduğu görülmüştür. Lif çapı ve eriyik sıcaklığı arasındaki ilişkiyi incelemişler ve artan eriyik sıcaklığı ile lif çapının azaldığını göstermişlerdir. Bulgulara göre, uygulanan voltaj iki katına çıktığında lif çapı %50 azalmıştır. Böylece uygulanan voltajın lif karakteristiğindeki önemini göstermişlerdir.

1987de Hayati ve ekibi elektriksel alan etkilerin deneysel koşulları ve lif stabilitesi üzerindeki etkilerini çalışmıştır. Elektro çekim sırasında çözelti iletkenliğinin çözeltinin elektrostatik dağılmasında önemli rol oynadığı sonucuna varmışlardır. Sonuçlar yüksek iletkenlikli akışkanların, artan voltaj ile farklı yönlerde saçılan çok küçük derecede stabil olmayan akıntılar oluşturduğunu göstermiştir. Daha stabil jetler yarı iletken ve yalıtkan sıvılardan elde edilmiştir.

Bilim adamları, elektro çekim tekniği ile üretime bir süre ara verdikten sonra; yüksek etkinlikli filtrasyon, koruyucu giysiler gibi nanoliflerin farklı alanlarda uygulamalarının ortaya çıkmasından sonra bu konuda yapılan araştırmalara önem vermişlerdir.

Nanolifler üzerine araştırmalar Doshi ve Reneker'in çalışmaları ile hız kazanmıştır. Doshi ve Reneker farklı çözelti konsantrasyonları ve uygulanan farklı elektriksel potansiyel ile üretilen polietilenoksit (PEO) nanoliflerin karakteristiklerini incelemiştir. Jet çaplarını koninin tepesinden olan uzaklığın fonksiyonu olarak ölçmüş ve uzaklık arttıkça jet çapının azaldığı gözlemlemiştir. Viskozitesi 800 centipoise

(cP)'den az olan çözeltilerin stabil jet oluşturmak için fazla seyreltik ve viskozitesi 4000 cP'den fazla olanların lif oluşturmak için yoğun olduğu sonucuna varmışlardır.

Jaeger PEO/su elektro çekim liflerin ekstrüzyon prosesi sırasında incelmelerini incelemiş ve düzeden 1 cm uzaklıkta çıkan jetin çapının 19 μm 'ye, 2 cm uzaklıkta 11 μm 'ye ve 3,5 cm sonra 9 μm 'ye düştüğünü gözlemlemiştir. Deney sonuçları, iletkenlikleri 1000-1500 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ aralığında olan çözeltilerin uygulanan elektrik akımının 1-3 μA aralığında olmasından dolayı jeti ısıttığını göstermiştir.

Deitzel; uygulanan gerilimdeki artışın jetin çıktığı yüzeyin şeklini değiştirdiğini ve şekil değişikliğinin boncuk hatalarında artışla ilişkili olduğunu göstermiştir. Liflerin yapı içindeki yerleşimini polimer jetleri üzerinde benzer polaritede ek elektriksel alan sağlayan çok alanlı elektro çekim aleti kullanarak kontrol etmeye çalışmışlardır.

Warner ve Moses; elektro çekim prosesinin anlaşılmasında çok önemli olan deneysel parametreler ve jet kararsızlıkları üzerinde önemli çalışmalar yapmışlardır.

Shin; deneysel parametreleri yeteri kadar kontrol edebilen, prosesin elektrodinamiklerini ölçmek için yeni bir cihaz tasarlamıştır.

Spivak ve Dzenis; Ostwald- de Waele güç kanununun elektro çekim prosesine uygulanabileceğini göstermiştir. (Subbiah 2005)

Çok sayıda polimer çözeltilerden veya eriyikten çekilerek elektro çekim yöntemi ile üretilmiştir. Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de şimdiye kadar bu yöntem ile üretilen bazı polimerler hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Günümüze kadar elektro çekim yöntemi ile çözüldüden üretilen polimerlerden bazıları

Polimer	Çözelti
Selüloz asetat	Aseton
Polistren	Tetrahidrofuran (THF)
Polivinil klorid	THF, Dimetil formamid (DMF)
Polivinil klorid	THF, DMF
Polivinil alkol	Su
Rayon	Kostik soda
Polietilenoksit	Su
Kevlar	Sülfirik asit
Poliester	Diklor metan: trifluoroasetik asit
DNA	Su:etanol
Poliakrilonitril	DMF
Polilaktikasit	Kloroform
Poliglikolik asit(PGA)	HFP(heksafloropropanol)
Kitin	Heksafloroisopropil alkol
Kitosan	Formik asit
Polyanilin/PEO karışımı	Kloroform
Poli-L-lactid (PLLA), Polikarbonat(PC), Polivinilcarbazol	Diklorometan
Polibenzimidazol (PBI)	N,N-Dimetil Asetamid (DMAc)

KAYNAKLAR: Subbiah ve ark., Electrospinning of Nanofibers, 2005, 562
A.Greiner ve ark., Electrospinning: A Fascinating Method For The Preparation of Ultrathin Fibers, 2007, p.5678

Çizelge 2.2. Günümüze kadar elektro çekim yöntemi ile eriyikten üretilen polimerlerden bazıları

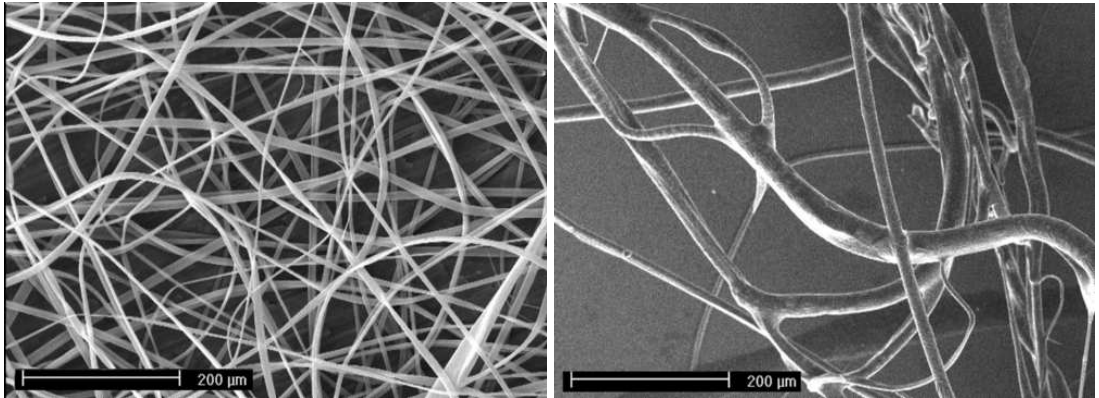
Polimer	İşlem sıcaklığı (°C)
Polietilen	200-220
Polipropilen	220-240
Naylon 12, PA 12	220
Polietilen tereftalat	270
Polietilen naftalat	290
PET/PEN karşımı	290

KAYNAKLAR: Ramakrishna ve ark., An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, 2005, p.10-15

A.Greiner ve ark., Electrospinning: A Fascinating Method For The Preparation of Ultrathin Fibers, 2007, p.5682

2.3.2. Elektro Çekim Yöntemi

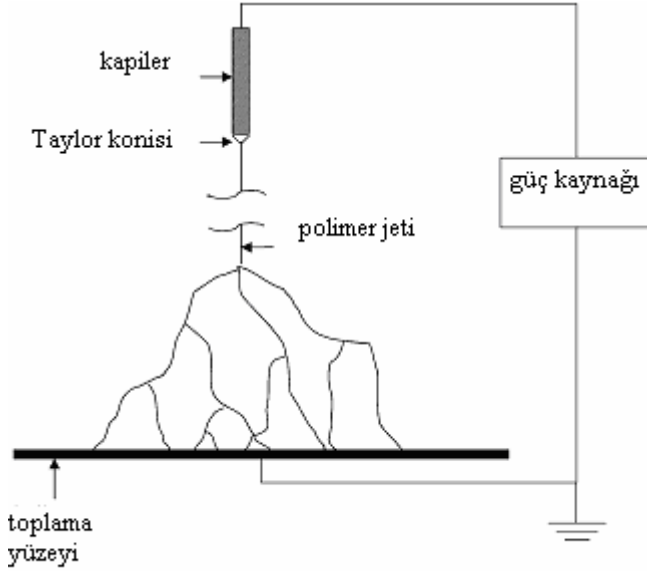
Elektro çekim yöntemi çapları birkaç mikrondan çapları 100 nm 'nin altına kadar değişen aralıkta liflerden oluşan polimerik yüzeyler üretmek için yeni ve etkili bir metottur. Elektro çekim yönteminde, yüksek voltaj elektriksel alan kullanılarak çözelti veya eriyik haldeki polimerik akışkandan katı lifler oluşturulur. (Zussman ve ark. 2003)



Şekil 2.13. Elektro çekim yöntemiyle üretilmiş hidroksiapatit liflerinin SEM görüntüsü

KAYNAK: WU ve ark., Preparation of Hydroxyapatite Fibers by Electrospinning Technique, 2004, p.1989

Elektro çekim düzeneği 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler; yüksek voltaj güç kaynağı, polimer çözeltisi veya eriyiğinin içinde bulunduğu tüpe (kapiler tüp, şırınga) ve topraklanmış toplama yüzeydir. Elektro çekim yöntemi polimer akışkanın içinde bulunduğu kapiler tüp veya şırıngaya bir elektrot yardımı ile yüksek voltaj uygulanarak gerçekleştirilir. Elektriksel olarak yüklenen polimer, düzeden çıkmakta elektrostatik kuvvetler altında liflere bölünerek toplayıcı yüzey üzerinde ultra ince katı lifler olarak toplanmaktadır. Şekil 2.14'te düzeneğin taslak görüntüsü gösterilmektedir. (Frenot 2003)



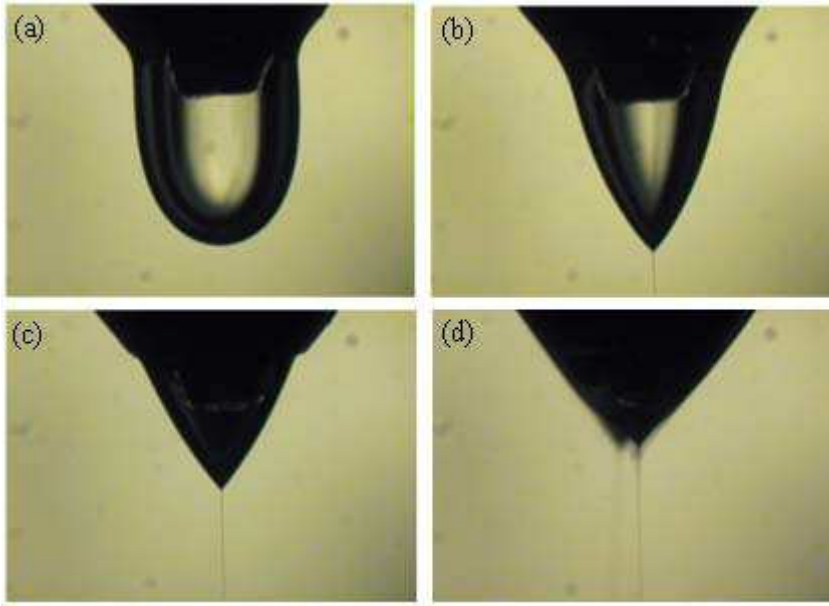
Şekil 2.14. Elektro çekim düzeneğinin şematik gösterimi

KAYNAK: Frenot ve ark., Polymer Nanofibers Assembled By Electrospinning, 2003, p. 65

Polimer çözeltisi; kapiler tüpün içinde kendi yüzey gerilimi ile tutulmaktadır. Elektriksel alan kendi yüzey gerilimi ile tutulan polimer çözeltisine uygulanır. Bu durum sıvı yüzeyinde yük oluşturur. Aynı yüklerin birbirini itmesi, yüzey gerilimine ters bir kuvvete neden olur. Elektriksel alanın yoğunluğu arttırıldıkça, kapiler tüpün ucunda polimer çözeltisi damlasının yarı küresel yüzeyi 'Taylor Konisi' olarak bilinen konik şekli alır. Şekil 2.15'a ve Şekil 2.15b'de Taylor Konisi ve daha sonra Taylor konisinden polimer jetinin çıkışı görülmektedir. Artan elektriksel alan ile birlikte, itici

elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini aştığı kritik değere ulaşılır ve polimer jeti Taylor konisinin ucundan çıkar. Çıkan polimer jeti çözücünün uzaklaştığı, bir kamçılama kararsızlığına girer. Şekil 2.15c'de stabil bir polimer çıkışı gözlenmektedir. Şekil 2.15d'de ise stabil olmayan polimer çıkışı gösterilmektedir. Çözücü uzaklaşırken geriye yüklü polimerik lif bırakır. Bu lif topraklanmış toplayıcıya ulaşmadan önce elektrostatik kuvvetler altında çapında bir incelmeye uğruşur ve gerdirilir. Toplayıcı yüzeyinde oluşan lifler nanometre seviyesinde çaplara sahiptirler.

(Mei ve ark. 2008, Rutledge ve ark. 2007)



Şekil 2.15. Düze ucunda polimer jeti oluşumu ve çıkışı.(a)Yarı küresel polimer yüzey şekli,

(b) Taylor konisi oluşumu, (c) Stabil polimer çıkışı, (d) Stabil olmayan polimer çıkışı

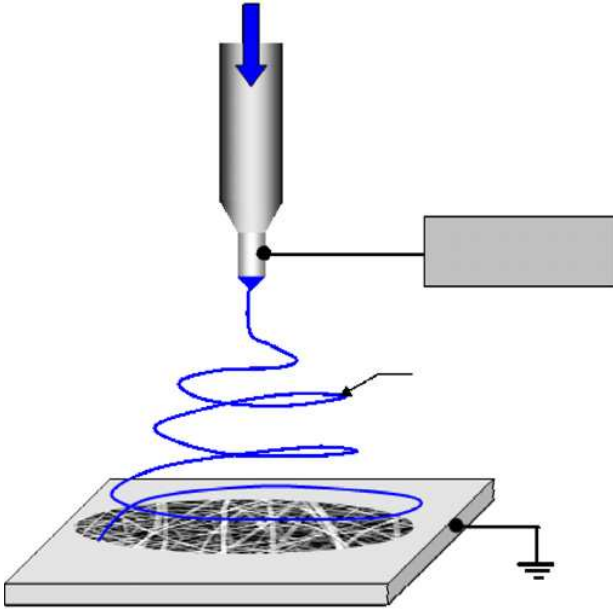
KAYNAK: Mei ve ark, 2008. Operational Modes of Dual-capillary Electro spraying and the Formation of the Stable Compound Cone-jet Mod, 2008, p.225

2.3.3. Prosesin Temelleri

Elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin oluşumu viskoelastik polimerin tek eksenli gerdirilmesi üzerine dayanır. Çeşitli nanolif formları oluşumuna olanak sağlayan prosesi anlamak için elektro çekimin prensipleri ve prosesi etkileyen farklı parametreler tartışılmalıdır. Kuru çekim ve eriyik çekim gibi konvansiyonel lif çekim

tekniklerinden farklı olarak; elektro çekimde polimer katılırken polimeri germek için elektrostatik kuvvetler kullanılır. Konvansiyonel lif çekim yöntemlerine benzer şekilde lif oluşumu için polimerin çekimi elektro çekim jetini beslemek için yeterli çözelti olduğu sürece devam edecektir. Böylece elektro çekim jeti bölünmediği sürece lifin oluşumu sürekli olacaktır.

Şekil 2.16’da olduğu gibi tipik bir elektro çekim düzeneğinde ilk önce çözelti düzeye beslenir. Çözeltiye yüksek voltaj uygulanır ve kritik voltaj değerinde –genellikle 5kV’un üzerinde- yüklenmiş çözelti içindeki itici kuvvet çözeltinin yüzey gerilim değerini geçer ve düzenin ucundan bir jet çıkar. Jet düzenin ucunda stabildir. Fakat jet ilerledikçe çözücü buharlaşır, çözelti içindeki elektrostatik kuvvetler altında jet daha fazla gerilir ve eğilme kararsızlığına girer. (Bognitzki ve ark. 2001)



Şekil 2.16. Elektroçekim düzeneği

KAYNAK: Teo ve ark, A Review on Electropinning Desing and Nanofibre Assemblies, 2006, p. 90

Genellikle, dokuz yüzey formundaki lifleri toplamak için topraklanmış hedef kullanılır. Pek çok araştırmacı oluşan liflerin çapını kontrol etmek için parametreleri incelemiştir. Ayrıntılı şekilde incelenen parametreler çözelti viskozitesi, iletkenlik, uygulanan voltaj, düze ucu ile toplama yüzeyi arasındaki mesafe ve nemdir. Örneğin

düze ucu ile toplama yüzeyi arasındaki mesafenin azaltılması birbiri ile birleşmiş liflerin oluşumuna neden olur. Çözelti konsantrasyonunun azaltılması ise elektro çekim lif çapını azaltır. (Teo ve ark. 2006)

2.3.4. Elektro Çekim Düzeneği ve Düzeneğin Bileşenleri

Elektro çekim düzeneği aslında çok basit bir düzenektir. Sistem; yüksek voltaj güç kaynağı, polimer çözeltisi veya eriyiğinin tutulduğu düze ve topraklanmış toplama yüzeyi olmak üzere üç ana parçadan oluşmaktadır. Düzeneğin yardımcı bileşenleri ise düze ve toplama yüzeyi arasındaki bileşenler ve akışkanın taşınmasını sağlayan bileşenlerdir.

İlk önce polimer uygun çözücülerle çözülerek çözelti haline veya eritilerek eriyik haline getirilmektedir. Polimer çözeltisi veya eriyiği düzeye beslenmektedir. Yüksek voltaj kaynağı polimer çözeltisi veya eriyiğini elektriksel olarak yüklemek amacıyla kullanılmaktadır.

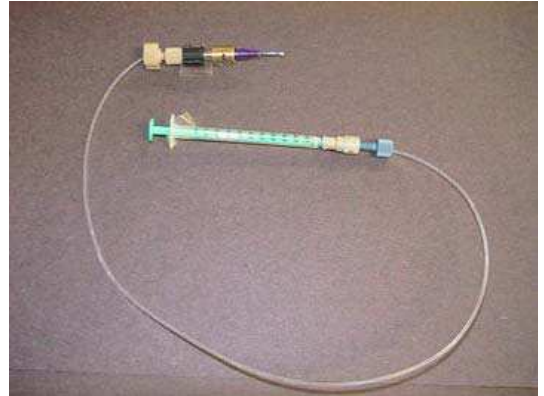
Proses sonunda oluşan elektro çekim nanolifler ise topraklanmış toplayıcı yüzey üzerine yerleşmektedir. Toplayıcı yüzeyler farklı lif formları elde etmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Çok farklı şekillerde toplama yüzeyleri bulunur. Temel olarak statik ve dinamik toplayıcılar olmak üzere iki tip toplama yüzeyi vardır. Statik ve dinamik toplama yüzeyleri de kendi içlerinde farklılıklar göstermektedir.

Düzenekte, düze ve toplama yüzeyi arasındaki bileşenler arasında adım motor regülatörü sayılır. Şekil 2.17’de İsrail Technion Üniversitesi’nde kullanılan regülatör gösterilmektedir. Bazı sistemlerde düze ile toplama yüzeyi arasındaki mesafeyi elektronik olarak ayarlayan kızaklı sistemler bulunmaktadır.



Şekil 2.17. Adım motor regülatörü

Sistemde akışkanın taşınmasını ve kontrolünü sağlayan sistemler ölçüm pompası ve düzeye polimerin beslenmesini sağlayan bağlantı kablolarıdır. Ölçüm pompası ile akışkanın düzeye kontrollü olarak beslenmesi sağlanır. Şekil 2.18’de İsrail Technion Üniversitesi’nde kullanılan ölçüm pompası ve bağlantı kabloları gösterilmektedir.



Şekil 2.18. Ölçüm pompası ve polimer beslemesini sağlayan bağlantı kabloları

2.3.5. Elektro Çekim Düzeneginde Yapılan Modifikasyonlar

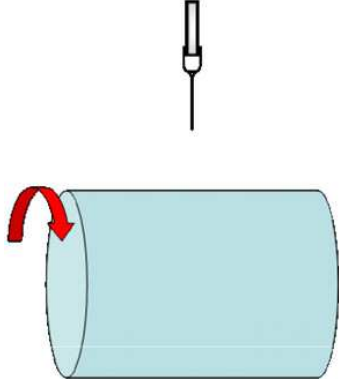
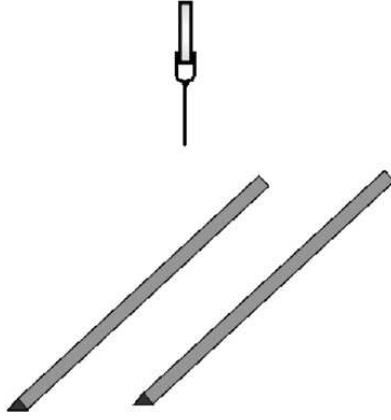
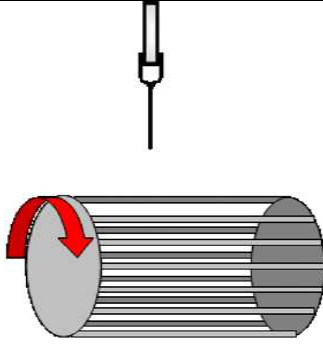
Araştırmacılar düzenek üzerinde çeşitli modifikasyonlar yaparak farklı lif formları elde etmeye çalışmışlardır. Düzenekte farklı formlarda toplayıcı yüzeyler kullanmak, düze sistemini dik veya yatay olarak yerleştirmek, düze sistemlerinde çoklu düze veya iç içe geçmiş düzeler kullanımı gibi değişiklikler yapılabilir.

Çeşitli lif formları oluşturmak için genellikle iki ana metot vardır. Bunlardan biri elektriksel alan üzerinde değişiklikler yapılarak elektro çekim jetinin kontrolüdür. Diğer

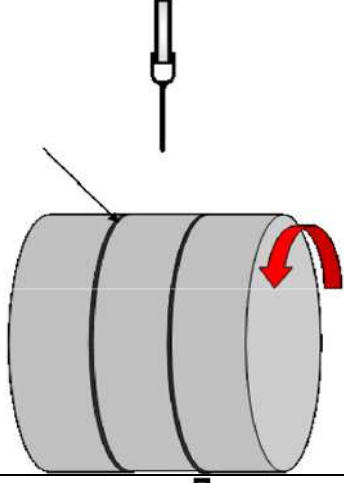
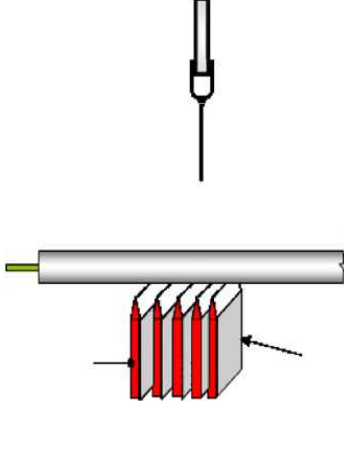
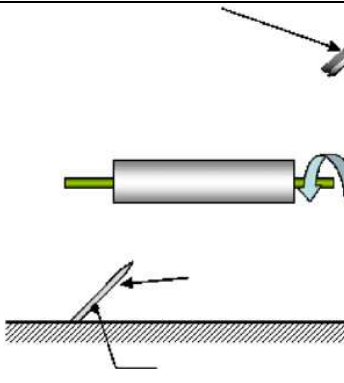
metot ise dinamik toplayıcı kullanımındır. Bununla beraber farklı statik toplayıcılar kullanılarak bazı lif formlarını elde etmek mümkündür.

Elektro çekim düzeneğinin çeşitli sınırlamalarının üstesinden gelmek için ve elektro çekim fibrilsel dokusuz yüzeyin performansını arttırmak için araştırmacılar düzenek üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapmışlardır. Çizelge 2.3'te sistem üzerinde yapılan modifikasyonlar özetlenmiştir. (Teo ve ark. 2006)

Çizelge 2.3. Çeşitli nanolif formları elde etmek için modifiye edilmiş düzenekler

Düzenek Adı	Düzenek Şekli	Avantaj/Dezavantaj
Dönen Davul Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek -geniş alanda düzenli yerleşmiş lifler üretilebilir. <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -Çok düzenli yapıların üretilmesi zordur -Dönme hızı çok yüksek olursa lif kopmaları meydana gelebilir.
Paralel Elektrotlar		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi kolay <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -kalın katmanlı yüzeyler üretmek mümkün değil -liflerin boy sınırlaması var
Dönen Telli Davul Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi kolay <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -kalın katmanlı yüzeyler üretmek mümkün değil

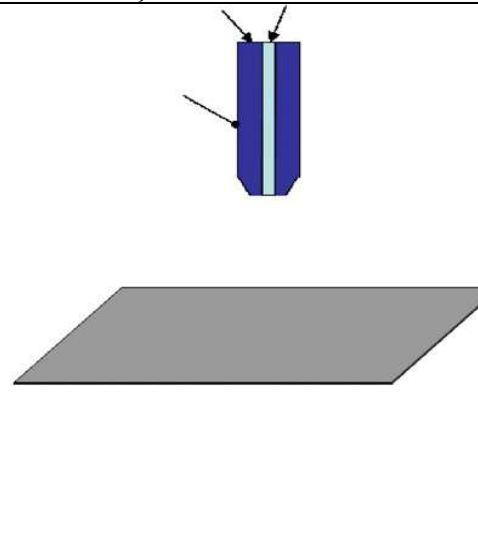
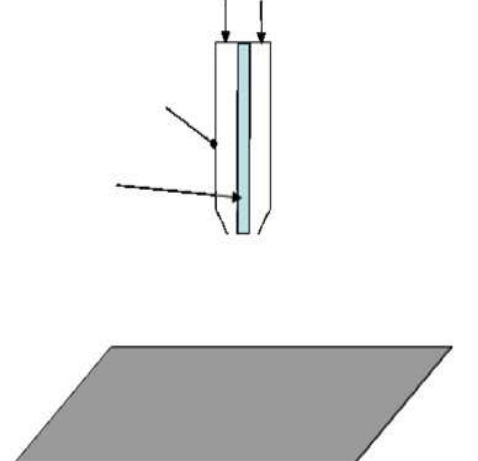
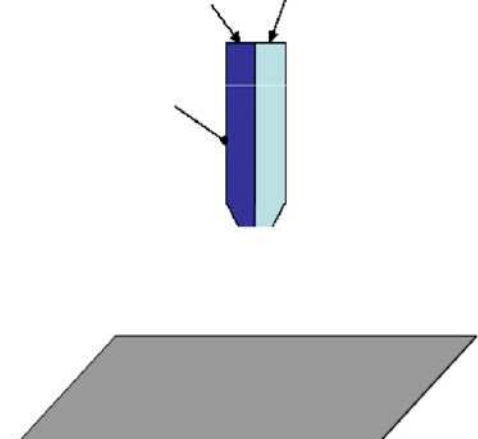
Çizelge 2.3. Çeşitli nanolif formları elde etmek için modifiye edilmiş düzenekler (devam)

Düzenek Adı	Düzenek Şekli	Avantaj/Dezavantaj
Üzerinde Tel Sarılı Dönen Davul Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi kolay -tel kalınlığı değiştirilerek liflerin düzenli yerleştiği bölge alanı ile oynanabilir. <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -lifler bütün davul toplayıcı yüzey üzerine yerleşmek yerine sadece tel üzerine yerleşirler.
Keskin Uçlu elektrotlar Üzerinde Dönen Tüp Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi kolay -kalın lif katmanları elde mümkün. - lifler bütün tüp yüzeyine yerleşebilir. <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -düzeneğin etkili olabilmesi için negatif elektrota ihtiyaç var -sadece küçük çaplı tüp kullanılabilir.
Elektro Çekim Jetinin Keskin Uçlu Elektrot ile Kontrolü		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi kolay -tüp üzerinde lif yerleşim düzeninin yönünü kontrol etmek mümkün - kalın lif katmanları elde mümkün <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -düzeneğin etkili olabilmesi için negatif elektrota ihtiyaç var -sadece küçük çaplı tüp kullanılabilir.

Çizelge 2.3. Çeşitli nanolif formları elde etmek için modifiye edilmiş düzenekler (devam)

Düzenek Adı	Düzenek Şekli	Avantaj/Dezavantaj
Disk Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek -çok düzenli yerleşmiş yapıların eldesi mümkün <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -toplayıcı üzerine daha fazla lif yerleştikçe aynı rotasyon hızında yüksek lif düzenliliğini sağlamak mümkün değil
Karşılıklı Elektrotlar Düzeni		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -basit bir düzenek <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -kalın katmanlı yüzeyler üretmek mümkün değil -lif desenlemesi istikrarlı değil -liflerin yerleştiği alan sınırlı
İçinde Mil Bulunan Dönen Davul Toplayıcı		<p>Avantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -lifler geniş alan üzerine toplanabilir. <p>Dezavantaj</p> <ul style="list-style-type: none"> -düzenek karışıktır - kalın lif katmanları elde mümkün olmayabilir

Çizelge 2.3 Çeşitli nanolif formları elde etmek için modifiye edilmiş düzenekler (devam)

Düzenek Adı	Düzenek Şekli	Avantaj/Dezavantaj
Eşeksenli Düze	 <p>The diagram shows a cross-section of a spinneret with two inlets at the top and one outlet at the bottom. The outlet is slightly offset to the right. Below it is a flat, rectangular nanofiber mat.</p>	<p>Avantaj -iki farklı malzemeden tek bir lif üretilebilir. -içi boş lifler özdeki malzeme çıkartılarak üretilebilir.</p> <p>Dezavantaj - malzemelerin karışımını azaltmak için elektrospun yapılacak olan malzemeler dikkatli seçilmelidir.</p>
Gaz Geçişli Elektro Çekim	 <p>The diagram shows a cross-section of a spinneret with two inlets at the top and one outlet at the bottom. The outlet is slightly offset to the right. Below it is a flat, rectangular nanofiber mat.</p>	<p>Avantaj -Gaz geçirilmesi düz liflerin oluşmasına yardım eder</p> <p>Dezavantaj -Geçirilen gazın hızı tam olarak kontrol edilmelidir.</p>
Bikomponent Düze	 <p>The diagram shows a cross-section of a spinneret with two inlets at the top and one outlet at the bottom. The outlet is slightly offset to the right. Below it is a flat, rectangular nanofiber mat.</p>	<p>Avantaj -iki farklı malzemeden tek bir lif üretilebilir.</p> <p>Dezavantaj - malzemelerin karışımını azaltmak için elektrospun yapılacak olan malzemeler dikkatli seçilmelidir.</p>

KAYNAK: Teo ve ark., A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies, 2006, p.92-102

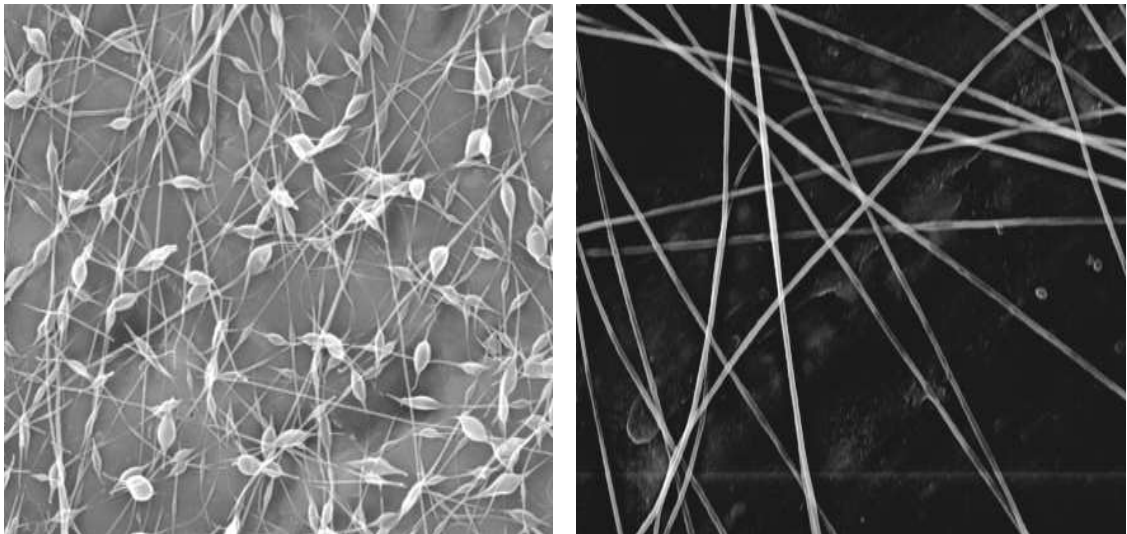
2.3.6. Elektro Çekim Prosesine Etki Eden Parametreler

Prosesi etki eden parametreler;

- Çözelti parametreleri (viskozite, polimer konsantrasyonu, viskozite, polimerin molekül ağırlığı, polimerin elektrik iletkenliği, elastisite, yüzey gerilimi)
- Sistem parametreleri (uygulanan voltaj, iğne ve toplama yüzeyi arasındaki uzaklık, besleme oranı, iğne çapı)
- Çevresel parametreler (sıcaklık, nem, atmosfer basıncı) olarak üç grupta incelenir. (Veleirinho 2007)

Parametreler seçilirken ilk önce göz önünde bulundurulacak polimer malzemenin seçimidir. Polimer malzemenin elektro çekim yöntemi ile üretilebilmesi için sahip olması gereken özellikler ve malzemenin çekilebilme parametreleri önemlidir.

Araştırmacılar prosesi etkileyen parametreler üzerinde çok geniş çalışmalar yapmışlardır. Şekil 2.19'da belirli viskozite aralıklarında lif morfolojisinde görülen değişiklikler gösterilmiştir. Viskozik çözeltilerde boncuklanma olarak adlandırılan lif hatalarının azaldığı görülmüştür. (Fong ve ark. 1998)

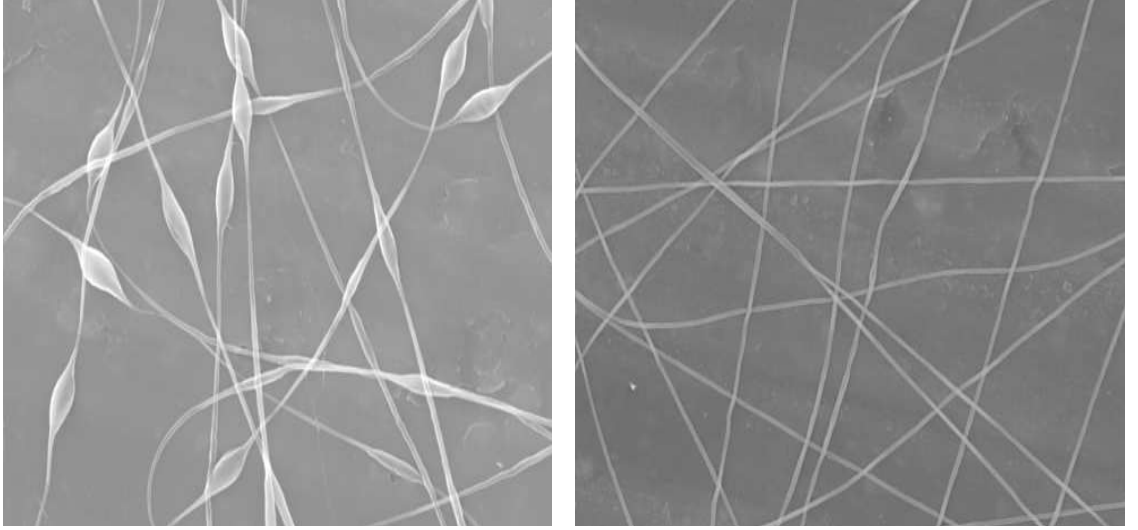


Şekil 2.19. Farklı viskoziteli çözeltilerden elde edilen elektrospun nanolifler. (a) 74 centipoise, (b) 1250 centipoise

KAYNAK: Fong ve ark, Beaded Nanofibers During Electrospinning, 1998 p. 4587

Jet tarafından taşınan net yük yoğunluğu da viskozite gibi etki göstermiştir. Net yük yoğunluğunun artması liflerdeki hataları azaltmıştır. Şekilde net yük yoğunluğunun

değişimi ile lif morfolojisinde görülen değişiklikler gösterilmiştir. net yük yoğunluğunun artışı ile boncuklanma olarak adlandırılan lif hatalarının azaldığı görülmüştür. (Fong ve ark. 1998)



Şekil 2.20. Elektropsun nanolifler üzerinde net yük yoğunluğunun etkisi. (a) 1.23 coulomb/liter, (b) 28.8 coulomb/liter

KAYNAK: Fong ve ark, Beaded Nanofibers During Electrospinning, 1998 p. 4588

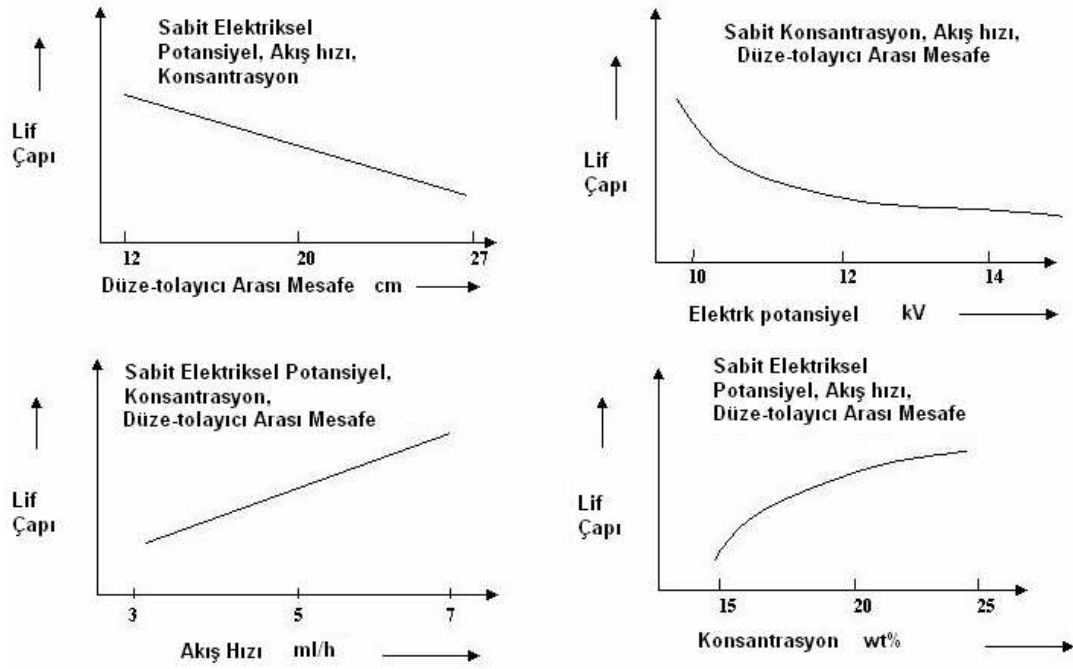
Yüzey gerilimi kütle başına yüzey alanını polimer jetlerini kürelere dönüştürerek küçültmeye çalışır. Fazla yüklerden gelen kuvvetler yüzey alanını arttırmaya çalışır ve bu durum boncuklanmanın oluşumunu engeller ve ince polimer jetlerinin oluşmasını destekler. Şekil 2.19’da artan viskozite daha düzgün liflerin oluşmasına neden olur. Şekil 2.20’de ise artan net yük yoğunluğu daha düzgün liflerin oluşmasına neden olur.

Elektro çekim prosesinde uygulanan voltajdan dolayı yük taşınması aslında polimer jetinin toplama yüzeyine doğru akışından kaynaklanmaktadır. Akımdaki artım veya azalma lif morfolojisinde değişikliklere yol açacaktır. Uygulanan voltajdaki artış jetin başlangıç noktasını değiştirmekte ve böylece liflerin morfolojisi değişmektedir. Yapılan çalışmalarda artan voltaj ile lif hatalarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Ayrıca düze ile toplama yüzeyi arasındaki mesafede elektropsun liflerin morfolojisinde önemli bir etkidir. Lif morfolojisi üzerinde polimer jeti toplama yüzeyine ulaşana kadar geçen süre, çözücünün buharlaşma oranı ve kamçılama kararsızlığı önemli etkenler olduğu için toplama yüzeyi ile düze arasındaki mesafe

önemlidir. Bu mesafe polimer jeti hareket ederken çözücünün buharlaşmasına izin verecek uzunlukta olmalıdır.

Sistemi etkileyen parametrelerden bir diğeri çözelti konsantrasyonudur. Çözelti konsantrasyonu, viskozite ve yüzey gerilimindeki varyasyonlardan dolayı elektropun liflerin oluşumunun sınırlarını belirler. Düşük konsantrasyonlardaki çözeltiler yüzey gerilimi etkisinden dolayı damlalar oluştururken, yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerde viskoziteden dolayı lif oluşumu engellenir. (Fong ve ark. 1998, Ramakrishna ve ark. 2005, Subbiah ve ark. 2005)



Şekil 2.21. Lif çapına etki eden proses parametreleri

KAYNAK: <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>, 2008

Şekil 2.21 elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin çapları üzerinde sistem ve proses parametrelerinin etkisini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde artan düze ve toplayıcı arasındaki mesafenin ve artan elektriksel potansiyel lif çaplarını düşürdüğü; artan polimer akış hızı ve konsantrasyonun ise lif çaplarını arttırdığı görülür. Parametreler belirlenirken elde edilecek olan elektro çekim liflerden beklenen özellikler

göz önünde bulundurulmalıdır. Elektro çekim yöntemindeki proses parametreleri; elektro çekim malzemelerden beklenen kimyasal ve fiziksel özelliklere göre düzenlenebilir.

2.4. Nanoliflerin Uygulama Alanları

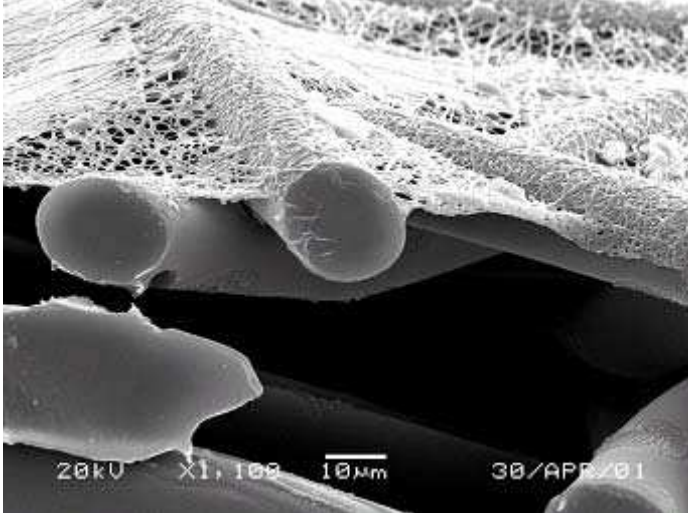
Nanoliflerin tıptan tekstil alanlarına kadar çok geniş bir kullanım alanı vardır. Bu lifler konvansiyonel liflere göre yüksek gözenekliliği, küçük gözenek boyutları, geniş yüzey alanları gibi özellikleri nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptirler. Başlıca kullanım alanları arasında filtrasyon ve tekstil uygulamaları, doku mühendisliği, ilaç salınımı ve yara iyileştirme gibi biyomedikal uygulamalar sayılabilir.

2.4.1. Nanoliflerin Tekstil Uygulamaları

Elektro çekim yöntemi ile nanoliflerden oluşan dokusuz yüzeyler oluşturulur. Oluşan dokusuz yüzeyler tekstilde geniş kullanım bulmuşlardır. Tekstil uygulamalarında dokusuz yüzeyin etkinliğini ve performansını belirleyen özellikler; toplam gözeneklilik, ortalama gözenek boyutu ve spesifik yüzey alanıdır. Bu parametreler lifler içinden geçen gaz difüzyonunu, hava akımına karşı direnci ve filtrasyon etkinliği gibi özellikleri belirler. (Greiner ve ark. 2007, Subbiah ve ark. 2005, Parlakyiğit ve ark. 2005)

Nanoliflerden oluşan dokusuz yüzeyler tekstil malzemelerinin su-buhar geçirgenliğini düzenlemek, termal yalıtım özelliklerini optimize etmek veya tekstil malzemesine lotus etkisi, koruma gibi özellikler kazandırmak için konvansiyonel tekstil malzemeleri ile birlikte kullanılabilirler (Şenol ve ark. 2005). Şekil 2.22’de poliester spunbond yüzey üzerinde nanoliflerden oluşan yüzey görülmektedir. Bu yapıda poliester spunbond yüzey mekanik özellikleri destekler ve geliştirirken, nanoliflerden oluşan yüzey filtrasyon performansını geliştirir.

(<http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/052025.pdf>, 2008)



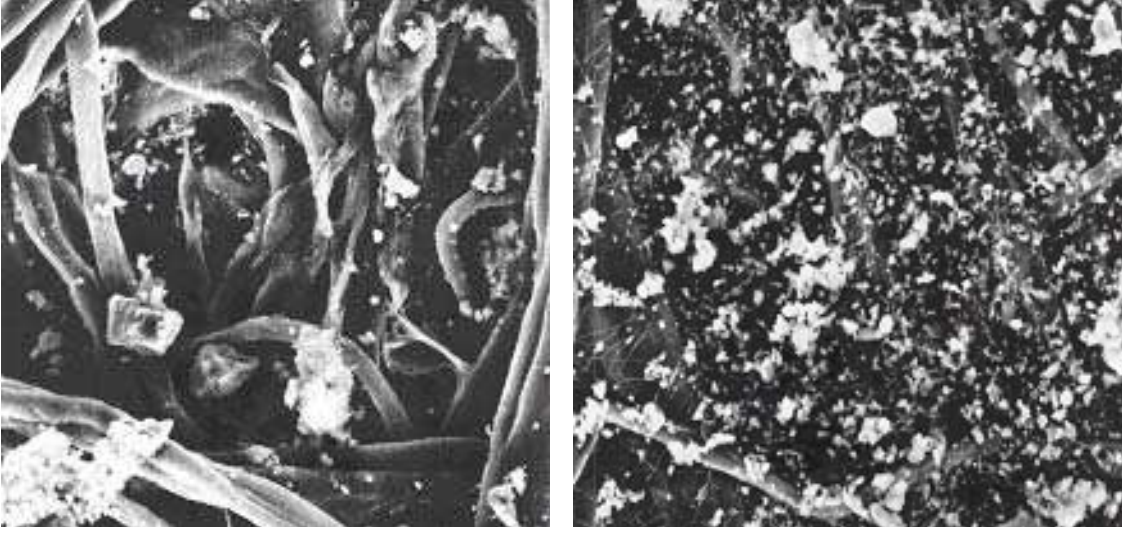
Şekil 2.22. Poliester spunbond yüzey üzerinde elektrospun lifler

KAYNAK: <http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/052025.pdf>, 2008

Mikroliflerden oluşan dokusuz yüzeylerden nanoliflerden oluşan dokusuz yüzeylere geçildikçe malzemenin iletim özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Bunun nedeni yapının gözenek boyutundaki küçülme ve yüzey alanında genişlemedir. Aynı zamanda gözenek boyutlarındaki küçülme termal yalıtımı da geliştirmektedir. Böylece hava moleküllerinin difüzyonu sınırlanmaktadır.

Nanoliflerden oluşan dokusuz yüzeylerin bir başka kullanım alanı da filtrasyondur. Etkin filtrasyon değerlerine ulaşabilmek için, filtrasyon malzemesindeki gözenek boyutları filtrasyonu yapılacak olan partiküllerin boyutlarına göre belirlenir. Polimerik nanoliflerden oluşan yapılar hava filtrasyonunda sıkça kullanılmaktadır. Şekil 2.23’de selüloz ve nanoliflerden oluşan filtreler gösterilmektedir. Selülozdan oluşan sağdaki filtrede birkaç büyük boyutlu toz yüzey üzerinde toplanırken, nanoliflerden oluşan filtrede etkin bir filtrasyon olmuş ve yüzeyde küçük partiküllü çok fazla toz toplanmıştır.

(<http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/052025.pdf>, 2008)



Şekil 2.23. Makro liflerden oluşan yapı ile nanoliflerden oluşan yapının filtrasyon verimliliği

KAYNAK: <http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/052025.pdf>, 2008

Nanoliflerden koruyucu giysilerde de faydalanılır. Koruyucu giysilerden beklenen özellikler, uzun süreli koruma sağlaması, zor hava koşullarına, nükleer, kimyasal ve biyolojik etkilerde dayanıklı olması beklenir. Nanoliflerden oluşan yüzeyler küçük gözenek boyutları sayesinde zehirli maddelerin geçişine izin vermez.

Elektrik iletkenliği olan liflerden nanoyüzeyler, yakıt pilleri, küçük elektronik eşyalarda kullanım bulur. İletken membranlar elektrostatik dağılma, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli uygulama alanları için potansiyel teşkil ederler.

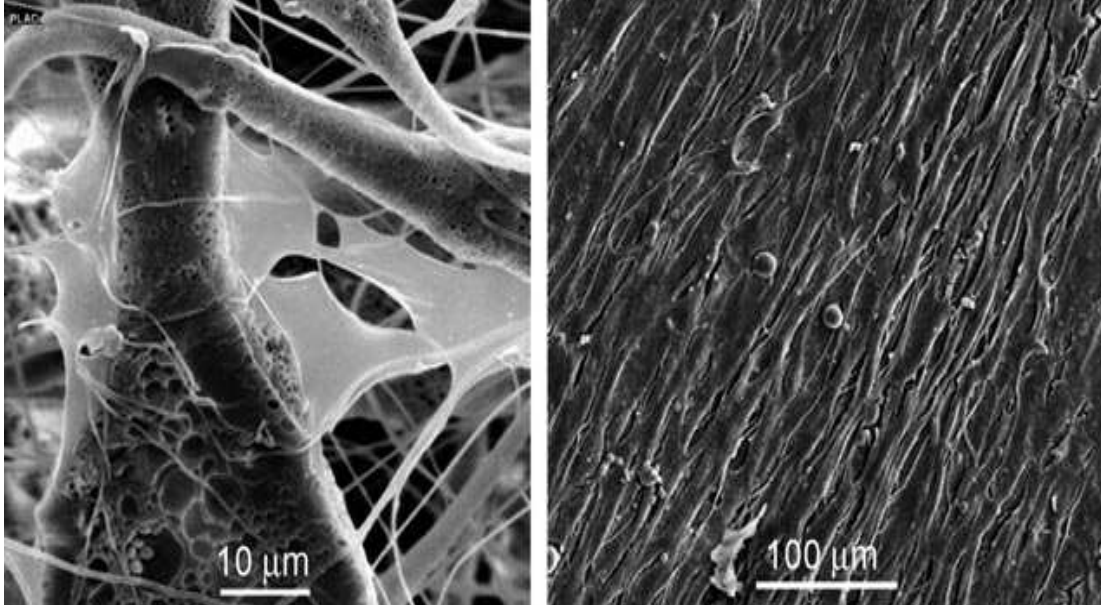
2.4.2. Nanoliflerin Medikal Uygulamaları

Elektro çekim düzenekleri farklı bir çok uygulama alanında kullanıma uygun morfolojik özellikleri farklı nanolifler üretimi için uygun bir metottur. Nanoliflerin biyomedikal alanında kullanım bulduğu yerler arasında doku mühendisliği, ilaç salınım sistemleri ve yara bezleri sayılabilir.

Doku mühendisliği; hastalık, yaralanma veya doğuştan gelen hatalar gibi nedenlerden dolayı zarar gören ekstrasellüler matriksi (ECM) yenilemek ve hücrelere destek sağlamak için skaffold (doku çatısı) üretimini kapsar. Ekstrasellüler matriks

(ECM), memeli dokuları içindeki hücrelerin arasında bulunan ve onları destekleyen bir kompleks yapıdır.

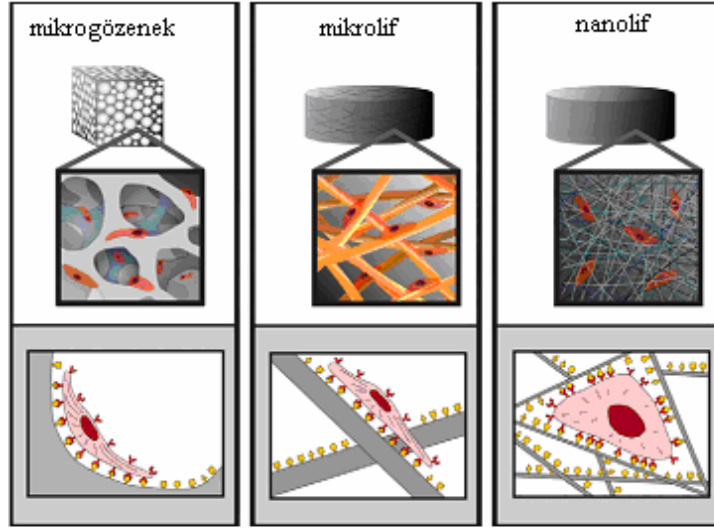
Elektro çekim, yüksek gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip üç boyutlu yapılar oluşturur. Oluşan yapı, ekstrasellüler matriks gibi davranır. Bu durum nanoliflerden oluşan yapıları doku mühendisliği için mükemmel aday haline getirir. Şekil 2.24'de polilaktik asit polimerinden üretilen nanolifler üzerinde hücre büyümesini göstermektedir. Soldaki resimde nanolifler üzerinde hücreler çoğalmıştır. Sağdaki resimde ise hücrelerin nanoliflerin oryantasyonu yönünde çoğaldığı görülmektedir. (Greiner ve ark. 2007)



Şekil 2.24. PLA skaffold üzerinde hücre büyümesi.

KAYNAK: Greiner ve ark, *Electrospinning: A Fascinating Method For The Preparation of Ultrathin Fibers*, 2007, p. 5693

Doku mühendisliğinde kullanılacak olan malzemelerin biouyumluluk ve biobozunurluk gibi özellikleri olmalıdır. Skaffold üzerinde zamanla yeni hücreler çoğalmaya başlar. Bu sebeple skaffold zamanla bozunmalı ve yeni çoğalan lifler onun yerini almalıdır. Ayrıca skaffold yapısı çok önemlidir ve hücre tutunmasını etkiler. Şekil 2.25'de mikrogözenekli, mikroliflerden oluşan ve nanoliflerden oluşan skaffoldlar gösterilmektedir. Görüldüğü gibi hücre tutunması ve büyümesi için en uygun ortam nanoliflerden oluşan skaffolddur.



Şekil 2.25. Mikrogözenekli, mikrolifli ve nanolifli doku çatıları (skaffold)

KAYNAK: Agarwal ve ark, Use of Electrospinning Technique for Biomedical Applications, 2008, p.5604

Doku mühendisliği ile ilaç salınım sistemleri birbirine çok yakın alanlardır. İlaç salınımları için nanolif sistemleri tümör terapisi, iyileşme ve ağrı tedavisinde kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan lifler; ilacın kan içinde parçalanmasını engellemeli ve ilacın belirli sürede ve belirli oranlarda kontrollü salınımını yapabilmelidir. Ayrıca yapı içine bazı hücrel membranların geçişine izin vermeli aynı zamanda ilacın sadece hedeflenen dokuya iletilmesini sağlamalıdır.

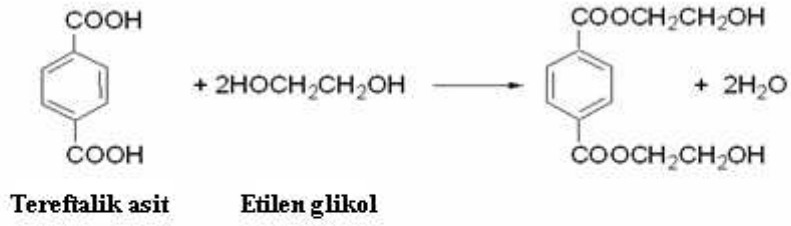
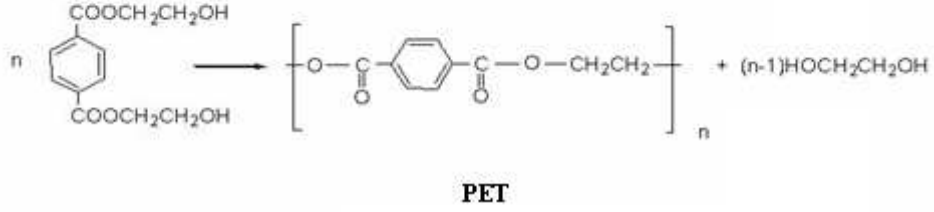
Elektro çekim liflerin medikal alanda bir başka uygulaması da yanık ve sıyrık gibi geniş yaraların tedavisidir. Elektro çekim yarayı enfeksiyondan koruyan yapılar oluşturur. Yapılan çalışmalar sonucunda yara yüzeyleri ince tabaka halinde nanolifler ile kaplandığında yaranın hızlı ve komplikasyon olmadan iyileşebildiği görülmüştür. Nanoyapılar çok gözenekli olduğundan sıvı ve gaz geçişine izin verir fakat gözenek boyutları çok küçük olduğundan yapı içine herhangi bir bakteri giremez. Konvansiyonel yara iyileştirme uygulamalarına göre, nanolif yüzeyle ile yapılan uygulamalarda iz kalma olasılığı yoktur. (Agarwal ve ark., 2008)

2.5. Polietilen Tereftalat ve Özellikleri

Günümüzde en çok kullanılan tekstil ham maddelerinden biri olan poliesterin patenti İngiliz bilim adamları J.R. Whinfield ve J.T. Dickson tarafından 1941 yılında alınmıştır. Daha sonra aynı yıl içinde ilk poliester lifi J.R. Whinfield ve J.T. Dickson tarafından, W.K. Birtwhistle ve C.G. Ritchie ile birlikte Imperial Chemical Industries'de (ICI) üretilmiştir. (<http://www.whatispolyester.com/history.html>, 2008).

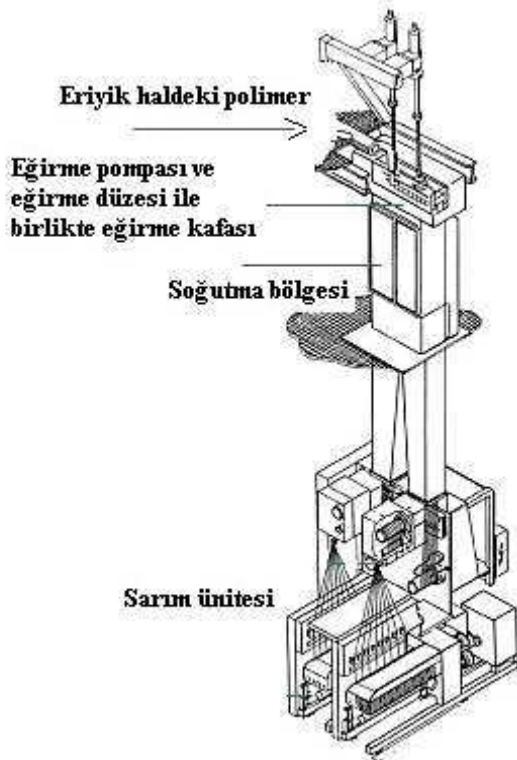
Poliester lifleri ana zincirlerinde ester bağları bulunduran sentetik liflerdir. Poliester lifleri pek çok olumlu özelliğe sahiptir. Bunlar yüksek mukavemet, düşük sürünme, uzamaya ve deformasyona karşı iyi dayanım, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve asitlere, yükseltgen maddelere karşı yüksek dayanım olarak özetlenebilir. Tüm bu olumlu özellikler nedeniyle poliester lifleri hem konvansiyonel hem de endüstriyel alanda tercih edilmektedir. (Hsieh 2001)

Polietilen tereftalat (PET) tüm poliesterler içinde lif üretiminde en yaygın olarak kullanılan poliester çeşididir. PET, tereftalik asit (TPA) veya dimetil tereftalat (DMT) ile etilen glikolün (EG) polimerizasyonu sonucunda elde edilir. Polimerizasyon; esterleşme ve polikondenzasyon olmak üzere ve iki basamakta ilerler (Şekil 2.26). PET lifi eriyikten çekim yöntemiyle elde edilir. Bu yöntemde polimer eriyik halde düzelerle sevk edilir. Düzelerin altında soğutma bölgesinde katılaşır, belirli bir oranda çekime maruz bırakıldıktan sonra bobinlere sarılır (Şekil 2.27). Uygulanan bu çekimin amacı, lifleri oluşturan molekül zincirlerinin lif eksenine doğrultusunda yönlendirmelerini sağlamaktır. Bu yönlendirme sayesinde molekül zincirleri daha düzgün bir şekilde konumlanır ve birbirlerine yaklaşır. Dolayısıyla molekül zincirleri arasında oluşan hidrojen ve Van der Waals bağları gibi ikincil bağların miktarı ve kuvveti artar. Bu durum da liflerin dayanımlarında bir artışa sebep olur.

1.Esterleşme**2.Polikondenzasyon**

Şekil 2.26. PET'in TPA ve EG monomerlerinden eldesi

KAYNAK:http://nexant.ecnext.com/coms2/summary_0255-3042_ITM, 2008

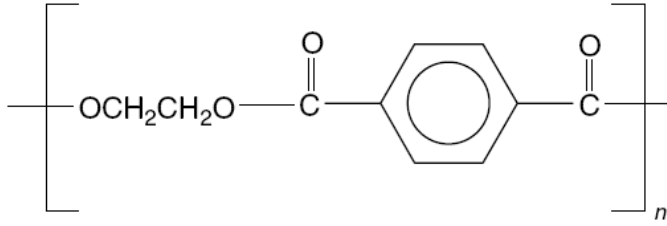


Şekil 2.27. Eriyikten çekim tesisi

KAYNAK:<http://www.barmag.oerlikontextile.com>, 2008

PET lifleri konvansiyonel tekstil veya endüstriyel lif olarak kullanım için çok çeşitli formlarda üretilebilir. Bu liflerin kullanım alanlarına yönelik lif özellikleri, fiziksel geometri gibi farklı gereksinimleri karşılaması beklenmektedir. Bu sebeple her bir kullanım alanı için farklı üretim prosesleri gelişmiştir.

PET liflerinde polimerizasyon derecesi istenilen eriyik viskozitesi ve (lif ekstrüzyonu için) ve filament mukavemetinin dengesine uyum sağlayacak şekilde ayarlanır. Bir tekstil polimerinin molekül başına ortalama ~ 100 tekrar ünitesi vardır, böylece tipik bir polimer zincirinin uzunluğu 100 nm'dir ve moleküler ağırlığı 20 000 civarındadır. Yüksek polimerizasyon seviyelerinde yüksek mukavemetli lifler üretilir. Ortalama polimerizasyon derecesi genellikle ya eriyik viskozitesinin ölçümü ile veya uygun çözücü içinde polimerin seyreltik çözeltisinin viskozitesi ile ölçülür.



Şekil 2.28. Polietilen tereftalat (PET)' in molekül yapısı

KAYNAK: Reese, Polyester Fibers: Fiber Formation and End-Use Applications, 2003, p. 404

Polimer moleküllerindeki tercih edilen oryantasyonu etkileyen herhangi bir mekanizmanın eksikliğinde, PET net bir şekilde camsı bir katı gibi donar ve özgül ağırlığı 1.33 olur. Moleküler yapısı bir tabak spagettiye benzer. Polimer zincirleri rastgele birbiri içine geçmiş şekildedir. Zincirler birbirine van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu bağ moleküler titreşim ve bağ rotasyonlarını etkileyen termal enerjiden etkilenir. Bazı zincir segmentleri özellikle boyuna kesitleri boyunca birbirlerine paralel yerleşmişlerse birbirlerine diğerlerine göre daha yakın olarak paketlenir. Bu bölgelerde daha güçlü zincirler arası bağlar oluşur. Eğer yeterli moleküler düzenleme varsa, mikroyapıdaki bölgeler düzenli, tekrar eden yapıda paketlenir ve kristalin hale gelir. Moleküler düzendeki amorf polimerlerde moleküler yerleşim karalı değildir – yarıkararlıdır. Bu durumda moleküller daha düzenli kristalin yapıya da geçebilir; daha

düzensiz oryante olmayan yapıya da geçebilir. Her iki durumda da sistemin serbest enerjisi azalır. Yeterli süre ve/veya termal enerji verildiğinde, oryante amorf polimer bu iki durumdan birine uyum sağlayacaktır. Amorf bölgelerdeki van der Waals kuvvetleri yüksek sıcaklıklardan etkilenir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) bu durumun olduğu karakteristik sıcaklıktır. T_g sıcaklığının üzerinde kendiliğinden gerçekleşen moleküllerin tekrar düzenlenmesi daha kolay hale gelir ve sıcaklığın serbest kalmasıyla birlikte plastik deformasyona ve kristalin düzenin oluşumuna izin verir. Kristalin fazlardaki güçlü bağlanma tekrar oluşum için daha yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir ve bu fazın geçişi gerçek erime sıcaklığı T_m ile ifade edilir. Bu geçiş de bir polimerde kesin olarak tanımlanmamıştır. Çünkü erime sıcaklıkları kristalitlerin boyutlarına bağlı olarak değişir. Küçük kristalitler daha kolay erir.

X ışını difraksiyonu ölçümlerinden elde edilen bilgilere göre; PET kristalinin birim hücresi ana eksen boyunca 1.075 nm tekrar uzaklığında triklinik yapıdadır. Bu durum monomer tekrar ünitesinin teorik uzunluğunun %98'den fazlasına karşılık gelir. PET kristalinde çok az moleküler uzayabilirlik vardır ve bu durum sadece yüksek modüle değil, aynı zamanda kısa uzayabilme aralığına neden olur. Yani kristalinin uzadığı fakat hala elastik olarak eski haline dönebildiği aralık daralmış olur. Kristalin yapının yoğunluğu 1.45 g/ml'dir veya yaklaşık olarak amorf yapıdan %9 daha yüksektir.

Lif eksenini boyunca moleküler oryantasyonun büyük miktarı lif üretim prosesinden etkilenir ve birbirine bitişik polimer zincirlerinin uzadığı ve düzenli yerleştiği böylece bitişik zincirler arasında bağların olduğu bölgelerde kristalizasyon oluşacaktır. Gerilim altında oryante olmuş liflerin kristalizasyonu oryante olmamış eriyiklere göre binlerce kat hızlı olur.

Kristalin bölge içinde kalmış polimer zincirinin uzunluğu genellikle ~20 tekrar ünitesi kadardır. Kristalin bölgeler farklı boyutlarda olabilir ve bu kristalitlerin boyut ve dağılımı boyanabilirlik ve çekme gibi lif özelliklerini etkiler. Liflere yüksek mukavemet ve sıcaklık dayanımı veren ve spagetti şeklindeki polimer yapısını bir araya getiren kristal yapılardır.

PET'in kristalin bölgeleri başlıca katlanmış zincir segmentleri şeklindedir. Böylece herhangi bir kristalin bölgenin uzunluğu bir amorf bölge tarafından bölünmeden önce oldukça küçüktür. Uzun zincirli PET yapılarının üretilmesi lif eksenini

boyunca daha fazla süreklilik sağlayabilir ve böylece çok daha mukavemetli, yüksek-yoğunluklu polietilen üretimi için kullanılan jel prosesine benzer yapılar elde edilebilir. Bu durum yüksek sıcaklıklı eriyik çekim ile elde edilemez. Çünkü hızlı molekül gevşemesi oryantasyonu yok edecektir.

Bazı düşük sıcaklık çözelti çekim prosesleri araştırma ölçekli olarak incelenmiştir fakat toksik ve PET için çoğu çözücünün pahalı olması ticarileşmeyi engellemiştir. Amorf PET'in camsı geçiş sıcaklığı 65-75 °C aralığındadır ve bu sıcaklık çekim uygulanıp kısmen oryantasyon sağlandıktan sonra 125 °C'ye çıkabilir. Bu durum zincir segmentlerinin azalan hareketliliği ile açıklanır. Kristalitin sıcaklığı ~265-285 °C aralığındadır. Fakat genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümlerindeki maksimum ısı absorpsiyon sıcaklığında olduğu gibi PET için tek bir erime sıcaklığı belirlenir. Poliolefinler ve naylonlar gibi eriyikten çekilebilen liflerin spektrumları arasında PET kristalin erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı açısından daha yüksek yerde durur. Bu durum sıcaklığın düzenli olarak arttığı uygulamalarda (ör. Otomobil lastikleri) üstün boyutsal stabilite sağlar. Yüksek termal stabilite aromatik halkalardan kaynaklanmaktadır. Bu halkalar polimer zincirinin hareketliliğini engeller. (Reese 2003)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Polietilen tereftalat (PET) cipsleri ticari olarak elde edilmiştir. Solüsyondan çekim poliester nanoliflerin üretimi için viskozitesi 0.645 poise olan PET cipsler kullanılmıştır.

Polietilen tereftalat cipsleri çözmek için diklormetan (DMC) ve trifluoroasetik asit (TFA) kimyasalları kullanılmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki PET çözeltileri PET cipslerinin TFA (%50) ve DMC (%50) çözelti karışımında çözünmesi ile hazırlanmıştır.

SEM ve mukavemet testlerinde kullanılan numuneler dönen disk üzerinde toplanarak elde edilmiştir. X-ışını testleri için numune hazırlanırken elektro çekim düzeneğinde toplayıcı olarak keskin kenarlı disk kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Poliester Nanolif Üretimi

Elektro çekim yöntemi polimer çözeltisini elektriksel olarak yüklemek için yüksek elektrik kuvvetleri kullanır. Elektriksel kuvvet çözeltinin yüzey gerilimini aştığında çözeltiden bir çözelti jeti çıkar ve toplayıcıya doğru hareket ederken katılaşır. Sonuç olarak toplayıcı yüzey üzerinde ultra ince polimerik lifler oluşur.

PET cipslerinin %50 TFA ve %50 diklormetan çözücü karışımında çözünmesi ile ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren polimer çözeltisi hazırlanmıştır. İçerdiği PET oranı %10'nun altında olan çözeltilerde damla dağılır ve sürekli bir polimer çekimi oluşmaz. Düşük polimer miktarı ve stabil jet oluşturmak için gerekli olan molekül zinciri yoğunluğunun azalmasından dolayı düşük viskoziteli çözeltilerde jet damlalara bölünür. Sürekli nanolif yapıları %10 ve daha yüksek PET oranlarında; polimerin çözünürlük limitine ulaşıncaya kadar elde edilir. Bu çözünürlük limiti yaklaşık olarak nanoyapı içinde %30 PET oranları civarındadır.

Bu çalışmada kullanılan elektro çekim düzeneği iğne, besleme pompası, toplama yüzeyi ve yüksek voltaj kaynağından oluşmaktadır. Toplama yüzeyi olarak nanoliflerin paralel olarak toplanmasını sağlamak amacıyla döner disk kullanılmıştır. X ışını difraksiyonu için üretilen numuneler ise keskin uçlu döner disk üzerinde oluşturulmuştur. Polimer çözeltisi elektriksel olarak yüklenmiş ve çekilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop incelemeleri için yapılan deneyler her bir numune için toplam hacim 2 ml oluncaya kadar, X ışını difraksiyonu için yapılan deneyler her bir numune için toplam hacim 1 ml oluncaya kadar devam etmiştir. Düzenekte kullanılan iğnenin iç çapı 25 G (= 0,46 mm)'dir. Polimer çözeltisini çekmek için kullanılan uç ve toplama yüzeyi arasındaki potansiyel fark 9 kV ve uç ile toplama yüzeyi arasındaki mesafe ise 10 cm olarak belirlenmiştir. Polimer çözeltisi 1ml/sa besleme oranı ile elektriksel olarak çekilmiştir ve diski döndürmek için 5 V' luk voltaj kullanılmıştır. Numuneler İsrail Technion Üniversitesi laboratuvarlarında üretilmiştir. Şekil 3.1'de kullanılan düzeneğin resmi görülmektedir.



Şekil 3.1. Elektro çekim düzeneği

3.2.2 Nanoliflerin Yüzey Karakterizasyonu

3.2.2.1 Optik Mikroskop Analizleri

Optik mikroskop analizleri elektro çekim yöntemi ile üretilen poliester nanoliflerin çapları ve numune içinde artan poliester oranının lif çapı üzerindeki etkisi hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılmıştır. Elektrospun liflerin yüzey özellikleri İsrail Technion Üniversitesi'nde bulunan optik mikroskop ile incelenmiştir. Optik mikrograflar BX51 ile çekilmiştir.

3.2.2.2. SEM Analizleri

Nanoliflerin yüzey özellikleri ile ilgili bilgi edinmek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HRSEM) için numuneler elektrospun nanolifler silikon plaka üzerine yerleştirilerek hazırlanmıştır. Elektrospun nanoliflerin morfolojisi altın kaplamadan sonra SEM ile incelenmiştir. Mikrograflar Leo Gemini 982 yüksek çözünürlük SEM (HRSEM) kullanılarak elde edilmiştir. Deneyler İsrail Technion Üniversitesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilmesinin nicel ölçüsüdür. Numunelerin temas açısı ölçümleri KSV-The Modular CAM 200 system marka cihaz ile yapılmıştır. Ölçümler “yerleştirilen damla (sessile drop) tekniği” kullanılarak damla şekli analizi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzenek kamera, bilgisayar ve monitörden oluşmaktadır. Her bir numune üzerine sıvı damlalar mikrometre pipet ile yerleştirilmiş ve her damlanın şekli bilgisayar tabanlı resim yakalama sistemine bağlı kamera ile çekilmiştir. Çekilen resimler monitörde görüntülenmiştir. Resimler sıvı damlalar numune yüzeyine yerleştirildikten sonra mümkün olan en kısa süre içinde çekilmiştir ve 3 sn.’nin altında bir sürede fotoğraflanmıştır.

3.2.3. Nanoliflerin Mekanik Karakterizasyonu

3.2.3.1. Kopma Mukavemeti ve Uzaması Testleri

Kopma mukavemeti ve uzaması testleri İsrail Technion Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan DMA Q800 V20.6 Build 24 test makinesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren ve boyutları sırasıyla 12 x 5 x 0.080 mm, 12 x 5. x 0.070 mm, 12 x 5 x 0.135 mm olan dikdörtgen şeklindeki numuneler gerilim çenelerine tutturularak test edilmiştir. Numuneler üretim yönüne paralel olacak şekilde nanoyüzey formundan kesilmiş ve testler paralel liflerden oluşan nanoyüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Numune boyutları İsrail Technion Üniversitesi'nde kullanılan standartlara göre belirlenmiştir. PET nanoliflerden oluşan yüzeyler %1/dakika gerinim oranı ile gerilme-gerinim testine tabi tutulmuştur.

3.2.4. Nanoliflerin Termal Karakterizasyonu

3.2.4.1. DSC Analizleri

Numunelerin ısı özelliklerini belirlemek amacı ile diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri yapılmıştır. Nanoliflerin termal analizleri Perkin-Elmer marka Sapphire model bir diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı ile incelenmiştir. Ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren nanoyüzeyler sırasıyla 1.2, 1.55 ve 3.02 mg olarak kullanılmıştır. Test esnasında oda sıcaklığından 300 °C sıcaklığa 10 °C/dk çalışma hızı kullanılarak çıkılmıştır.

3.2.5. Nanoliflerin Termomekanik Analizleri

3.2.5.1. Dinamik Mekanik Analizler (DMA)

Nanoliflerin termomekanik özellikleri İsrail Technion Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan DMA Q800 V20.6 Build 24 test makinesinde incelenmiştir. Ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren ve boyutları sırasıyla 12 x 5 x

0.085 mm, 12 x 5 x 0.083 mm, 12 x 5 x 0.140 mm olan dikdörtgen şeklindeki numuneler gerilim çenelerine tutturulmuştur. Numune boyutları İsrail Technion Üniversitesi'nde kullanılan standartlara göre belirlenmiştir. Numuneler üretim yönüne paralel olacak şekilde nanoyüzey formundan kesilmiştir. Testler; 1 Hz salınımda ve 22 °C sıcaklıktan 150 °C sıcaklığa 1 °C/min artımlarla gerçekleştirilmiştir. DMA analizleri sonucunda elastik modül (storage modulus), viskozik modül (loss modulus) ve tan delta hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.6. Nanoliflerin İç Yapı Analizleri

3.2.6.1. X-ışınları Testleri

Nanoliflerin iç yapıları İsrail Technion Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Bruker AXS Nanostar Diffraktometre cihazı ile incelenmiştir. Sonuçlar oda sıcaklığında 5°'den 35°'ye 2 θ ile kaydedilmiştir. X ışını lif yüzeyi normaline paralel ve nanoliflerin sarım yönüne dik olarak uygulanmıştır. Deney sonunda numunelerin iç yapı analizleri hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.6.2. FTIR Analizleri

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) analizleri elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin yapısal analizlerini yapabilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler TÜBİTAK Bursa Analiz ve Test Laboratuvarları'nda (BUTAL) bulunan Perkin-Elmer marka Spectrum 2000 model bir FTIR cihazı kullanılarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Nanoliflerin Yüzey Karakterizasyonu Sonuçları

4.1.1 Optik Mikroskop Analiz Sonuçları

Optik mikroskop ile yapılan analizler sonucunda içeriğinde farklı oranlarda poliester bulunduran nanoliflerin çapları ve artan poliester oranının çap üzerindeki etkisi hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 4.1; ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren nanoliflerin optik mikroskop altındaki görüntülerini göstermektedir.

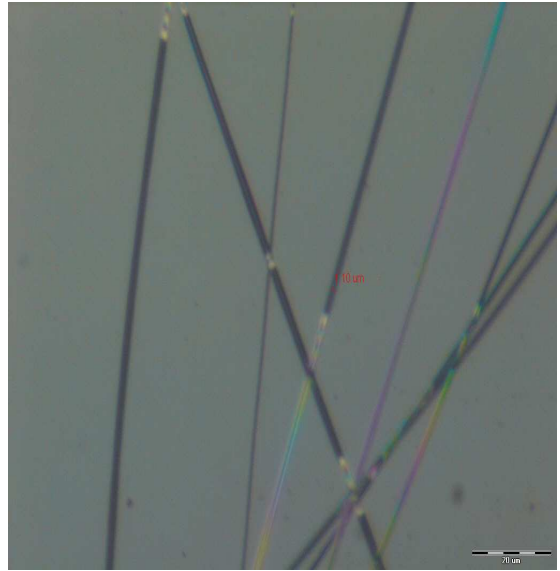
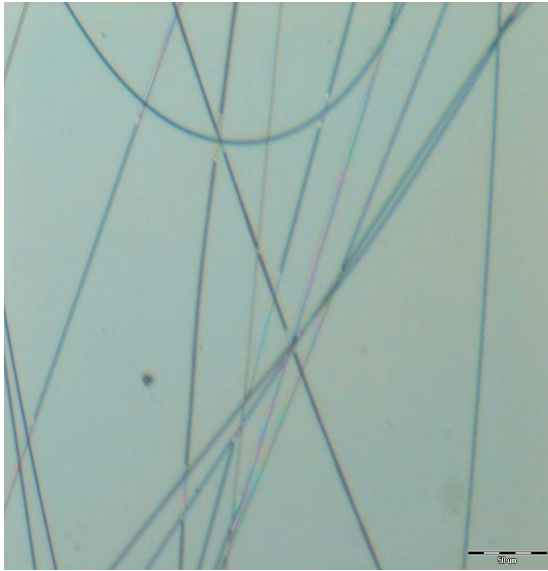
Ağırlıkça %13, %16 ve %20 oranlarında PET içeren nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; PET oranı arttıkça ortalama lif çapının arttığı ve daha kalın liflerin olduğu görülmektedir. İçeriğinde ağırlıkça %13 oranında PET içeren nanoliflerde ince lifler elde edilmesine rağmen lifler arası çap dağılımı geniş bir aralıktadır. En kalın çaplı lifler içeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanoliflerde görülmüştür. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanoliflerde ise en dar lif çapı dağılımı elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 elde edilen elektrospun nanoliflerin çaplarını göstermektedir. Polimer konsantrasyonuna bağlı olarak, elde edilen nanoliflerin ortalama çapları 0,82 μm ve 3 μm 'lik bir dağılım göstermektedir. Numunelerin çapları hesaplanırken; her bir numune için 5 ölçüm yapılmış, bu değerlerin ortalaması alınmış ve %CV değerleri hesaplanmıştır.

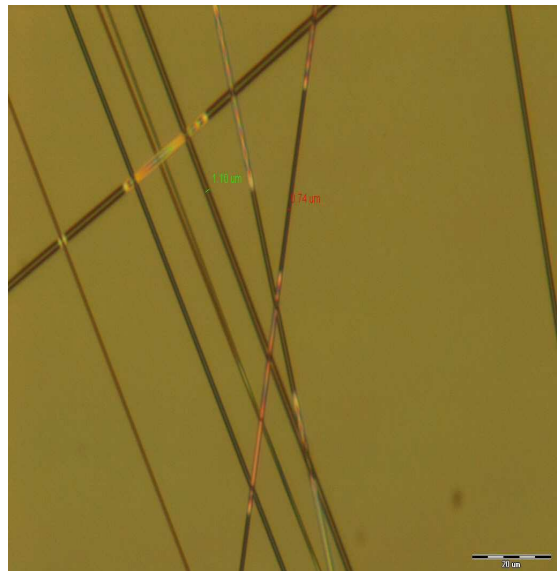
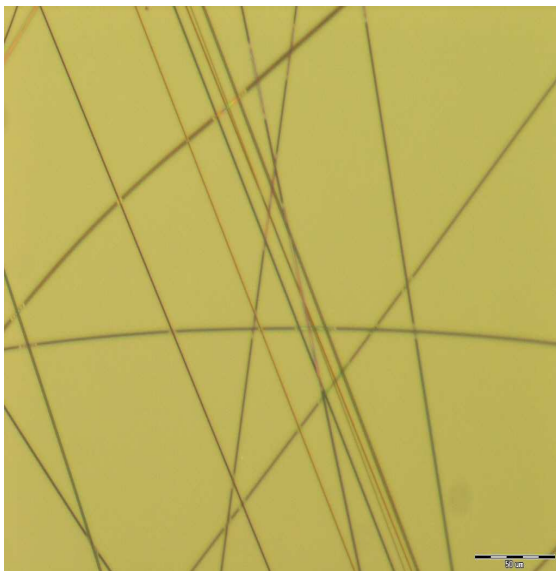
Çizelge 4.1: İçerdikleri PET oranlarına bağlı olarak poliester nanoliflerin çap dağılımları

Malzeme	Min. Çap (μm)	Maks. Çap (μm)	Ort. Çap (μm)	%CV değerleri
%13 PET	0.38	1.10	0.82	38,05
%16 PET	0.46	1.10	0.92	28,91
%20 PET	1,0	5,14	3	49,87

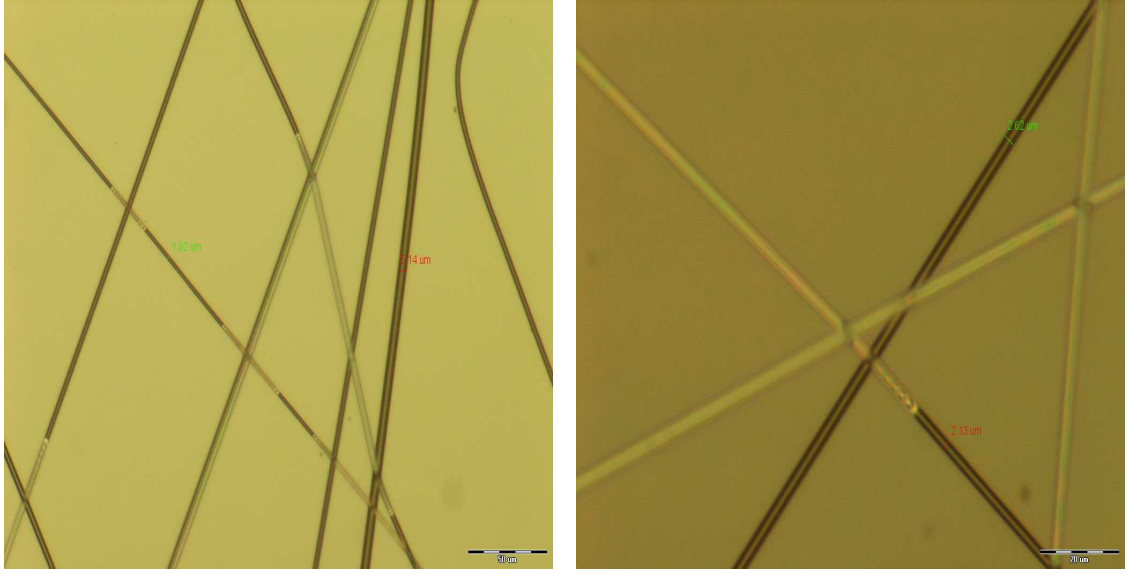
a)



b)



c)



Şekil 4.1. Elektrosun poliester nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri. a) % 13 PET, b) % 16 PET, c) % 20 PET

4.1.2 SEM Analizi Sonuçları

Elektrosun PET nanolifler; polimer konsantrasyonuna bağlı olarak farklı çaplardan oluşan ve farklı yapılar gösteren yapı içinde rastgele yerleşim gösteren dokusuz yüzeyler oluşturmuştur.

Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve şekil 4.4 sırasıyla içeriğinde ağırlıkça % 13, % 16 ve % 20 oranlarında PET içeren nanoliflerin resimlerini göstermektedir.

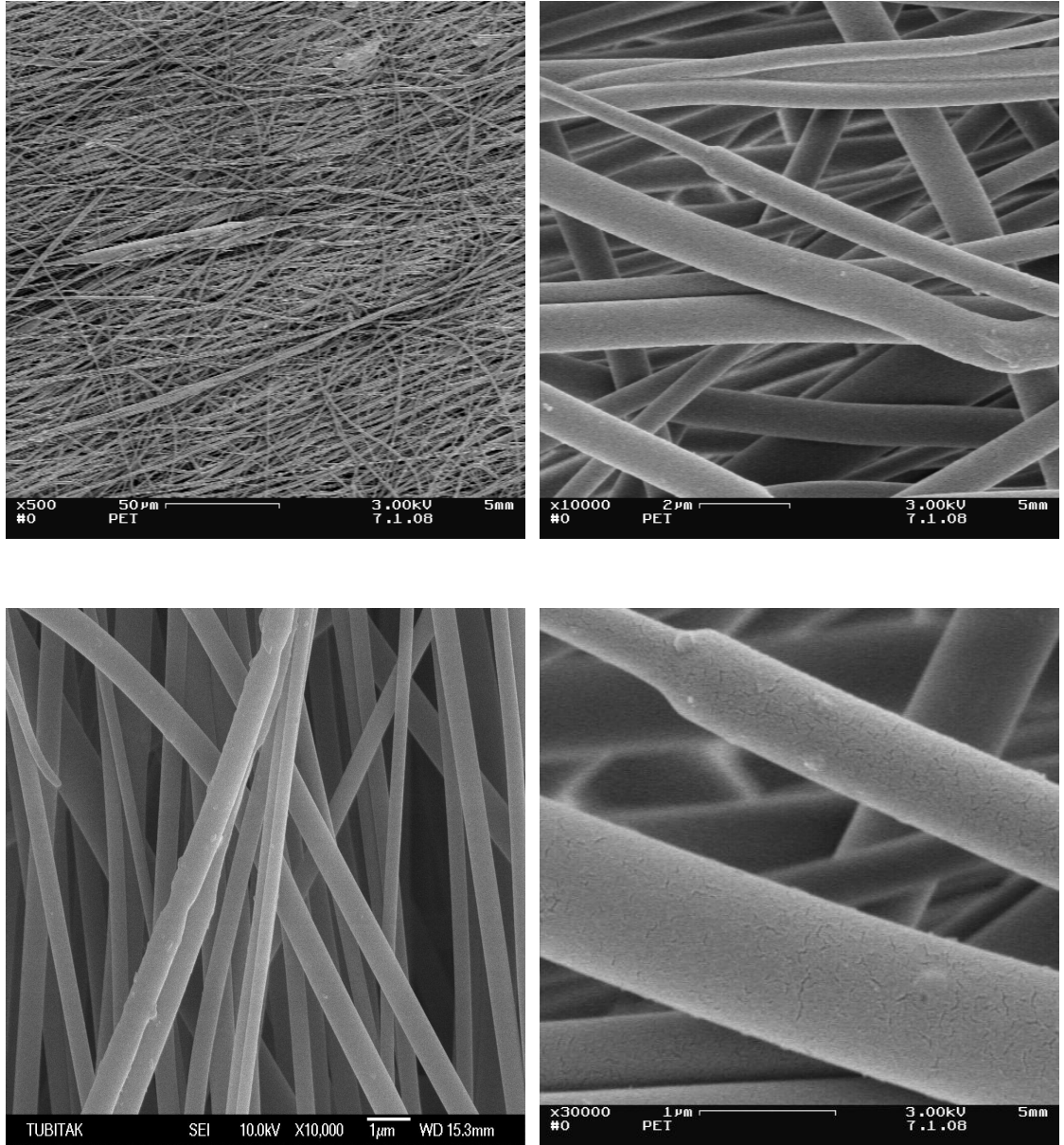
Nanoliflerin şekil ve boyutları polimer çözeltisi özellikleri, çözücü özellikleri ve proses parametreleri gibi birçok parametreye bağlıdır. Polimer konsantrasyonu elektrosun liflerin çekilebilirlikleri ve özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. (Veleirinho ve ark. 2008)

Farklı polimer konsantrasyonlarından üretilen PET nanolifler taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde oluşan liflerin genel olarak yuvarlak kesite sahip olduğu görülmüştür. Polimer konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesi de artmakta ve böylece daha büyük çaplı ve daha az hatalı lifler oluşmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu ile içeriğinde ağırlıkça % 13 oranında PET içeren nanolifler incelendiğinde; liflerin yapı içerisinde tam olarak paralel yerleşmediği görülmüştür. Yapı içindeki lifler incelendiğinde lif ekseni boyunca lif kesitinin üniform

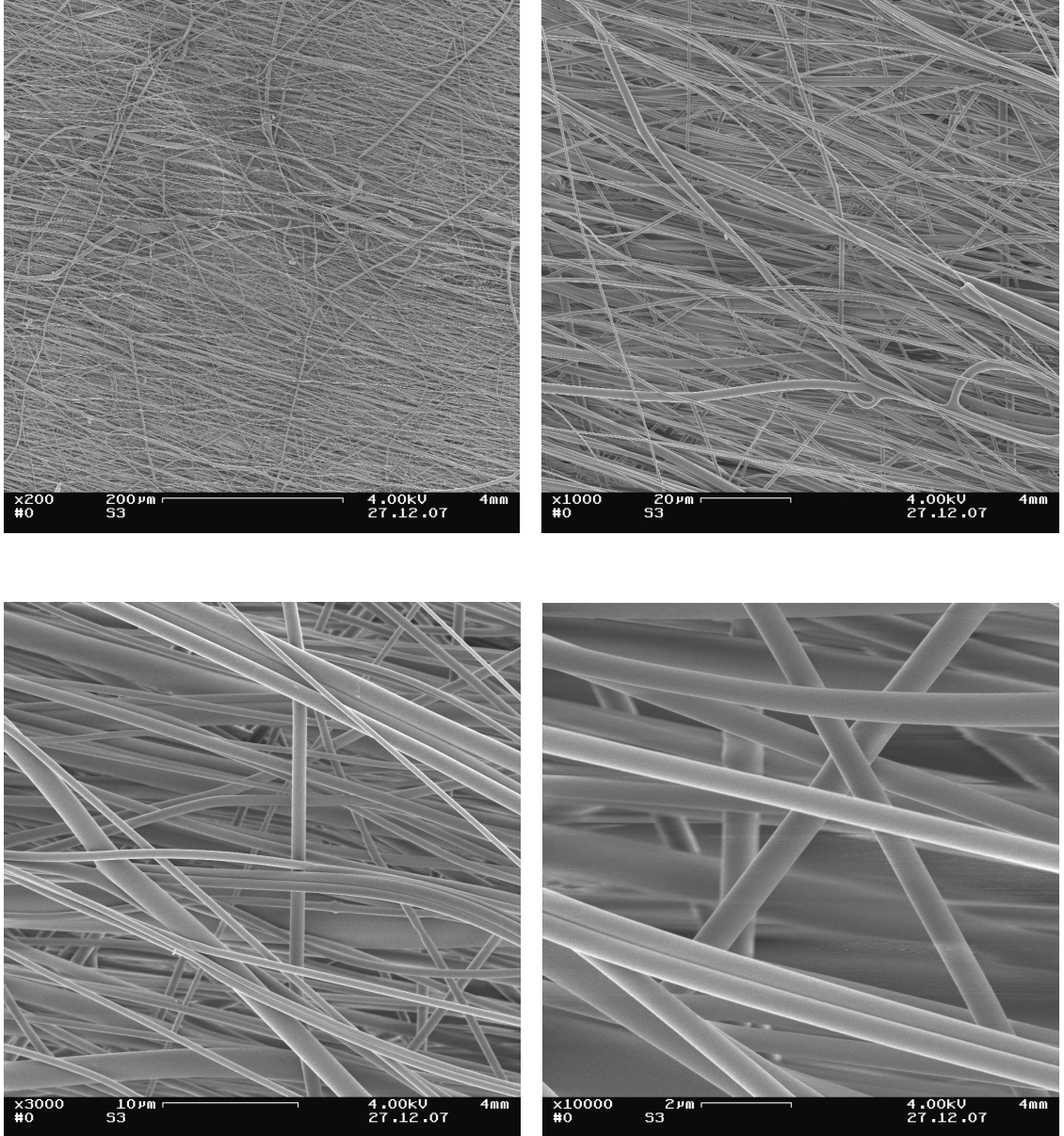
olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca bazı kısımlarda boyun vermenin olduğu gözlenmiştir. Lif yüzeyi incelendiğinde; yüzey boyunca çatlakların olduğu görülmektedir. Bu çatlakların katılma prosesinde solüsyon uzaklaşması sırasında olduğu düşünülmektedir.

Nanoyüzey incelendiğinde hemen hemen hiç boncuklaşmanın olmadığı görülmektedir. Bazı liflerde boyun vermelerin olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.2. İçeriğinde ağırlıkça %13 oranında PET içeren nanolifler

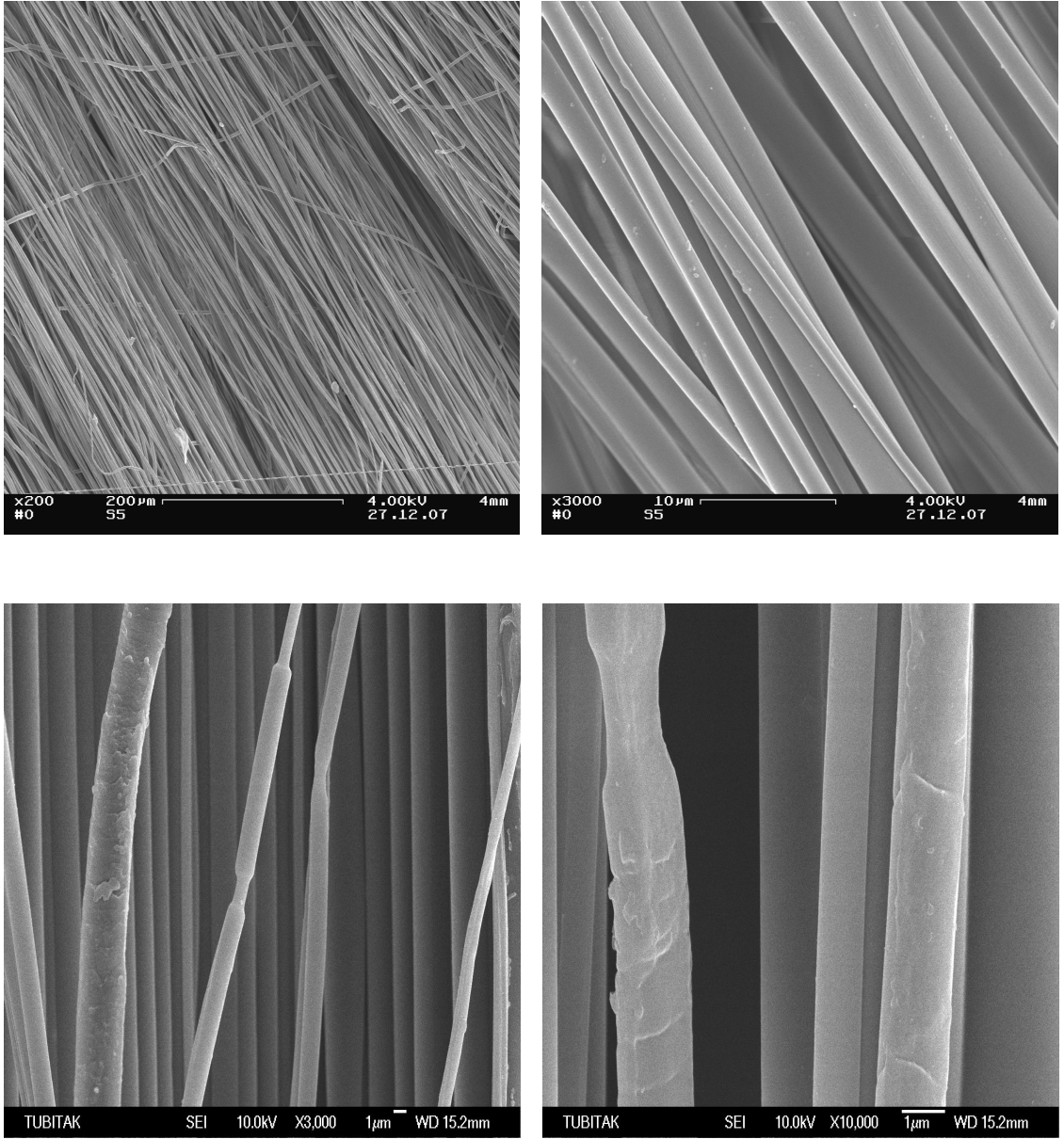
Taramalı elektron mikroskobu ile içeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanolifler incelendiğinde de; liflerin yapı içerisinde tam olarak paralel yerleşmediği görülmüştür. Lif eksenine boyunca üniform bir çap dağılımının olduğu gözlenmektedir. Lif yüzeyi incelendiğinde düzgün bir yüzey görülmektedir ve yapı içinde boncuklaşma yoktur.



Şekil 4.3. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanolifler

Ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanolif yüzey görüntülerinde ise daha kalın lifler elde edilmesine rağmen; lifler çoğunlukla paralel ve lif eksenine boyunca çap üniformdur. Lif yüzeyi incelendiğinde ise yüzeyin pürüzsüz olmadığı, yüzeyde bazı

katlanmaların olduğu gözlenmiştir. Pek çok yerde liflerde boyun vermelerin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4. İçeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanolifler

Artan PET konsantrasyonu lif üniformitesinde artışa neden olmaktadır. Ayrıca artan PET konsantrasyonu ile nanoliflerin yapı içindeki dağılımı düzelmektedir ve lif çapları artmıştır. Fakat yapı içerisindeki çap dağılımı genişlemiştir.

Lif kalınlığı, lif oryantasyonu, lif çap dağılımı ve lif üniformitesi elektrospun nanoliflerden oluşan yapıda çok önemli yapısal karakteristiklerdendir ve pek çok özelliği etkiler.

4.1.3. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Liflerin serbest yüzey enerjileri liflerin diğer liflerle etkileşimini belirleyen önemli özelliklerden biridir. Liflerin serbest yüzey enerji değerlerini bilmek, ıslanabilirlik, adhezyon, absorpsiyon gibi yüzey karakteristiklerini anlamada yardımcı olur (Hsieh 2001).

Çizelge 4.2 farklı polimer konsantrasyonlarından elektro çekim yöntemi ile üretilmiş PET nanoliflerin temas açılarını ve serbest yüzey enerjisi değerlerini göstermektedir.

Çizelge 4.2. PET nanoliflerin temas açısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri

Malzeme	Θ (°)	γ (mN/m)
Ağırlıkça %13 oranında PET içeren nanoyüzey	104.23	204.17
Ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanoyüzey	130.27	78.90
Ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanoyüzey	160.42	70.16

Nanoyapı içerisindeki polimer konsantrasyonundaki artış nanoyüzeylerin temas açılarında artışa neden olmuştur. Fakat polimer konsantrasyonundaki artış serbest yüzey enerjisi değerlerini düşürmüştür. Konvansiyonel PET liflerinin düşük yüzey enerjileri ile bağlantılı olarak 70-75 °C aralığında temas açısı değerleri gösterdiği bilinmektedir (Hsieh 2001). PET nanoliflerin lif çapındaki azalma, nanoyüzeylerin süper hidrofobik yüzey özelliği kazanmasına neden olmuştur.

4.2. Nanoliflerin Mekanik Karakterizasyonu Sonuçları

4.2.1. Kopma Mukavemeti ve Uzaması Testi Sonuçları

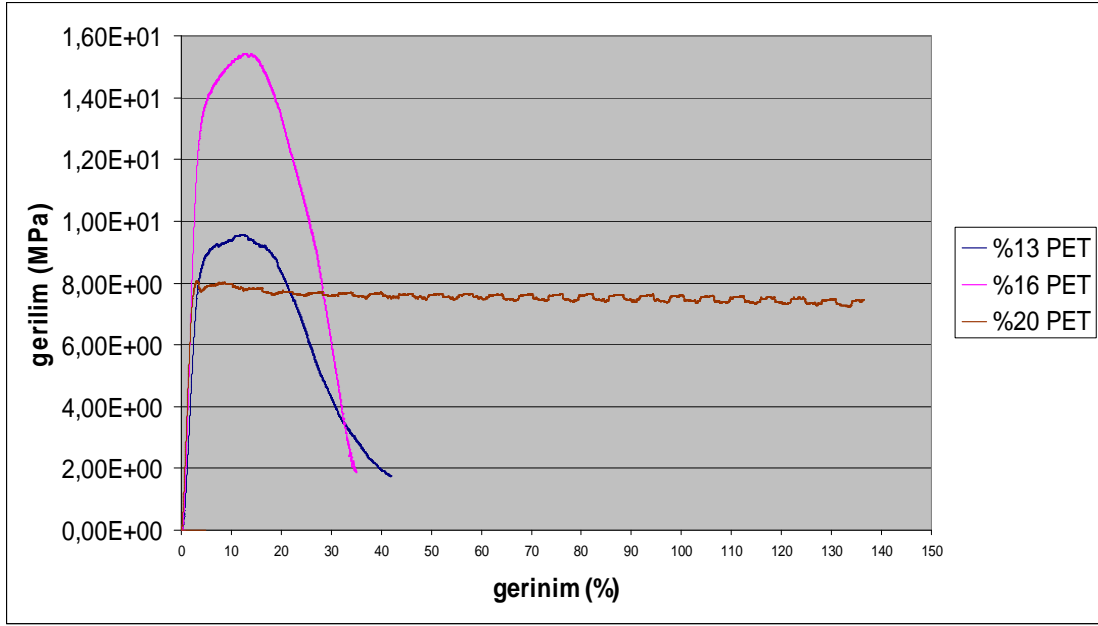
Elektro çekim yolu ile üretilen PET nanoyüzeylerin mekanik analizleri için kopma mukavemeti ve uzaması testleri yapılmıştır. Kopma mukavemeti ve uzaması testleri nanoliflerin paralel yerleştiği yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3 Young modülü ve kopma uzaması değerlerini, Şekil 4.5 ise farklı konsantrasyonlarda PET içeren nanoliflerden oluşan yüzeylerin gerilme-gerinim eğrilerini göstermektedir.

İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET bulunan yüzey, lif eksenini boyunca üniform çapa sahip olmasından ve lif çap dağılımının dar bir aralıkta olmasından ötürü en yüksek modülü göstermiştir. İçeriğinde ağırlıkça %13 ve %16 oranlarında PET bulunan yüzeyler benzer kopma uzaması değerlerine sahiptir. Fakat içeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET bulunan yüzey oldukça sünek bir yapıya sahiptir ve kopmadan uzamaya devam etmiştir.

İçeriğinde ağırlıkça %13 ve %16 oranlarında PET bulunan yüzeyler benzer gerilme-gerinim eğrilerine sahiptir. Bütün nanoyüzeyler için gerilme-gerinim eğrilerinde bir başlangıç lineer kısım elde edilmiştir. Gerilme-gerinim eğrilerinin başlangıç kısmı lif topluluğu içindeki koheziv kuvvetlerden dolayı oluşan deformasyona yüksek dayanıma uygun olarak tipik elastik davranışı göstermiştir ve eğrinin bu kısmı lif oryantasyonu, lif üniformitesi ve lif çap dağılımı gibi nanoyüzey karakteristiklerinden etkilenir. Eğrilerin bu başlangıç kısmı aynı zamanda Young modül değerini belirler ve plastik deformasyona karşı direnci gösterir. Eğrilerin başlangıç kısmında lif çapı ve ince yapı gibi tek lif özelliklerinin hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Lineer başlangıç kısmından sonra bir akma bölgesi gözlenmiştir. Lif yüzeyi genişliğindeki belirgin azalma liflerin tekrar oryante olmasına ve liflerin yapı içinde kaymasına yol açmıştır. Akma bölgesinden sonra liflerin kopmasından dolayı gerilme-gerinim eğrisinde aşamalı düşüş bölgesi gelmektedir. Gerilme-gerinim eğrilerinin son kısmı daha çok lif özelliklerinden etkilenmektedir (Veleirinho ve ark. 2008). İçeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET bulunan yüzey akma bölgesi yerine akma noktası göstermiştir ve kopmadan uzamıştır. Fakat nanoyüzeylerin mekanik özelliklerinin genelinde lif özelliklerinin etkisi büyüktür.

Çizelge 4.3. Poliester nanoyüzeylerin Young modülü ve kopma uzaması değerleri

Malzeme	Young Modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
%13 PET	2.399	41
%16 PET	3.621	35
%20 PET	2.957	-



Şekil 4.5. Poliester nanoyüzeylerin gerilme-gerinim eğrileri

4.3. Nanoliflerin Termal Karakterizasyonu Sonuçları

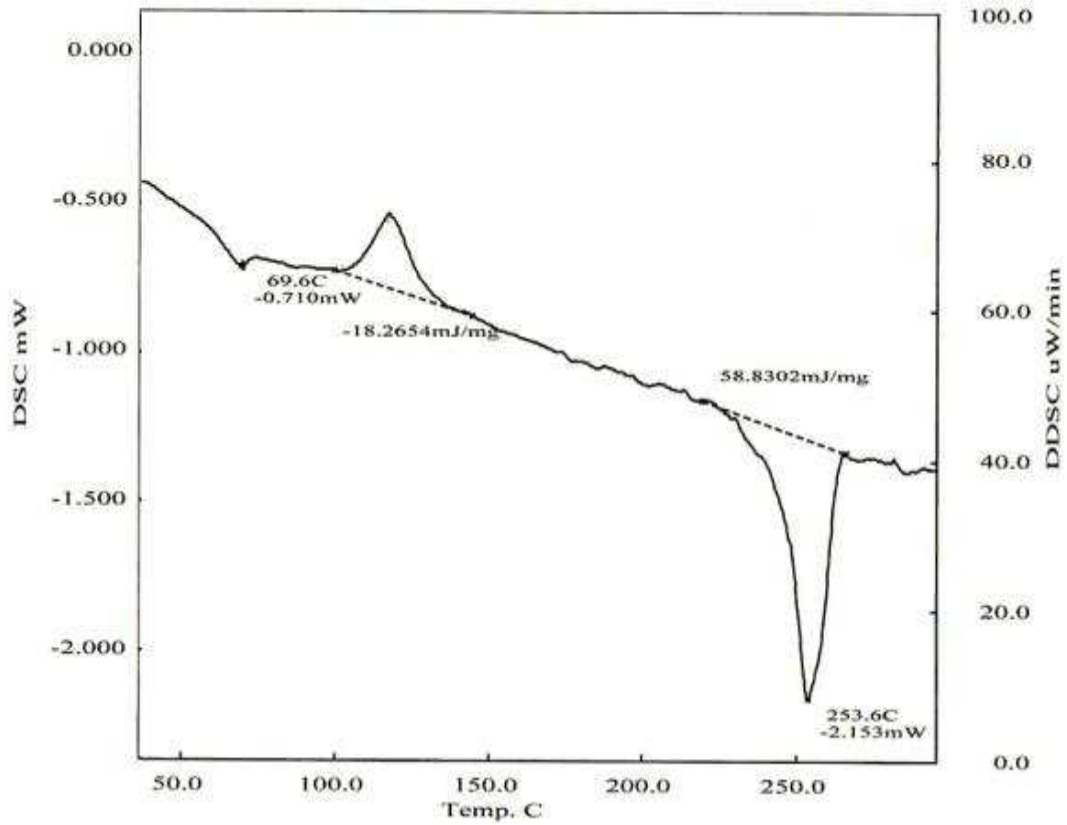
4.3.1. DSC Analizi Sonuçları

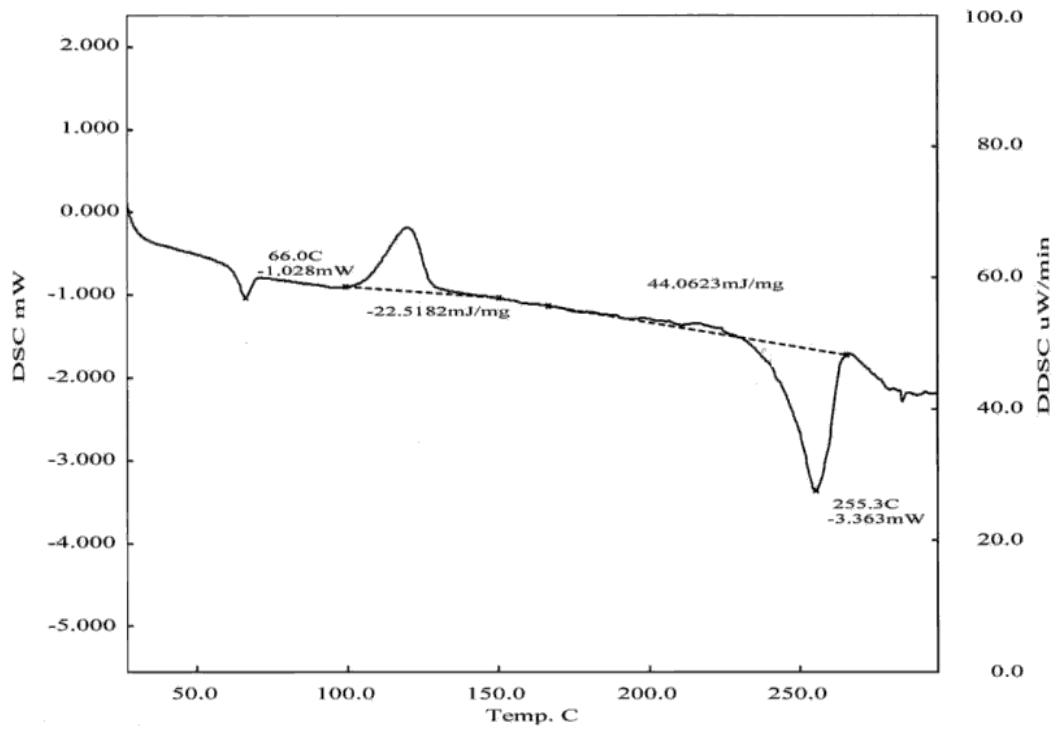
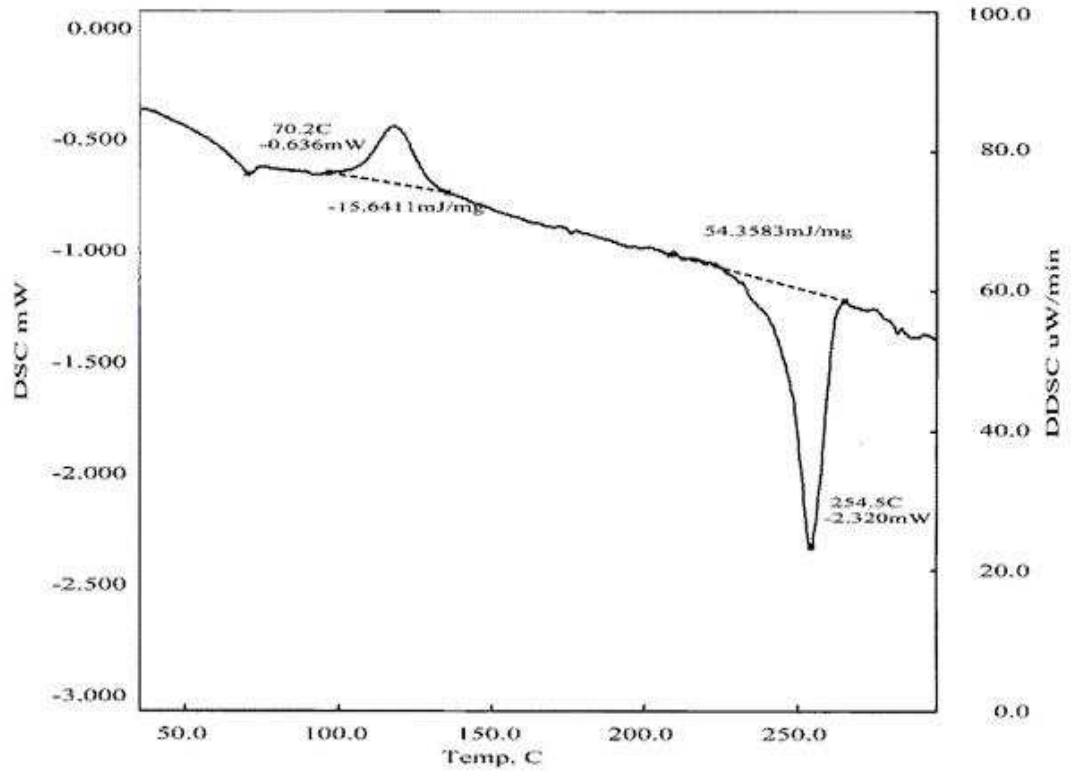
Elektrospun nanoyüzeyler termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri (DSC) ile yapılmıştır. Şekil 4.6 farklı PET konsantrasyonlardan elde edilen nanoyüzeylerin termogramlarını göstermektedir. Çizelge 4.4 ise termogramlardan elde edilen verileri göstermektedir. Genel olarak elde edilen eğriler konvansiyonel PET liflerinden elde edilen eğriye benzerdir (Velerinho ve ark. 2007). Deneyleerde oda sıcaklığından 300 °C'ye çıkılmıştır. DSC eğrilerinde 70 °C civarında bir endotermik pik görülmektedir. Bu piki 110 °C civarında küçük bir ekzotermik pik takip etmektedir. Daha sonra ise 225 °C civarında geniş bir endotermik pik görülmektedir. İlk endotermik pik polimerin (T_g) camı geçiş sıcaklığını göstermektedir. İkinci pik polimerin soğuk kristalizasyon sıcaklığıdır. Elektro çekim prosesinden sonra lif içinde kristallenebilir molekül zincirleri kalmıştır ve DSC taraması sırasındaki sıcaklıktan dolayı bu molekül zincirleri kristalin bölgelere dönüşmüşlerdir. Son endotermik pik erime sıcaklığını (T_m) göstermektedir. Bütün numunelerde tek bir erime piki elde edilmiştir. Bu durum DSC taraması sırasında oluşan kristalin bölgelerin erimesi ile alakalıdır.

Polimer konsantrasyonundaki artış aynı zamanda erime sıcaklığında artışa (T_m) ve segmental hareketliliği gösteren erime entalpisinde (ΔH_m) azalmaya yol açmıştır. Homopolimerlerin segmental hareketliliği moleküler ağırlık ile belirlenir. Yüksek oranda polimer içeriğinden dolayı ağırlıkça %20 oranında PET bulunduran elektrospun nanolifler yüksek moleküler ağırlığa sahiptirler.

Çizelge 4.4: Diferansiyel taramalı kalorimetre analizlerinden elde edilen veriler

Malzeme	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)
%13	69.6	112.0	-18.2654	253.6	58.8302
%16	70.2	114.4	-15.6411	254.5	54.3583
%20	66.0	111.5	-22.5182	255.3	44.0623





Şekil 4.6. Sırasıyla içeriğinde %13, %16 ve %20 oranında PET içeren nanoyüzeylerin DSC termogramları

Soğuk kristalizasyon piklerinin genişliği bütün numuneler için hemen hemen aynıdır. Fakat soğuk kristalizasyon entalpileri herhangi bir model takip etmez. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanoyüzeyler en düşük kristalizasyon entalpisini gösterirken, içeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanoyüzeyler en yüksek entalpiyi vermektedir. Kristalizasyon entalpisi kristallebilir serbest amorf bölgelerin miktarını göstermektedir. Düşük kristalizasyon entalpisi az miktarda kristallenebilir serbest amorf bölgelerin olduğunu belirtir. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET içeren nanoyüzeyler en yüksek camlaşma sıcaklığına sahiptir. Bu durum nanoyüzeyin amorf bölge yapısı içinde daha iyi moleküler oryantasyon olduğunu gösterir.

4.4 Nanoliflerin Termomekanik Karakterizasyonu Sonuçları

4.4.1 DMA Analizi Sonuçları

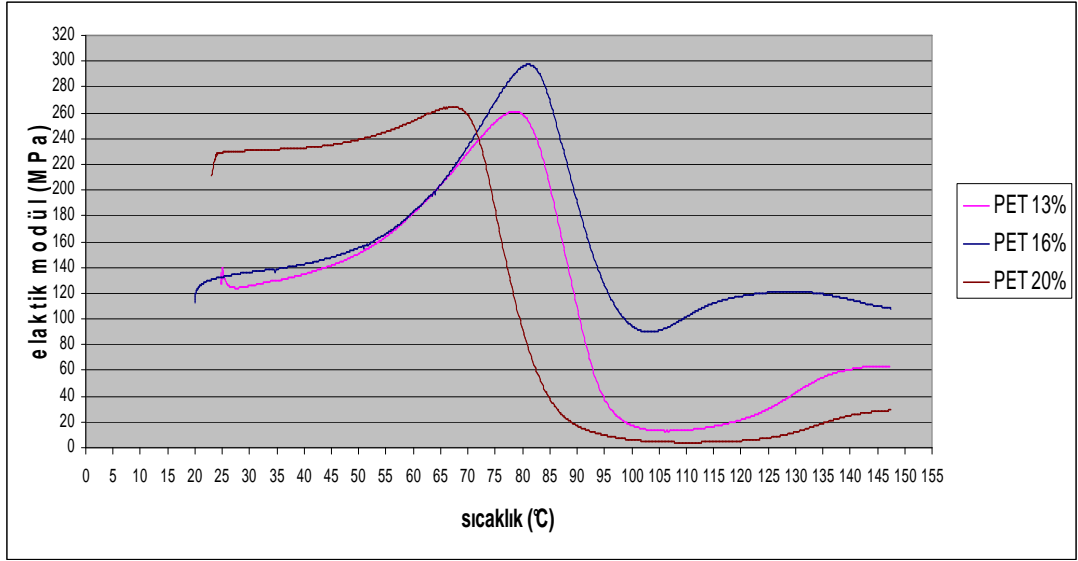
Dinamik mekanik özellikler malzemelerin periyodik kuvvetler altındaki mekanik özellikleridir. Dinamik mekanik analizler sonucunda dinamik elastik modül (storage modulus) (E'), viskozik modül (E'') ve mekanik sönümleme ($\tan \delta$) verileri elde edilir.

Dinamik elastik modül Young modülüne denktir. Viskozik modül ise gevşeme yüzünden absorbe edilen enerjinin ölçüsüdür ve içsel hareketlerin mekanizmasını anlamada yararlıdır. Genellikle termoplastiklerde moleküler hareketlilik etkilendiği için elastik ve viskozik modül sıcaklıkla beraber değişir.

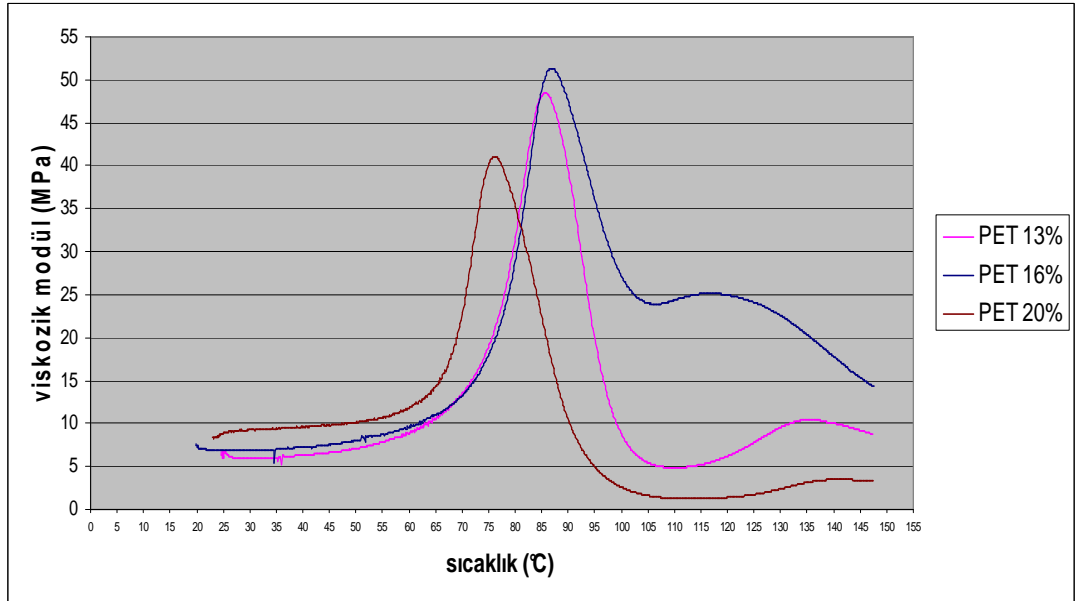
Sönümleme faktörü $\tan \delta$ viskozik modülün dinamik elastik modüle oranıdır ve camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için kullanılır. Polimerlerin dinamik mekanik özellikleri genellikle geniş sıcaklık aralıklarının üzerinde çalışılır (Yang ve ark. 2007).

Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 sırasıyla elektrospun nanoyüzeylerin dinamik elastik modül, viskozik modül ve $\tan \delta$ eğrilerini göstermektedir. Çizelge 4.5 elastik modül değerlerini ve Çizelge 4.6 nanoyüzeylerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) göstermektedir. $\tan \delta$ eğrilerinde pik sıcaklıkları camsı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelir. Ancak bu değerlerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneylerinden okunan camsı geçiş sıcaklıklarından (T_g) daha yüksek olduğu bilinmektedir (Chartof ve ark. 1994). Nanoyüzeylerin DMA analizlerinden elde edilen $\tan \delta$ eğrileri benzer

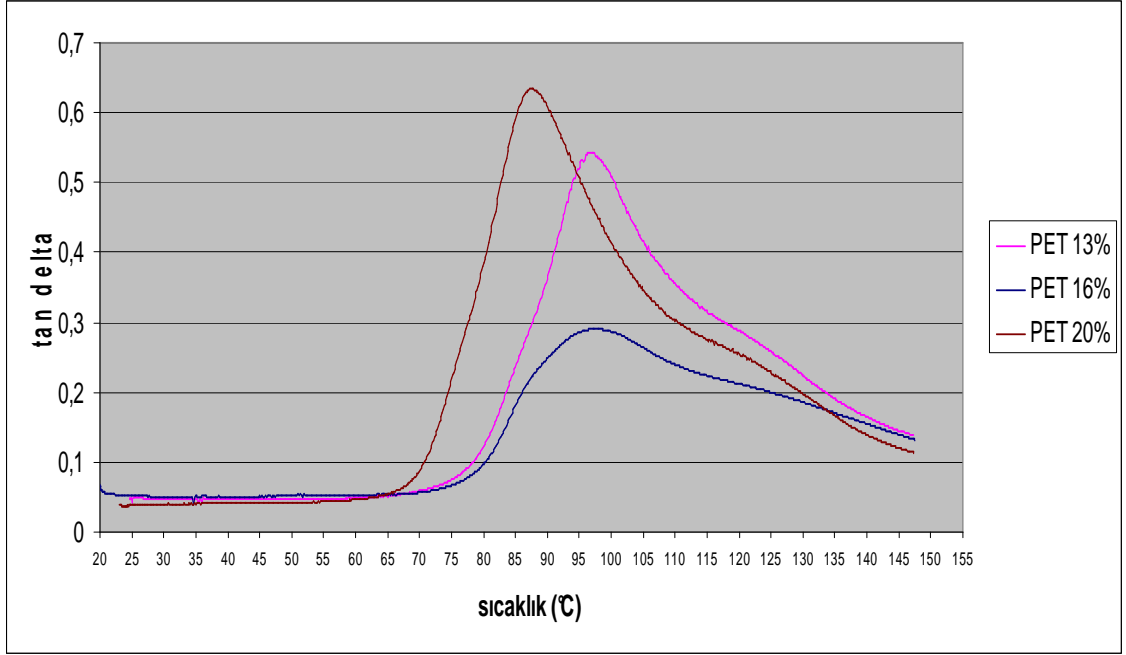
davranış göstermektedir. Elde edilen pikler yüksek sıcaklıklarda genişlemeyle birlikte simetrik değildir. Pik camısı geçiş sıcaklığı davranışından ötürü oluşmuştur. İçeriğinde %16 oranında PET içeren nanoliflerden oluşan yüzey küçük fakat yüksek sıcaklıklarda geniş pike sahiptir. Bu durum amorf yapıdaki uzayan molekül zinciri içeriğinin yüksek olmasına bağlanabilir (Wu ve ark. 1996). Non-kristalin oryantasyondaki bu artış mekanik özelliklerin gelişmesinde önemli bir rol oynar.



Şekil 4.7. Poliester nanoyüzeylerin elastik modül – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.8. Poliester nanoyüzeylerin viskozik modül – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.9. Poliester nanoyüzeylerin $\tan \delta$ – sıcaklık eğrileri

Çizelge 4.5. Poliester nanoyüzeylerin elastik modül değerleri

Malzeme	Elastik Modül (MPa)
%13 PET	124
%16 PET	127
%20 PET	229

Çizelge 4.6. Poliester nanoyüzeylerin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri

Malzeme	T_g (°C)
%13 PET	96
%16 PET	98
%20 PET	87

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 numunelerin dinamik elastik modül ve viskozik modül değerlerini göstermektedir. Beklendiği gibi içerisinde ağırlıkça %20 oranında PET içeren nanoliflerden oluşan yüzeyler düşük sıcaklıklarda en yüksek dinamik elastik modülü göstermişlerdir. Fakat daha yüksek camısı geçiş sıcaklığına (T_g) yakın sıcaklıklarda diğer yüzeyler yaklaşık olarak aynı kalırken içeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET

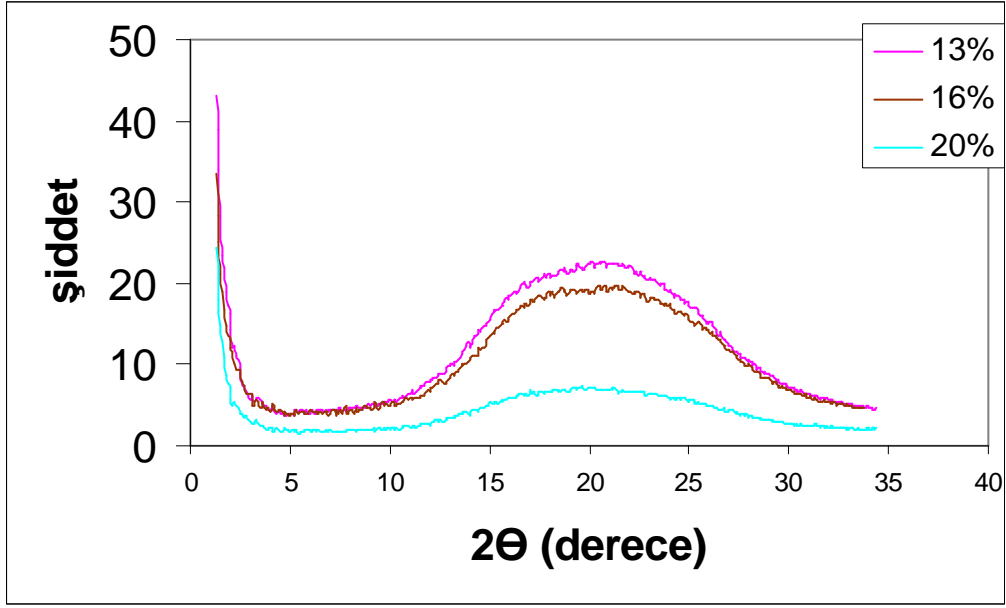
bulunduran nanoliflerden oluşan yüzey daha yüksek dinamik elastik modül değeri vermiştir.

İçeriğinde ağırlıkça %20 oranında PET bulunduran nanoliflerden oluşan yüzey düşük sıcaklıklarda düz bir alan vermektedir. Bu durumu öncelikle küçük bir artış takip eder. Daha sonra 70 °C civarında hızlı bir düşüş görülür. Bu düşüşün nedeni düzensiz bölgelerdeki gevşeme prosesinin başlangıcıdır. Fakat içeriğinde ağırlıkça %13 ve %16 oranında PET bulunduran nanoliflerden oluşan yüzeyler benzer değerlere ve benzer eğri şekillerine sahiptirler. İçeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET bulunduran nanoliflerden oluşan yüzeyin modülünde 130 °C civarında hafif bir artış görülür. Bu durum ısıtma prosesi sırasında düzensiz bölgelerdeki moleküler oryantasyonun iyileşmesi ve kristalizasyon ile açıklanır.

4.5 Nanoliflerin İç Yapı Analizi Sonuçları

4.5.1 X-ışını Deneylerinin Sonuçları

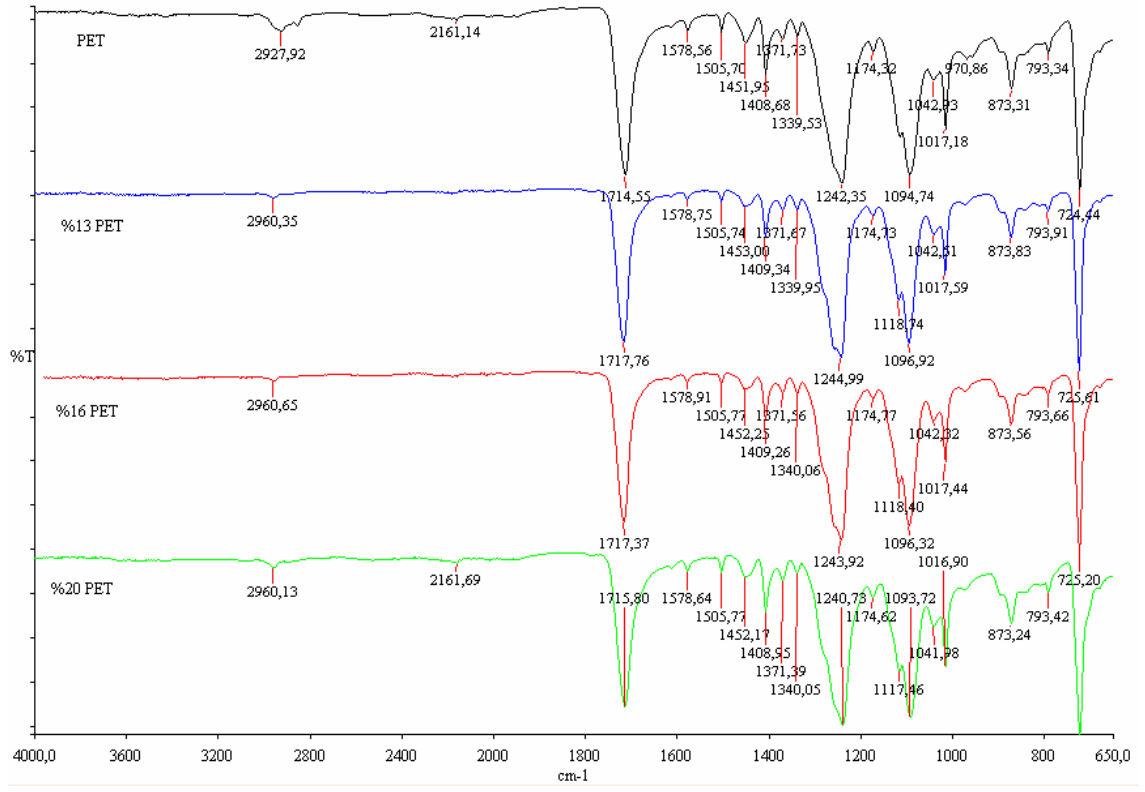
Şekil 4.10 numunelerin X ışını difraksiyon analizlerini göstermektedir. X-ışını difraksiyon eğrilerinde hiçbir keskin kristalin piki görülmemektedir. Böylece farklı konsantrasyonlarda PET içeren elektrospun liflerde kristalizasyon olmadığı anlaşılmaktadır. Bütün eğriler geniş yayılma saçılması profiline sahiptir (Wu ve ark. 1996).Elektro çekim prosesinde lif yapısı çözücü uzaklaşması ve liflerin uzaması olarak iki ana proses etkisi altında oluşmaktadır. Elektrospun liflerin kristalizasyonu polimer zincirlerinin ani katılaşmasından dolayı gecikmektedir.



Şekil 4.10. Nanoyüzeylerin X ışını difraksiyonu eğrileri

4.5.2. FTIR Analizi Sonuçları

FTIR analizleri elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin yapısal analizlerini yapabilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. FTIR analizlerinin sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir. Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde yaklaşık olarak 1715 cm^{-1} (aromatik ester C=O gerilim titreşimi), 1245 cm^{-1} (aromatik ester C-C-O gerilim titreşimi) ve 1100 cm^{-1} ’de (aromatik ester O-C-C gerilim titreşimi) piklerinin olduğu görülmektedir. Bu üç pik de poliesterlere ait karakteristik piklerdir. Dolayısıyla her üç numunenin de konvansiyonel PET eğrisi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.11 konvansiyonel ve nanoliflerden oluşan yapıların FTIR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.11. FTIR analiz sonuçları

5. SONUÇ

Bu çalışmada elektro çekim yöntemiyle üretilen PET liflerinin nano boyuttaki özellikleri incelenmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda PET içeren üç ayrı çözelti hazırlanmış ve bu çözeltilerden elektro çekim yöntemi ile nanolifler içeren yüzeyler oluşturulmuştur.

Çalışmalar sonucunda polietilen tereftalat nanoliflerin uygun çözücüler kullanılarak elektro çekim metodu ile başarıyla üretildiği görülmüştür. Çalışmanın diğer adımında PET nanoliflerin yüzey karakterizasyonu, mekanik karakterizasyonu, termal karakterizasyonu, termomekanik karakterizasyonu ve iç yapı analizleri yapılmıştır.

Optik mikroskop ve SEM ile yapılan yüzey analizleri ile nanoliflerin çapları, yapı içindeki dağılımları, polimer konsantrasyonunun etkisi hakkında bilgi alınmıştır. Birçok araştırmacı polimer konsantrasyonunun elektrospun liflerin oluşumunda önemli rol oynadığını göstermiştir. Genellikle polimer konsantrasyonu arttıkça ortalama lif çapı da artar ve lif hataları (ör. boncuklanma) azalır. Yaptığımız çalışmada oluşan lifler de bu genel düşünceyi desteklemiştir. Uygun çözücü ve oranı kullanımıyla düzgün lif kesitli ve boncuklaşmanın olmadığı nanoyüzeyler elde edilmiştir. Aynı üretim parametreleri altında artan polimer konsantrasyonu daha kalın çaplı lif oluşumuna neden olmuştur.

Ayrıca çözeltideki polietilen tereftalat oranı arttıkça lifin iç yapısı değişmekte ve moleküllerin yönelmesi farklı olmaktadır. Artan PET konsantrasyonu damlacık ve boncuklaşmanın belirgin şekilde azalmasıyla beraber lif üniformitesinde artışa ve lif morfolojisinin daha düzgün olmasına neden olur. Bu etki arayüzey artışına karşı davranan yüzey gerilimine karşı olan çözelti viskozitesindeki artış ile nitelendirilir.

Üretilen nanoyüzeylerin temas açısı ölçümleri ile nanoyüzeylerin ıslanabilirliği ile ilgili bilgi alınmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki artan polimer konsantrasyonu ile temas açıları artmış fakat serbest yüzey enerjileri düşmüş ve nanoyüzeylerin ıslanabilirliği azalmıştır. Bu durum konvansiyonel PET lifleri ile karşılaştırıldığında nano boyutta malzemenin daha yüksek hidrofobik olduğunu, malzeme davranışının değiştiğini gösterir.

Çözeltideki Polietilen tereftalat oranının değişimiyle nanoliflerin mekaniksel özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. Mekanik analizler en yüksek modüllü nanoyüzeyin %16 oranında PET içeren numune olduğunu göstermiştir. Bu durum nanoliflerin eksen

boyunca üniform çapa sahip olması ve yapı içerisindeki liflerin çap dağılımının dar bir aralıkta görülmesi ile açıklanmıştır.

DSC ile elde edilen sonuçlar konvansiyonel PET liflerinin davranışı ile uyumludur. Termogramlarda görülen ikinci pik polimerin soğuk kristalizasyon sıcaklığıdır. Bütün numunelerde soğuk kristalizasyon pikinin görülmesi numunelerin lif üretimi esnasında yeterli derecede kristallenmediğini gösterir. Elektro çekim prosesinden sonra lif içinde kristallenebilir molekül zincirleri kalmıştır ve DSC taraması sırasındaki sıcaklıktan dolayı bu molekül zincirleri kristalin bölgelere dönüşmüşlerdir. DMA ve DSC'den elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, en yüksek camsı geçiş sıcaklığına içeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET bulunduran numuneye ait olduğu görülmüştür.

DMA analizlerinden elde edilen $\tan \delta$ eğrileri benzer davranış göstermektedir. Elde edilen pikler yüksek sıcaklıklarda genişlemeyle birlikte simetrik değildir. Pik camsı geçiş sıcaklığı davranışından ötürü oluşmuştur. İçeriğinde %16 oranında PET içeren nanoliflerden oluşan yüzey küçük fakat yüksek sıcaklıklarda geniş pike sahiptir. Bu durum amorf yapıdaki uzayan molekül zinciri içeriğinin yüksek olması ile açıklanmıştır. Non-kristalin oryantasyondaki bu artış mekanik özelliklerin gelişmesinde önemli bir rol oynar.

X ışını difraksiyonu analizleri ile nanoyüzeyler incelendiğinde hiçbir numunenin kristallenmediği gözlenmektedir. Kristallenme görülmemesinin sebebi lif üretim esnasında şırınga ucu ile toplama yüzeyi arasında gerçekleşen hızlı katılma nedeniyle polimer zincirlerinin paketlenmesinin gecikmesi şeklinde açıklanmıştır. FTIR analizleri sonucunda ise birbiri ile uyumlu spektrumlar elde edilmiştir. Spektrumlar konvansiyonel PET spektrumu ile de uyumludur.

Tüm sonuçlar incelendiği zaman; en yüksek Young modülünü vermesi, hem DMA hem de DSC analizleri sonucu elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarında en yüksek değere sahip olması, $\tan \delta$ eğrilerinde yüksek sıcaklıklarda amorf bölge oryantasyonunda iyileşme görülmesi, nanoliflerin ekseni boyunca üniform çapa sahip olması ve yapı içerisindeki liflerin çap dağılımının dar bir aralıkta görülmesi nedeniyle içeriğinde ağırlıkça %16 oranında PET bulunduran poliester nanoyüzeyin içeriğinde ağırlıkça %13 ve %20 oranında PET bulunduran poliester nanoyüzeylere göre daha iyi performans gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmayı zenginleştirmek için gelecekte daha detaylı yüzey çalışmaları yapılarak nano boyutlara inildikçe liflerde meydana gelen yüzey değişimleri açıklanabilir. Lif yüzeyleri için atomik kuvvet (AKM) ölçümleri yapılabilir. Ayrıca lif üretiminden sonra bir çekim prosesi ile lif kristalizasyonunda artış sağlanabilir.

KAYNAKLAR

AGARWAL, S., J. H. WENDORFF, A. GREINER. 2008. Use of Electrospinning Technique for Biomedical Applications, 49: 5603-5621

BARNES, C. P., S. A. SELL, E. D. BOLAND, D. G. SIMPSON, G. L. BOWLIN. 2007. Nanofiber Technology: Designing the Next Generation of Tissue Engineering Scaffolds, *Advanced drug Delivers Reviews*, 59: 1413-1433

BOGNITZKI, M., W. CZADO, T. FRESE, A. SCHAPER, M. HELLWIG, M. STEINHART, A. GREINER, J. H. WENDORFF. 2001. Nanostructured Fibers via Electrospinning, *Advanced Matter*, 13: 70- 72

CHARTOFF, R.P., P.T. WEISMANN, A. SIRCAR. 1994. The Application of Dynamic Mechanical Methods to Tg Determination in Polymers- An Overwiev. In: R. J.Seyler (Editor), *ASTM International*, p. 107

FONG, H., I. CHUN, D. H. RENEKER. 1998. Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning, *Polymer*, 40: 4585-4592

FRENOT, A., I. S. CHRONAKIS. 2003. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8: 64-75

GREINER, A., J. H. WENDORFF. 2007. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angwandte Chemie*, 46: 5670-5703

HATİBOĞLU, B. 2006. Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers using Atomic force Microscopy (AFM) Ph. D. Thesis (unpublished), North Carolina State University, p. 15-17

HSIEH, Y. 2001. Surface Characteristics of Polyester Fibers. In:C. M. Pastore and P. Kiekens (Editors), *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*, Markel Dekker Inc., USA, p.33-57

http://www.apparesearch.com/Education/Research/Nonwoven/Images_2001_Kermit_Ducket/nonwoven_mtblfig1.jpg, Erişim Tarihi: 12.07.2008. KONU: Meltblown

http://bolum.tekstilder.org/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=21&Itemid=41, Erişim Tarihi: 01.09.2008. KONU: Lyocell Lifleri

<http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/052025.pdf>, Erişim Tarihi: 22.09.2008. KONU: A New Class of Nonwovens

<http://www.drexel.edu/coe/research/conferences/NATOASI2003/manuscripts/1.1%20Ko.pdf>, Erişim Tarihi: 23.07.2008 KONU: Nanofiber Technology: Bridging the Gap Between Macro and Nano World

<http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Bicomponent%20fibers.htm>, Erişim Tarihi: 01.09.2008. KONU: Bicomponent Fibers

<http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Spunbond%20Technology.htm>. Erişim Tarihi:22.09.2008 KONU: Spunbond Tecnoloji

http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/dokumanlar/Nanoteknoloji_UNAM.pdf, Erişim Tarihi:01.08.2008 KONU: Yeni Bir Teknoloji Devrimi Nanoteknoloji

<http://www.whatispolyester.com/history.html>, Erişim Tarihi:15.09.2008. Konu:History of Polyester

LEE, K. H., H. Y. KIM, M. S. KHIL, Y. M. RA, D. R. LEE. 2003. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning, Polymer , 44: 287–1294

MEI, F., D. CHEN. 2008. Operational Modes of Dual-capillary Electrospinning and the Formation of the Stable Compound Cone-jet Mod, Aerosol and Air Quality Research, 8 (2): 218-232

MO, X. M., C. Y. XU, M. KOTAKI, S. RAMAKRISHNA. 2004. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation, *Biomaterials*, 25: 1883–1890

NAIN, A. S., J. C. WONG, C. AMON, M. SINI. 2006. Drawing Suspended Polymer Micro/Nanofibers Using Glass Micropipettes, *Applied Physics Letters*, 18: 183105-7

ONDARÇUHU, T., C. JOACHIM. 1998. Drawing A single Nanofibre Over Hundreds of Microns, *Europhysics Letters*, 42 (2): 215-220

ÖZDOĞAN, E., A. DEMİR, N. SEVENTEKİN. 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3:159-163

PARLAKYİĞİT, P., M. TOPALBEKİROĞLU. 2005. Nanoteknoloji Yöntemi ile Dokusuz Yüzey Eldesi, *Tekstil Maraton*, 76: 78-80

RAMAKRISHNA S., K. FUJIHARA, W. TEO, T. LIM, Z. MA. 2005. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore p.10-15

REESE, G. 2003. Polyester Fibers: Fiber Formation and End-Use Applications. In: J. Scheirs, T. E. Long (Editors), *Modern Polyesters Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley and Sons Ltd., England, p. 401-433

RUTLEDGE, G. C., S. V. FRIDRIKH. 2007. Formation of fibers by electrospinning, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59: 1384–1391

SUBBIAH, T., G. S. BHAT, R. W. TOCK, S. PARAMESWARAN, S. S. RAMKUMAR. 2005. Electrospinning of Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 557-569

ŞENOL, F., A. E. TAYYAR, G. DOĞAN, N. YAMAN. 2005. Nanolifler ve Uygulama Alanları, Tekstil Maraton, 78: 20-27

TEO, W. E., S. RAMAKRISHNA. 2006. A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies, Nanotechnology, 17: 89-106

THERON, A., E. ZUSSMAN, A. L. YARIN. 2004. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions, Polymer , 45: 2017–2030.

ÜREYEN, M. E. 2006. Nanoteknoloji ve Türk Tekstil ve Hazır Giyim Sektörleri, Bilim ve Teknik, 469:26-28

VELERINHO, B., M. F. REI, J. A. LOPES-DA-SILVA. 2007. Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene) Nanofiber Mats, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 46:460-471

VELU, Y., R. FARER, T. GHOSH, A. SEYAM. 2000. Formation of Shaped/Molded Meltblowing Structures, Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, 1:1-13

WU, G., J. JIANG, P. A. TUCKER, J. A. CUCULO. 1996. Oriented Noncrystalline Structure in PET Fibers Prepared with Threadline Modification Process, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 34: 2035-2047

WU, Y., L. L. HENCH, J. DU, K. CHOY. 2004. Preparation of Hydroxyapatite Fibers by Electrospinning Technique, Journal of American Ceramic Society, 87: 1988–1991 (2004)

ZUSSMAN, E., A. THERON, A. L. YARIN. 2003. Formation of Nanofiber Crossbars in Electrospinning, Applied Physics Letters, 82 (6): 973-975

ZUSSMAN, E., M. BURMAN, A. L. YARIN, R. KHALFIN, Y. COHEN. 2006.
Tensile Deformation of Electrospun Nylon-6,6 Nanofibers, *Journal of Polymer Science:
Part B: Polymer Physics*, 44: 1482-1489

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü çalışmalarım sırasında her konuda gösterdiği büyük ilgi ve destek için, üzerimde çok büyük emeği bulunan değerli danışman hocam Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER'e,

Lisans eğitimimden günümüze kadar üzerimde büyük emekleri bulunan Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. H. Rifat ALPAY başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma,

Bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan İsrail Technion Üniversitesi'ne, yardım ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Eyal ZUSSMAN ve ekip arkadaşlarına,

Destek ve yardımları için Araő. Gör. Dr. Serpil KORAL KOÇ ve Araő. Gör. Duygu YILMAZER başta olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma,

Eđitim hayatım boyunca gösterdikleri ilgi, yardım, destek ve sabırları için sevgili annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Bursa'da doğdu. İlk öğrenimini Gemlik Şehit Cemal İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Gemlik Celal Bayar Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. Lisans öğrenimini 2006 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.