

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

**ELEKTROSPİNLEME YÖNTEMİ İLE POLİAKRİLİK
ASİT/POLİETİLENİMİN (PAA/PEI) NANOLİFLERİN
HAZIRLANMASI VE ÇEŞİTLİ TERMAL,
SPEKTROSKOPİK VE MİKROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan KARAHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE

Prof. Dr. İbrahim USLU

NİSAN 2017

ÇORUM

Gökhan KARAHAN tarafından hazırlanan “Elektrospinleme yöntemi ile poliakrilik asit/polietilenimin (PAA/PEI) nanoliflerin hazırlanması ve çeşitli termal, spektroskopik ve mikroskopik özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 26/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet Levent AKSU (Jüri Başkanı)

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI (Üye)



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 09/05/2017 tarih ve 2017/101 sayılı kararı ile Gökhan KARAHAN’ ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

TEZ BEYANI

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

Gökhan KARAHAN

Gökhan

**ELEKTROSPİNLEME YÖNTEMİ İLE POLİAKRİLİK
ASİT/POLİETİLENİMİN (PAA/PEI) NANOLİFLERİN HAZIRLANMASI VE
ÇEŞİTLİ TERMAL, SPEKTROSKOPİK VE MİKROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan KARAHAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2017

ÖZET

Bu çalışmada, elektroğirme yöntemi kullanılarak polivinil alkol (PVA), polivinil alkol-poliakrilik asit (PVA/PAA) ve polivinil alkol-poliakrilik asit-polietilenimin (PVA/PAA/PEI) nanofiberleri üretilmiş ve bunların spektroskopik, termal ve mikroskopik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta PVA polimerinin sudaki çözeltisi derişimi %10 olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti kullanılarak ve derişimi PVA'nın %10'u olacak şekilde, PAA ilavesi ile ikinci polimer çözeltimiz PVA/PAA karışımı olarak hazırlanmıştır. Üçüncü polimer çözeltisi ise, derişim oranı 10:1 şeklindeki PVA/PAA polimer çözeltisi içerisine PVA'nın %10'una karşılık gelen miktarda PEI ilave edilerek hazırlanmış PVA/PAA/PEI karışımıdır.

Hazırlanan çözeltiler elektroğirme düzeneğinde nanofiber halinde üretilmiştir. En iyi nanofiber üretimi için değişkenlerin optimum değerleri tespit edilmiştir. Buna göre üretim sıcaklığı olarak oda sıcaklığı, uygulanan gerilim değeri 20 kV, şırınga-toplayıcı arasındaki mesafe 12 cm ve polimer akış hızı olarak 1 mL/saat değerleri en uygun değerler olarak belirlenmiştir.

Üretilen PVA, PVA/PAA ve PVA/PAA/PEI nanofiberlerinin yapısal karakterizasyonu Fourier-Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi ile termal karakterizasyonu

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile, yüzey karakterizasyonu ise Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) yapılmış ve her üç nanofiber örneği birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

PVA polimer çözeltisine PAA ve PEI eklenmesi ile üretimi gerçekleştirilen nanofiberlerin karakterizasyon çalışmaları incelendiğinde, PAA ve PEI ilavesinin çapraz bağlanmaları artırdığı, bununla birlikte termal kararlılıkta ve fiber çaplarında da artışa neden olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanofiber, elektroöğirme, polivinil alkol, polietilenimin, poliakrilik asit.

**PREPARATION OF POLYACRYLIC ACID/POLYETHYLENEIMINE
(PAA/PEI) NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE AND
INVESTIGATION OF THEIR VARIOUS THERMAL, SPECTROSCOPIC,
AND MICROSCOPIC PROPERTIES**

Gökhan KARAHAN

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
April 2017

ABSTRACT

In this study, nanofibers of polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl alcohol-polyacrylic acid (PVA/PAA) and polyvinyl alcohol-polyacrylic acid-polyethyleneimine (PVA/PAA/PEI) were produced by electrospinning method and their spectroscopic, thermal and microscopic characterization were carried out.

At the beginning, the solution of PVA polymer in water, whose concentration was 10%, was prepared. The second polymer solution was then prepared as a PVA/PAA mixture using this solution and with PAA addition as a concentration of 10% of PVA. The third polymer solution was a mixture of PVA/PAA/PEI prepared by adding PEI in an amount corresponding to 10% of the PVA in the PVA/PAA polymer solution.

Prepared solutions were transformed to nanofibers forms by electrospinning system. The optimal values of the variables for the best nanofiber production have been determined. Accordingly, as optimum values the production temperature, the applied voltage, the distance between the syringe-collector and the flow rate of the polymer were determined as the room temperature, 20 kV, 12 cm and 1 mL/h, respectively.

Structural characterizations of PVA, PVA/PAA and PVA/PAA/PEI nanofibers were executed by Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. Differential Scanning

Calorimetry (DSC) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) were used for thermal characterization and the surfaces were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM). The results for three different nanofibers were compared each other.

When the characterization studies of the nanofibers produced by adding PAA and PEI to the PVA polymer solution were examined, it was concluded that the addition of PAA and PEI increased cross-linking, resulting in an increase in thermal stability and fiber diameters.

Keywords: Nanofiber, electrospinning, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine polyacrylic acid.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve üniversite hayatım boyunca her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca güler yüzüyle desteğini ve bilgilerini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye teşekkür ederim.

Bu tez konusuyla ilgili bizlere yön veren ve her zaman yanımızda olduğunu hissettiğimiz diğer danışman hocam sayın Prof. Dr. İbrahim USLU'ya teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine FEF19004.13.005 nolu projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca her zaman bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Ertan SÖYLEMEZ'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Nusrat KARAHAN ve annem Zebik KARAHAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, FEF19004.13.005 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
RESİMLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Nanofiberler.....	2
2.2. Nanofiber Kullanım Alanları.....	3
2.3. Nanofiber Üretim Yöntemleri.....	4
2.3.1. Çekme.....	5
2.3.2. Şablon sentezi.....	6
2.3.3. Faz ayırma.....	6
2.3.4. Kendi kendine toplama.....	7
2.3.5. Fibrilasyon.....	8
2.3.6. Bikomponent.....	8
2.3.7. Meltblowing.....	9
2.3.8. Spunbond.....	10
2.4. Elektroğirme Yöntemi.....	11
2.4.1. Elektroğirme yönteminin tarihçesi.....	11
2.4.2. Elektroğirme düzeneği.....	15

2.4.3. Elektroğirme işlemine etki eden parametreler	18
2.4.3.1. Çözelti parametreleri	18
2.4.3.2. İşlem parametreleri.....	20
2.4.3.3. Ortam parametreleri	22
2.5. Literatür Araştırmaları	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.1.1. Polivinil alkol (PVA)	24
3.1.2. Poliakrilik asit (PAA)	24
3.1.3. Polietilenimin (PEI)	25
3.1.4. Kullanılan çözücü	25
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	25
3.3. Çözeltilerin Hazırlanışı	26
3.3.1. PVA polimer çözeltisinin hazırlanışı	26
3.3.2. PVA/PAA polimer çözeltisinin hazırlanışı	27
3.3.3. PVA/PAA/PEI polimer çözeltisinin hazırlanışı.....	27
3.4. Elektroğirme.....	28
3.4.1 Elektroğirme işlemi için yapılan çalışmalar.....	29
3.5. Nanofiberlerin Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Analizi	32
3.6. Termal Analiz (TGA-DTA).....	33
3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC).....	33
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	34
4.1. Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları	34
4.1.1. PVA nanofibere ait FT-IR spektrumu.....	34
4.1.2. PVA/PAA nanofibere ait FT-IR spektrumu	36

4.1.3. PVA/PAA/PEI nanofibere ait FT-IR spektrumu	37
4.2. Nanofiberlerin Termal Analiz (TGA-DTA-DSC) Sonuçları	39
4.2.1. PVA polimerinden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu.....	39
4.2.2. PVA/PAA polimerinden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu	41
4.2.3 PVA/PAA/PEI polimerden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu ..	42
4.2.4. Üretilen tüm nanofibere ait toplu TGA spektrumu.....	43
4.2.5. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) analiz sonuçları.....	44
4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları.....	46
4.3.1. PVA nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	46
4.3.2. PVA/PAA nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	48
4.3.3. PVA/PAA/PEI nanofiberlerin SEM görüntüsü	49
4.3.4. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı doğal ve sentetik liflerin ortalama çap ve % CV değerleri	3
Çizelge 2. 2. Nanofiber Üretim Teknikleri	5
Çizelge 2.3. Elektroğirme işlemine etki eden parametreler	18
Çizelge 3.1. Elektroğirme için ilk uygulanan parametreler.....	30
Çizelge 3.2. Elektroğirme için ikinci uygulanan parametreler.....	31
Çizelge 3.3. Elektroğirme için uygulanan optimum parametreler	31
Çizelge 4.1. Üretilen nanofiberlerin termal özellikleri	44
Çizelge 4.2. Üretilen nanofiberlerin DSC spektrumuna bağlı termal özellikleri	46
Çizelge 4.3. PVA nanofiberin uygulanan parametrelere göre lif çapı	47
Çizelge 4.4. PVA/PAA nonafiberin uygulanan parametrelere göre lif çapı	48
Çizelge 4.5. PVA/PAA/PEI nonafiberin uygulanan parametrelere göre lif çapı	49
Çizelge 4.6. Üretilen nanofiberlerin ortalama lif çapları	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nanofiber uygulama alanları.....	4
Şekil 2.2. Çizme yöntemi ile nanofiber üretimi	5
Şekil 2.3. Şablon sentezi yöntemi ile nanolif üretimi	6
Şekil 2.4. Alumina ultra filtre	6
Şekil 2. 5. Faz ayırma yöntemi ile fiber üretimi	7
Şekil 2.6. Kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanofiber üretimi	8
Şekil 2.7. Bikomponent lif üretimi ile üretilen liflerin kesit ve boy görüntüleri	9
Şekil 2.8. Meltblown yönteminin basit bir gösterimi.....	10
Şekil 2.9. Spunbond yönteminde üretim akışı	11
Şekil 2.10. Zeleny deney düzeneği	13
Şekil 2.11. Taylor'ın deney düzeneği	14
Şekil 2.12. Elektroğirme düzeneğinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.13. Taylor konisi oluşumu	16
Şekil 2.14. Whipping kararsızlığı.....	17
Şekil 2.15. Viskozite ve boncuklu yapı oluşumu.....	19
Şekil 3.1. Polivinil alkolün moleküler yapısı	24
Şekil 3.2. Poliakrilik asitin moleküler yapısı	24
Şekil 3.3. Polietileniminin moleküler yapısı	25
Şekil 3.4. %10'luk Polivinil alkol (PVA) polimer çözeltisi hazırlanışı.....	26

Şekil	Sayfa
Şekil 3.5. PVA/PAA polimer çözeltisi hazırlanışı	27
Şekil 3.6. PVA/PAA/PEI polimer çözeltisi hazırlanışı	28
Şekil 4.1. PVA nanofibere ait FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.2. PVA/PAA nanofibere ait FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.3. PVA/PAA/PEI nanofibere ait FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.4. PVA nanofibere ait TGA eğrisi	40
Şekil 4.5. PVA/PAA nanofibere ait TGA eğrisi	41
Şekil 4.6. PVA/PAA/PEI nanofibere ait TGA eğrisi	41
Şekil 4.7. Üretilen tüm nanofiber yüzey numunelerine ait toplu TGA eğrisi	43
Şekil 4.8. Üretilen nanofiber numunelerine ait toplu DSC eğrisi	45
Şekil 4.9. PVA/PAA/PEI hibrit polimer çözeltisi ve nanofiber oluşumu	49

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Farklı voltaj değerlerinde hazırlanan PVA nanofiberlerinin SEM görüntüleri. Uygulanan voltaj (A) 10, (B) 15, (C) 20 kV	21
Resim 3.1. Besleme ünitesi	29
Resim 3.2. Döner tambur (toplayıcı)	30
Resim 3.3. Elektroğirme anı	30
Resim 3.4. Toplayıcı yüzeyinde toplanan spinlenmiş nanofiberler	32
Resim 4.1. PVA nanofiberlere ait SEM görüntüleri a)PVAx5000, b)PVAx10000... 47	47
Resim 4.2. PVAx5000 nanofiberlerin çaplarını gösteren SEM görüntüsü	47
Resim 4.3. PVA/PAAx5000 nanofiberlerin çaplarını gösteren SEM görüntüsü	48
Resim 4.4. PVA/PAA/PEIx10000 nanofiberin çaplarını gösteren SEM görüntüsü ..	50
Resim 4.5. Nanofiberlerin SEM görüntüsü; (a) PVA, (b) PVA/PAA, (c) PVA/PAA/PEI.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
kV	Kilovolt
nm	Nanometre
ε	Dielektrik sabiti
q	Damla üzerindeki yük
γ	Damlanın yüzey gerilimi
CV	Değişim katsayısı
a	Damlanın çapı
V_c	Kritik voltaj
H	Elektrotlar arası mesafe
R	Kılcal borunun yarıçapı
L	Kılcal borunun uzunluğu
T	Yüzey gerilimi
cm	Santimetre
m/s	metre/saniye
mL/h	mililitre/saat
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
rpm	Dakikadaki devir sayısı

Kısaltmalar	Açıklama
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Derivativ Termogravimetri
PVA	Polivinil alkol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
PAA	Poliakrilik asit
PEI	Polietilenimin
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
ATR	Attenuated Total Relectance
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi

1. GİRİŞ

Nano Yunanca'dan alınmış bir kelime olup çok küçük, ufacık, anlamına gelmektedir. Ölçü birimi olarak 1 nanometre (nm), metrenin milyarda biridir. Nanoteknoloji maddenin nm (nanometre) boyutunda ki özelliklerini, inceleyen bir teknolojidir. Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak daha yeni özelliklerinin açığa çıkarılması, nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve buna bağlı sistemlerin geliştirilmesidir (Gülsün, 2009).

Yüksek ölçekten nano-ölçeğe doğru gidildikçe malzemelerin yüzey alanı / hacim oranı artar ve bu artış doğrudan malzemeye daha farklı mekaniksel ve elektriksel özellikler kazandırır. Bu nedenle bu alandaki çalışmalar son zamanlarda devletlerin sivil ve askeri alanlarındaki bilim ve teknoloji stratejilerini belirlemek için önemli rol oynar. Bu teknolojiden yararlanarak kendini oluşturan ve sürekli yenileyen sistemler, çok daha hızlı çalışan bilgisayarlar, vücuda uyum sağlayan giysiler, uzay araştırmaları ve gezileri, tıpta hasta hücreleri bulup çıkaran ve ortadan kaldıran nanorobotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş donanımları gibi özellikleri artırılmış ürünler üretilmeye başlanmıştır (Ramarkrishra ve ark., 2005; Miller ve ark., 2006). Bu gelişmeler doğrultusunda nanoteknoloji, hayatın birçok alanında kullanılmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada çapraz hibrit nanofiberler üretimi için elektroçirime sistemi kurulmuştur. Ön çalışmalar yapılarak parametreler belirlenmiş ve bu parametreler doğrultusunda nanofiberlerin üretimi sağlanmıştır. Üretilen nanofiberlerin çeşitli özellikleri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanofiberler

Nanofiberler basit bir şekilde, çapları nanometre boyutlarında olan fiberler olarak tanımlanabilmektedirler. Ancak, bu konuda birbirinden farklı tanımlamalar kullanılmaktadır. Bazı kaynaklar çapı 1 mikronun altındaki fiberlere nanofiber derlerken, bazıları ise çapı 0,3 mikron (300 nanometre) veya daha az olan fiberlere nanofiber demektedir. Bir başka tanımlamada nanofiberler, çapları 0,5 mikrondan daha az olan fiberler olarak ifade edilmektedirler (Bozkaya, 2006).

Süpüren ve ark., (2007) farklı endüstri kolları birbirinden farklı tanımlamalar kullanmasına rağmen, nanoliflerin çapları 50-300 nanometre arasındadır diye tanımlamıştır. Nanomalzemeler kaynaklarda genellikle boyutsal olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre;

- 0-D nanomalzemeler (nanopartikül)
- 1-D nanomalzemeler (nanotüp, nanotel, nanofiber)
- 2-D nanomalzemeler (nanofilm) şeklindedir (Miller ve ark, 2006).

Genel olarak çapı bir mikron ve altındaki fiberler olarak ifade edilebilir. Çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Ramarkrishra ve ark., 2005).

Nanofiberlerin çaplarının ne kadar düşük ve gözle görülemeyeceğini göstermek için bazı doğal ve sentetik liflerin çapları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı doğal ve sentetik liflerin ortalama çap ve % CV değerleri (Daşdemir, 2006)

Lif	Ortalama Çap(mikron)	CV Değeri (%)
Örümcek Lifi	3.57	14.8
İpek	12.90	24.8
Merinos Yünü	25.50	25.6
Poliester	13.30	2.4
Poliamid 6	16.20	3.1
Kevlar 29	13.80	6.1

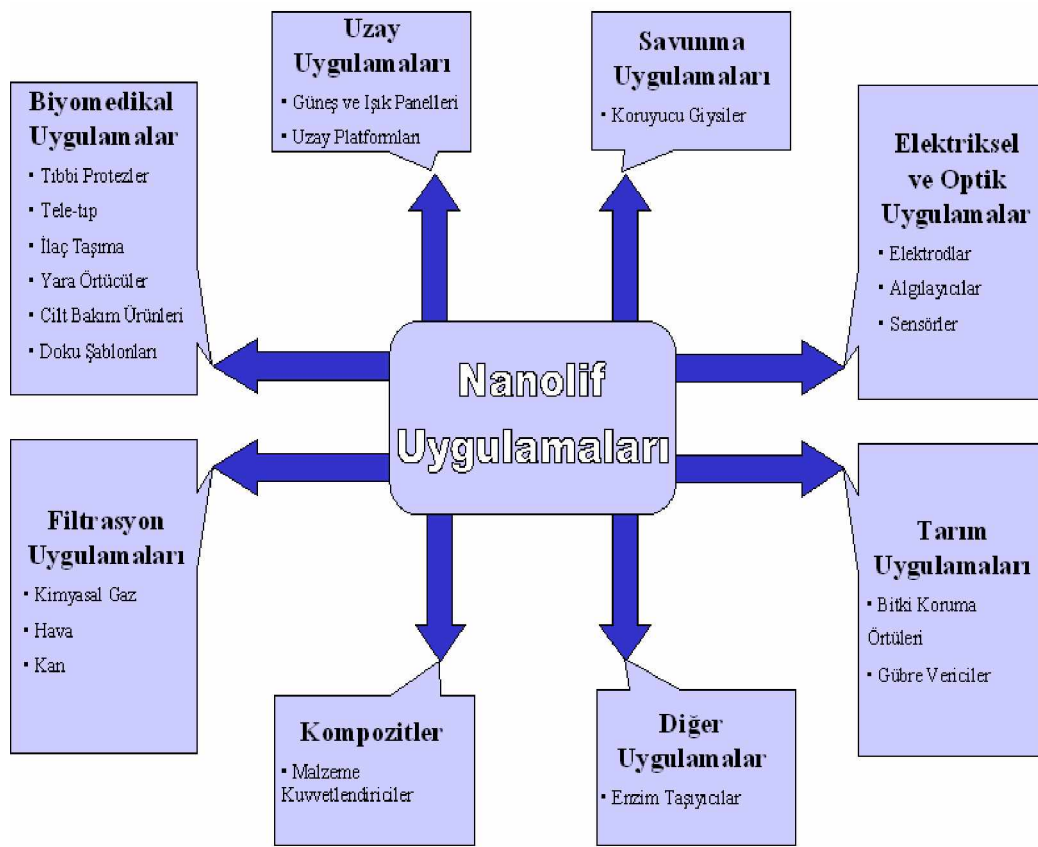
Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturarak, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır (Süpüren ve ark., 2007).

2.2. Nanofiber Kullanım Alanları

Nanofiberler, sahip oldukları hacimlerine oranla daha yüksek yüzey alanı ve gözenekli bir yapıya sahiptirler. Nanofiberlerin geniş yüzey alanına sahip olmaları, yapılarındaki fonksiyonel grupları, nanopartikülleri, iyonları tutma ve geniş bir alana yayılım yapmalarını sağlar. Bu özellikler, nanofiberlerin pek çok alanda özelleşmiş olarak kullanımlarını sağlar (Serinçay, 2014).

Nanofiber malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özelliklerinde ki avantajları kullanarak çeşitli alanlarda (elektronik, makine ve inşaat sanayileri, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp, savunma bilişim ve iletişim, tekstil) yeni ürünler elde edilebilmektedir.

Nanofiberlerin sahip olduğu üstün fiziksel özelliklerin kullanıldığı uygulama alanları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Nanofiber uygulama alanları (Kozanoğlu, 2006)

2.3. Nanofiber Üretim Yöntemleri

Nanofiber üretimi için günümüzde farklı teknikler mevcuttur. Bunların bir kısmı laboratuvar ölçeğinde üretim teknikleri olup, bir kısmı da endüstriyel uygulamaya yöneliktir. En yeni, en avantajlı ve ucuz maliyetli nanofiber üretim tekniği olarak bildiğimiz elektro eğirme tekniği ile ise hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ortamda çok rahat ve yüksek verimle nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Üstündağ, 2009).

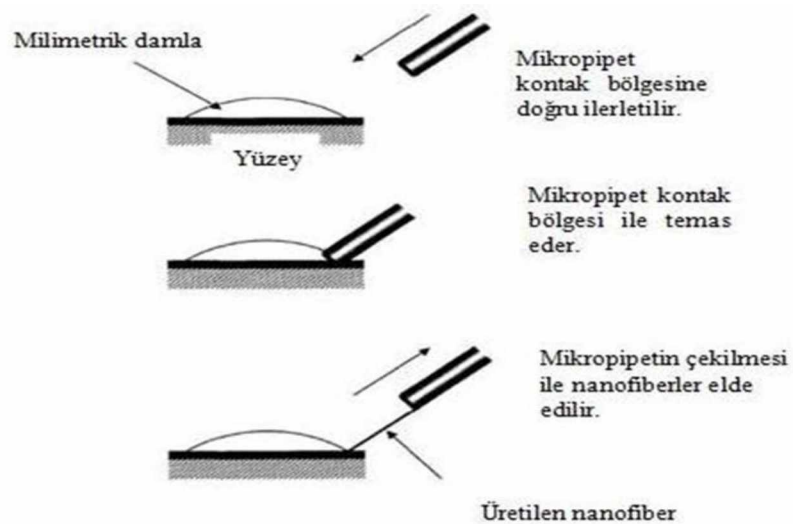
Nanofiber üretim teknikleri hem laboratuvar ölçekli hem endüstriyel ölçekli ve her ikisini de kapsayan şekilde Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2. Nanofiber Üretim Teknikleri

Laboratuvar ölçekli	Her ikisinde	Endüstriyel ölçekli
<ul style="list-style-type: none"> • Çekme • Şablon sentezi • Faz ayırma • Kendiliğinden düzenlenme 	Elektroeğirme	<ul style="list-style-type: none"> • Fibrilasyon • Bikomponent • Meltblowing • Spunbond

2.3.1. Çekme

Çekme (drawing) yöntemiyle nanofiber üretim yönteminde birkaç mikrometre yarıçapa sahip mikropipet bir mikro manipülatör yardımıyla yüzey üzerindeki polimer damlacığına daldırılır. Ardından mikropipet damlacık üzerinden yaklaşık 10^{-4} m/s hızla çekilir ve fiberler bir toplayıcı yüzeyde toplanır (Ramarkrishra, 2005). Ancak bu çekme tekniği sadece, çekim anında oluşan gerilimleri taşıyabilecek kadar kohezif olan ve güçlü deformasyonlardan geçebilecek viskoelastik materyaller kullanılarak nanolif üretimi gerçekleştirilebilir (Huang ve ark., 2003).

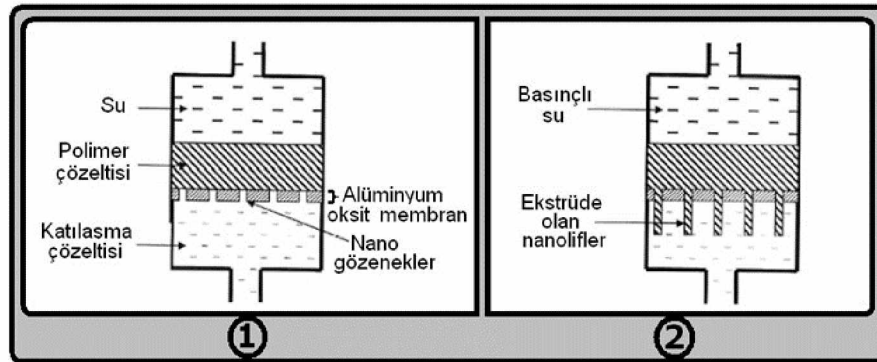


Şekil 2.2. Çizme yöntemi ile nanofiber üretimi (Ramarkrishra, 2005)

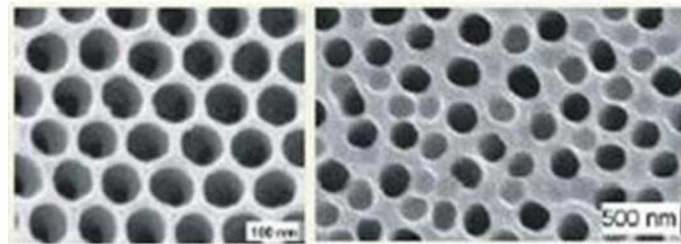
2.3.2. Şablon sentezi

Nano-kalıp malzemesi olarak por çapları nano boyutta olan alumina ultra filtre kullanılır. Sol-jel yöntemiyle polimer çözelti hazırlanır. Hazırlanmış başlangıç polimer çözeltisi, vakum kullanılarak alumina filtreden geçirilir ve alumina flitre yüzeyi kurutulduktan sonra argon gazı atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra alumina kalıp asit içerisinde tutularak parçalanır. Su, metanol ve aseton ile nanofiberlerin yüzeyi temizlenerek 80°C’de kurutmaya bırakılır (Ramakrishna ve ark., 2005; Shaislamov ve ark., 2007).

Bu metodla, elektrik iletkenliği olan polimerler, metaller, yarı iletkenler veya karbon gibi çeşitli hammaddelerden tüp ve fibrillerin elde edilmesi sağlanır. Tek tek ve sürekli nanolifler elde edilemez (Hatiboğlu, 2006).



Şekil 2.3. Şablon sentezi yöntemi ile nanolif üretimi (Ramakrishna ve ark., 2005)



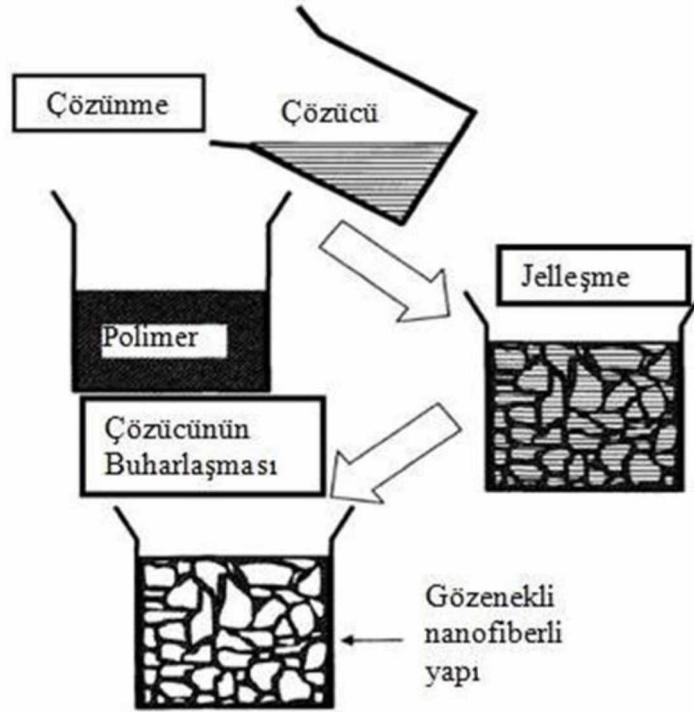
Şekil 2.4. Alumina ultra filtre (Shaislamov ve ark., 2007)

2.3.3. Faz ayırma

Nanofiber üretimi için kullanılan faz ayırma yöntemi beş temel aşamadan oluşur;

- Polimer çözme: Polimer uygun bir çözücü ile çözülür.

- Jelleşme: Jelleşme için polimer içerisine uygun kimyasal madde eklenerek, jelleşmenin gerçekleşmesi için teflon şişeye konulup buzdolabında bekletilir.
- Çözücü uzaklaştırma: Çözücü değişimi için teflon şişe saf suyun içerisine konulup 2 gün bekletilir. İki gün içerisinde saf su günde 3 kez değiştirilir.
- Dondurma: Jel sudan çıkarılır ve kâğıt süzgeç yardımıyla süzülür, donması için -180°C de 2 saat bekletilir.
- Soğuk kurutma: Donmuş olan jel soğuk kurutma kanallarına boşaltılır ve -55°C de 1 hafta bekletilir (Ramarkrishra, 2005; Yılmaz, 2012).

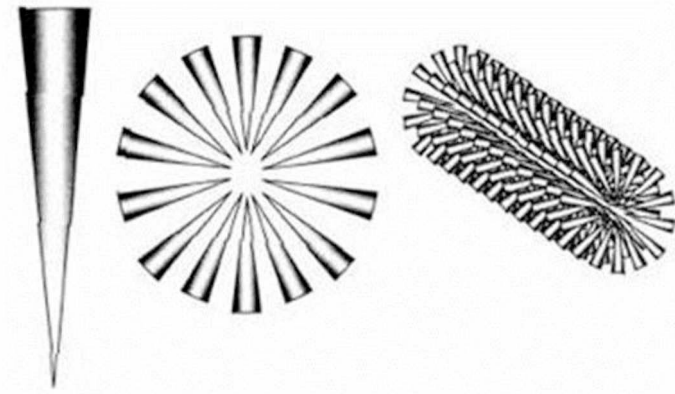


Şekil 2. 5. Faz ayırma yöntemi ile fiber üretimi (Ramarkrishra, 2005)

2.3.4. Kendi kendine toplama

Kendiliğinden toplanma (self-assembly), küçük moleküller ile bloklar haline getirme anlamına gelmektedir. İlk önce küçük moleküller eşmerkezli olacak şekilde aralarında bağ oluşturarak dizilir, sonra bu moleküllerin büyük oranda birleşmesi ile nanofiberler oluşur. Oluşan en küçük birim, makro moleküler fiberlerin şeklini belirler (Ramarkrishra, 2005).

Bu teknik standart laboratuvar ekipmanları gerektirir. Ancak sadece belirli polimerleri doğrudan nanolife dönüştürebilen laboratuvar ölçeği ile sınırlı bir tekniktir ve oldukça fazla zaman alan bir metottur (Şenol ve ark. 2005).



Şekil 2.6. Kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanofiber üretimi (Üstündağ, 2009)

2.3.5. Fibrilasyon

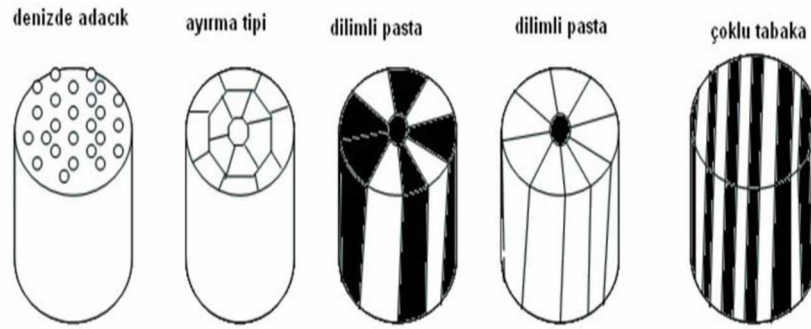
Fibrilasyon tekniği, lineer selülozik sık bağlantılı liflerin, nano boyutta çaplara sahip alt liflere ayrılması ile fibrile edilmesi işlemidir (Hagewood, 2004). Çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir. Bu işlem zaman alıcı bir süreçtir (Şenol ve ark. 2005).

Bu teknikle üretilen lifler orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahip olmalarına rağmen, boyut ve oluşumda farklı büyüklükte değişiklikler gösterirler. Lyocell liflerinin üretim şartlarının son derece kritik olmasından dolayı, bu teknikte başarılı olma olasılığı son derece azdır ve beklenildiği gibi başka uygulamalarda fibrile olmayacak iyi lyocell lifleri üretmek için gerekli üretim koşulları ile zıtlık arz etmektedir (Balcı, 2006).

2.3.6. Bikomponent

Nanofiber üretim yöntemlerinden biri ise standart bir üretim-çekim işlemi ile deniz-adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir (Balcı, 2006).

Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak üretilmesi olarak tanımlanabilir. Bikomponent liflerin sınıflandırması genel olarak kesit şekillerine göre içi-içe, yan-yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent lifler olarak yapılır (Kozanoğlu, 2006).

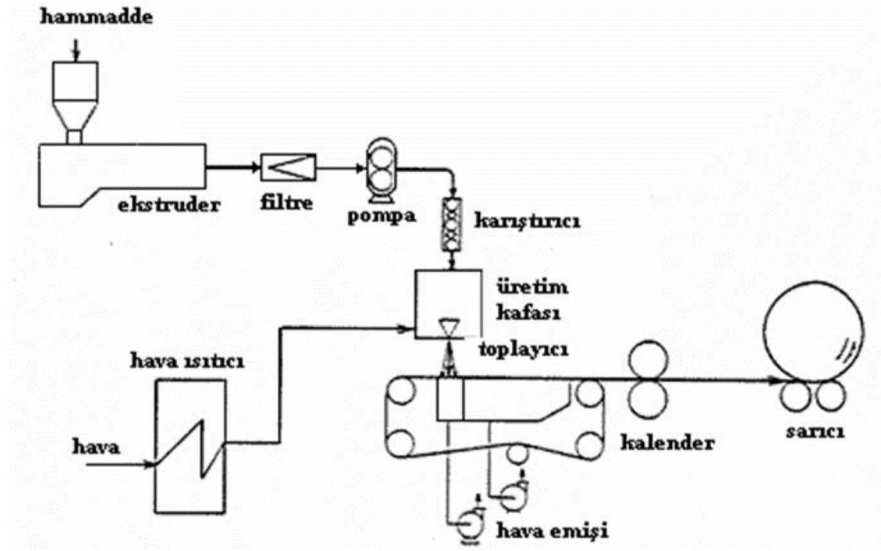


Şekil 2.7. Bikomponent lif üretilen liflerin kesit ve boy görüntüleri (Kozanoğlu, 2006)

Denizde adacık modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek iç yapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşmiş olur. Genelde adacıklarsın sayısı 100 ile 600 arasında farklılık göstermektedir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış ya da deniz olarak adlandırılan polimer uygun çözücünde çözülür. Fibrillerin çapları nanometre seviyelerine kadar inebilmektedir (Kaya, 2009).

2.3.7. Meltblowing

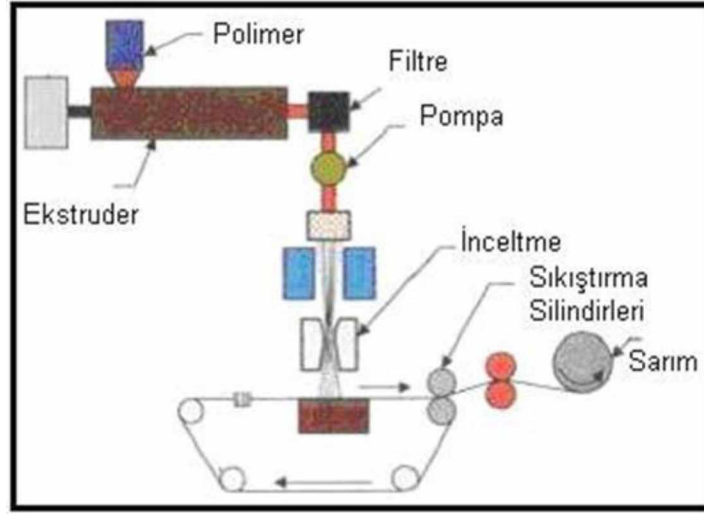
Meltblowing teknolojisi ile termoplastik polimerlerden maliyet düşürülerek, büyük miktarlarda polimerik nanoliflerin üretimi amaçlanmaktadır. Polimer, ekstruderde eritilmekte, filtrasyon adımından sonra bir pompa yardımı ile lif çekim başlıklarına gelerek düzeden fişkırtılmakta, ardından hava üflemesi ile inceltilmektedir. Lifler kesikli elyaf halinde oluşmaktadır (Celep, 2007). Şekil 2.8'de Meltblown teknolojisi ile nanofiber üretimi gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Meltblown yönteminin basit bir gösterimi (Kaya, 2009)

2.3.8. Spunbond

Spunbond yöntemi, meltblowing yöntemi ile teknik olarak birbirine çok benzemektedir. Arasındaki farklılık ise, filamentleri inceltmek için kullanılan havanın hacmi oranı ve sıcaklık ile ilgilidir. Bu farklılıklar, oluşan liflerin fiziksel özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Meltblowing metodunda yüksek miktarda hava kullanılmaktadır. Böylece hava akımı ile lifler gerdirilmekte ve inceltilmektedirler. Spunbond yönteminde ise polimer soğuduktan sonra katılaştığında uygulanan germe işlemi ile liflerin incelmesi sağlanmaktadır. Üretimi sırasında liflere germe etkisi olmamaktadır. Bu nedenle üretilen lifler daha kalındır. Spunbond prosesi ile elde edilen lif çapları daha kalındır. Spunbond prosesi ile elde edilen lif çapları 20 mikrona kadar çıkabilirken, meltblown prosesi ile elde edilen liflerde bu değer 2 mikronu pek geçmemektedir (Celep, 2007).



Şekil 2.9. Spunbond yönteminde üretim akışı (Celep, 2007)

2.4. Elektroğirme Yöntemi

Elektroğirme yöntemi mikro-nano boyutlarda liflerin elde edilmesi için kullanılan basit, kolay ve hızlı, kurulumu ucuz, çok değişik polimerlerin çekilmesine elverişli, ticari üretime uygun bir işlemdir (İkiz, 2009).

Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektroğirme dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Ancak elektroğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu sağlar ve bu yöntem ile elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır (Kozanoğlu, 2006).

2.4.1. Elektroğirme yönteminin tarihçesi

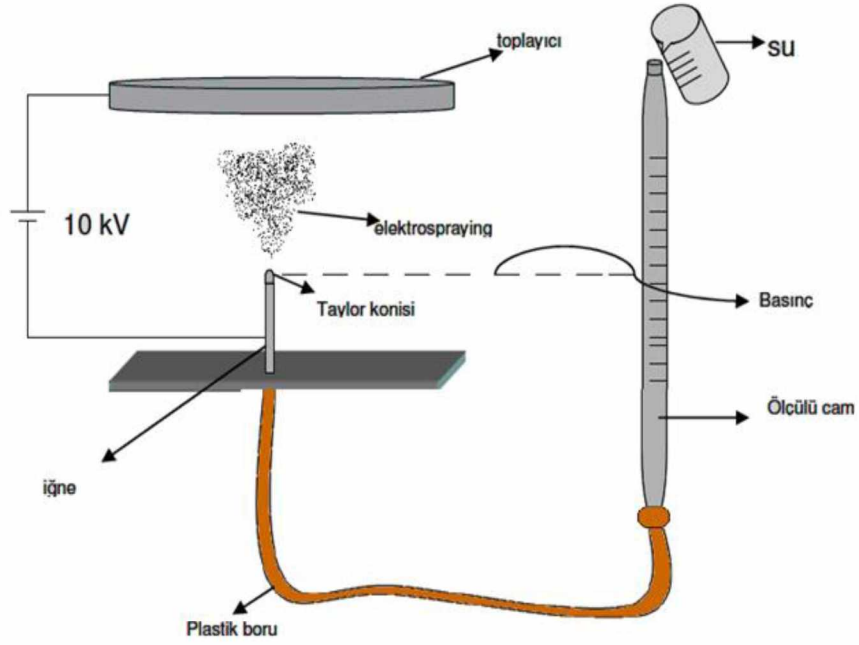
Elektroğirme işlemi 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfi bir şekilde elektro manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı noktadır (Kataphinan, 2004).

Lord Rayleigh (1882), elektrik yüküne sahip damlaların elektroğirme sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığında damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir (Chun, 2005). Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlar (Yarin, 2001). Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır (Pawlowski, 2003). Bu olay için kritik nokta denklemini ise; $q^2 = 64\pi^2\epsilon_0 \gamma a^3$ olarak vermiştir.

Burada q ; damla üzerindeki yük, ϵ_0 ; serbest uzayın iletkenlik sabiti, γ ; damlanın yüzey gerilimi, a ; damla çapıdır (Rangkupan, 2002).

Elektroğirme yöntemiyle oluşan liflerle ilgili ilk patent 1934 yılında Formhals'ın selüloz asetatın etilen glikoldeki çözeltisine 5-10 kV potansiyel uygulayarak hazırladığı lifler konusunda alınmıştır (Subbiah, 2005). Kullanılan bu yöntem "Electrospinning" olarak tanımlanmıştır (Süpüren, 2007).

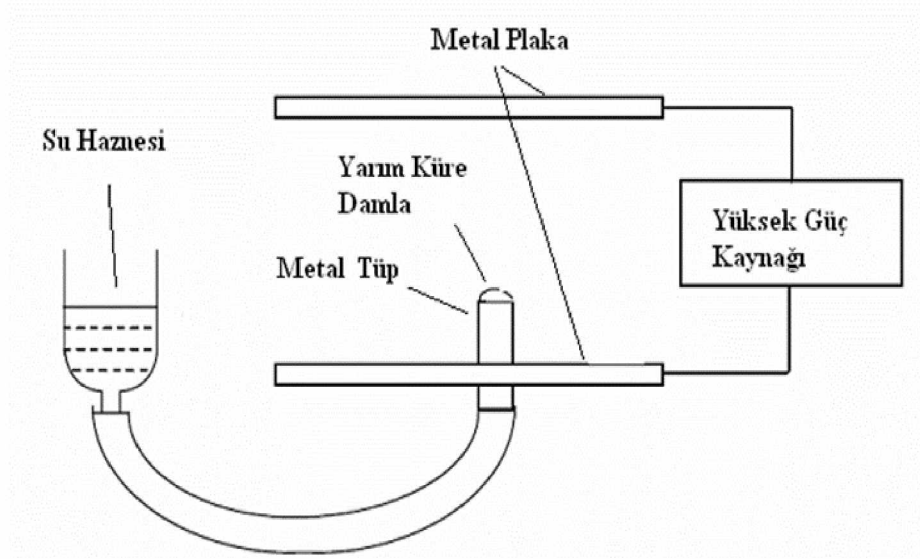
Zeleny (1914), damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir (Chun, 2005).



Şekil 2.10. Zeleny deney düzeneği (Süpüren, 2007)

Taylor (1960), elektriklelenmiş sıvılar üzerinde yaptığı çalışmaların bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu saptanmıştır (Kataphinan, 2004).

Elektrik alan etkisi altındaki sıvının yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini aştıktan sonra elektrostatik kuvvet sayesinde, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar ve toplayıcıya doğru hareket eder. Taylor, yaptığı çalışmalar ile elektrikselsel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu belirtmiştir (Rangkupan, 2002).



Şekil 2.11. Taylor'ın deney düzeneği (Mohan, 2002)

Taylor (1960)'a göre, yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşmakta ve kritik noktada viskoz damlanın yarı küresel şekli ortadan kalkarak jet oluşumundan önce koni şeklini almaktadır. Bu belirtilen durumda yüzey gerilimi, elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir (Kozanoğlu, 2006).

Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerinin denklemi, $V_c^2 = 4(H^2/L^2) * (\ln(2L/R) - 1.5) * (1.3\pi RT) * (0.09)$ şeklinde Taylor (1969) tarafından verilmiştir (Mohan, 2002).

Burada; H , elektrotlar arası mesafe (cm); R , kılcal borunun yarıçapı (cm); L , kılcal borunun uzunluğu (cm) ve T , yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.

5 kV ve 30 kV arasındaki uygulanan voltaj değerleri bir polimerin yüzey gerilimini ortadan kaldırmaktadır. Yüzey gerilimine sahip olmayan polimer çözeltisi, jet halini alır ve düzenin karşısına yerleştirilmiş olan topraklanmış hedefe doğru akış göstermektedir. Elektrik akımı verilen polimer çözeltiler, lifler halinde topraklanmış toplayıcı yüzey üzerinde birikir. Bu bilgiler doğrultusunda, elektroğirme yöntemi, polimerin yüksek voltajlı elektrik akımı ile yüklenerek topraklanmış bir hedefe doğru akması esnasında katılaşması ve lif halini dönüşmesi şeklinde özetlenebilir (Özdoğan ve ark., 2006).

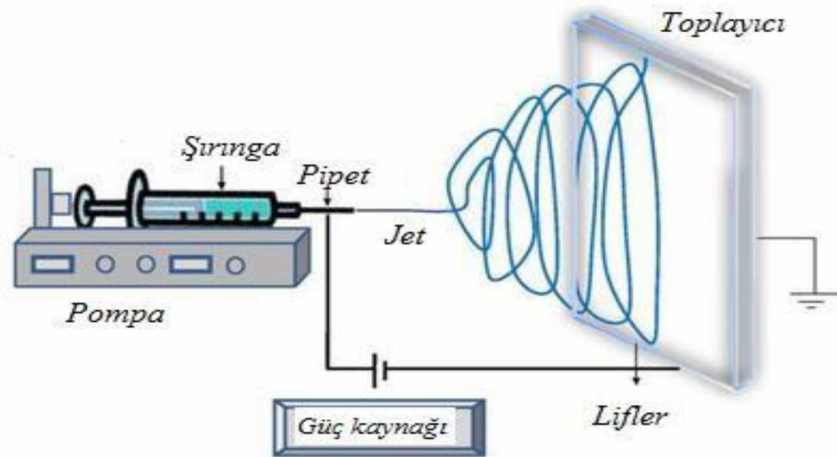
2.4.2. Elektroğirme düzeneği

Elektroğirme işlemleri, elektrik alan kullanarak yüksek voltaj kullanılarak polimer çözeltileri ya da eriyiğinden çözücünün buharlaştırılması yoluyla elektrik yüklü nanofiberlerin jet halinde oluşmasını sağlar (Subbiah ve ark., 2005).

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en kullanışlı yöntem elektroğirme yöntemidir. Üretim teknikleri arasında elektroğirme, meltblown ve spunbond birbirleri ile karşılaştırıldıklarında, her üç yöntemde de sıvı fazdaki polimer çözeltilerinden doğrudan lif elde edilmektedir. Elektroğirme yöntemi ile üretilen nanolifler, meltblowing yöntemi ile üretilen liflere göre çap olarak çok daha küçüktürler ve bu yöntemle elde edilen liflerden oluşan ađ, meltblown ve spunbond ağlarına göre küçük nano boyutta gözeneklere sahiptir (Süpüren ve ark., 2007).

Elektroğirme düzeneğinde temel olarak dört ana eleman bulunur. Bunlar;

- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (şırınga, metal uçlu iğne vs.)
- Toplayıcı (döner silindir, plaka, disk vs.)
- Sıvı polimer (çözelti ya da eriyik)



Şekil 2.12. Elektroğirme düzeneğinin şematik gösterimi (Oktay, 2015)

Elde edilmek istenen nanofiberin, hazırlanmış olan polimer çözeltilerine elektrot yardımıyla yüksek voltaj uygulanmakta ve liflerin oluşturulması sağlanmaktadır.

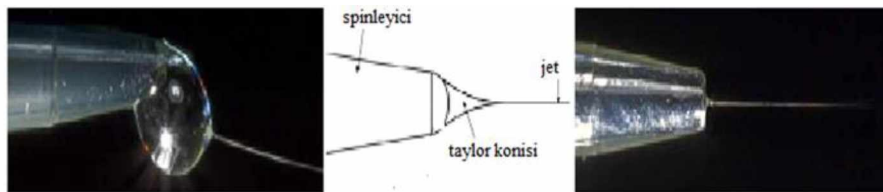
Polimer çözeltisi bir şırınga içine belirlenen hacimde alınarak şırınganın pistonu bir pompa yardımıyla kontrollü olarak hareket ettirilmektedir.

Şırınga içinde bulunan polimer çözeltisi, sıvı yüzey gerilimi sayesinde hareket etmeden durur ve çözeltiliye verilen voltaj sayesinde eşik değeri üzerine çıkılarak elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini aşar. Sonuç olarak damla çözeltiliden uzaklaşarak elektrik alan içerisinde topluca doğru hareket eder (Özdoğan, ve ark., 2006). Polimer jeti önce kararlı ardından kararsız (spiral) bir yol izler. Bu esnada çözeltili içerisindeki çözücü uzaklaşır ve polimer lif şeklinde yüzeyde toplanır (Üstündağ, 2009).

Polimer çözeltinin eğirme olayı kısaca damla oluşumu, taylor konisi, kararlı bölge, kararsız bölge ve toplayıcı olmak üzere beş olayda açıklanabilir. Voltaj uygulanmadan önce şırınganın ucunda bir sıvı damlacığı oluşur. Belirli bir süre sonra voltaj olmadığı için bu damlacık aynı formunda duramaz ve yer çekimi kuvveti ile düşer.

Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine ulaşıncaya kadar yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı zaman, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlasında ki şekil değişerek koni biçimini alır (Yarin ve ark., 2001; Yener, 2010). Oluşan bu koni Taylor konisidir (Rangkupan, 2002).

Taylor konisi oluşuktan sonra elektrik alandaki bir miktar artış sonunda yüzey gerilimi daha fazla elektrostatik kuvveti dengeleyemez ve taylor konisinden yüklü ince bir jet fırlatılır.

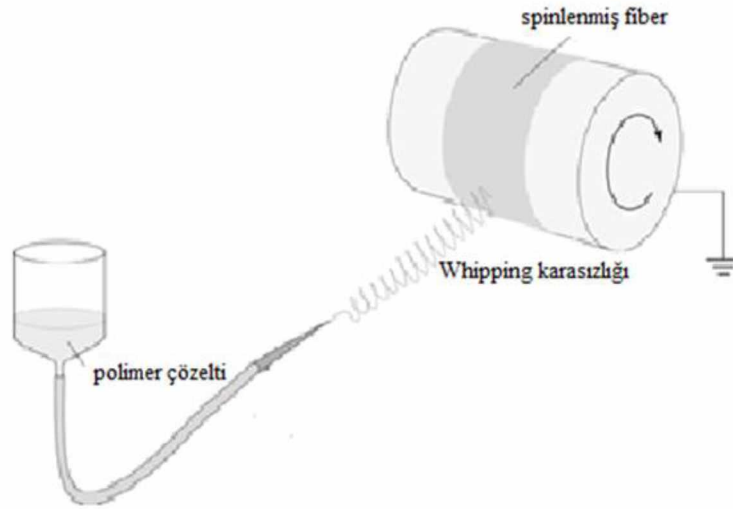


Şekil 2.13. Taylor konisi oluşumu (Stanger ve Davis, 2015)

Yüklü ince jet ilk başta kararlı bir şekilde doğrusal hareket ederken, bir süre sonra kararsız bölge oluşur. Kullanılan polimer çözeltisi veya eriyiğinin kendi özelliğine ve sistem değişikliklerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali bulunur. Oluşan jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir (Kozanoğlu 2006). Bunlar;

- Rayleigh kararsızlığı,
- Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,
- Whipping kararsızlığı olarak açıklanmıştır (Shin ve ark., 2001).

Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeydeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerine karşı itme kuvveti göstermesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığı esnada ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak belirtilmiştir (Sahoo, 2003).



Şekil 2.14. Whipping kararsızlığı (Stanger ve Davis, 2015)

Düzedden çıkan jet birinci ve ikinci whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler toplayıcı plaka üzerine rasgele bir şekilde dağılarak toplanır. Toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 3 mm'den 1 mikronun üzerindeki değerlerde değişen fiberler bulunabilmektedir (Ko, 2004).

2.4.3. Elektroğirme işlemine etki eden parametreler

Elektroğirme yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümü sırasında birçok değişken etki etmektedir. Elektro liflerin çapı ve morfolojisi geniş ölçüde işlem parametrelerine bağlıdır. Bu parametreler; çözelti özellikleri, proses koşulları ve ortam koşulları olmak üzere üç ana başlıkta Çizelge 2.3’de gösterilmiştir (Cengiz ve ark., 2006).

- Çözelti parametreleri
- İşlem parametreleri
- Ortam parametreleri

Çizelge 2.3. Elektroğirme işlemine etki eden parametreler

Çözelti parametreleri	İşlem parametreleri	Ortam parametreleri
Yüzey gerilimi	Uygulanan voltaj	Sıcaklık
Moleküler ağırlığı ve viskozite	Çözelti akış hızı	Nem
Çözücünün dielektrik sabiti	Toplayıcı-düze mesafesi	Basınç ve atmosfer tipi
Çözeltinin iletkenliği	Şırınga çapı	

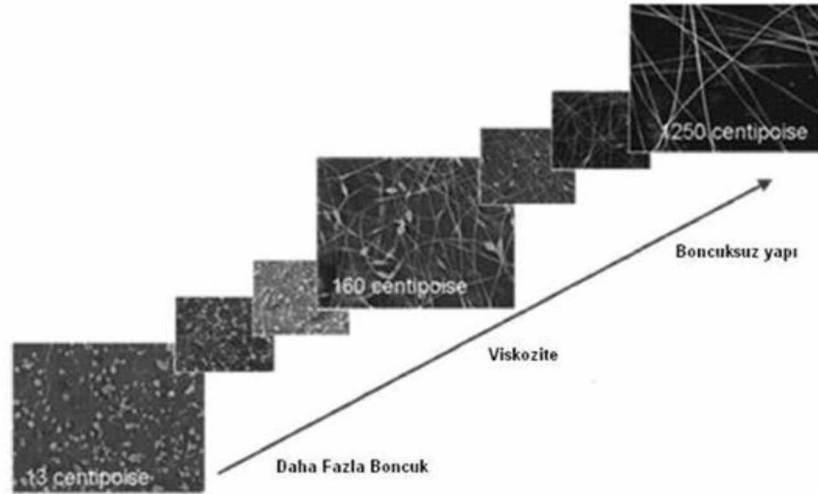
2.4.3.1. Çözelti parametreleri

Yüzey gerilimi birim uzunluk başına yüzey düzlemine etki eden kuvvet olarak tanımlanır. Bir sıvı damlasının havadan düşüşü esnasında küresel bir şekil almasının sebebi bu yüzey gerilimidir. Elektroğirmenin başlayabilmesi için, elektriksel olarak yüklenen çözeltinin, yüzey geriliminin üstesinden gelebilmesi gerekir. Elektroğirme yönteminde boncuklu yapılar yüksek yüzey gerilimi nedeniyle görülebilir (Eminoğlu, 2013).

Çözünmeyen sürfaktan eklenmesi ile yüzey geriliminin düştüğü belirlenmiş olup çözünen sürfaktan ilave edildiğinde ise lif çaplarının azaldığını gözlenmiştir. Yüzey gerilimi faktörü polimer ve çözücüye bağlıdır. Düzgün nanofiberlerin oluşumunu desteklemek için elektroğirme polimer çözeltisine etanol gibi düşük yüzey gerilimine sahip çözücüler ilave edilebilir (Üstündağ, 2009).

Molekül ağırlığı ve viskozite ise oluşan nanofiberlerin düzgünlüğüne etki eden çözelti değişkenleridir. Çözelti viskozitesi, polimerik liflerin eğirme sırasındaki morfolojisini ve çapını belirlemede önemli bir etkidir. Viskozite, çözeltinin derişimi tarafından belirlenir ve jetin davranışını etkiler (Bhardwaj ve ark., 2010).

Düşük viskozite, çözücü moleküllerinin fazlalığı ve daha az zincir dolanması, elektroğirme sırasında fiberler boyunca boncuk oluşmasında baskın olduğu anlamına gelir. Viskozite artırıldığında daha fazla miktarda zincir dolanır ve jetin üzerindeki yükler çözeltinin tamamen gerilmesi ve uzamasını sağlayabilecektir. Viskozitenin artırılması aynı zamanda elde edilen fiberlerin hem çapını hem de boncuksuz yapı oluşumunu da artırır (Gümüşderelioğlu, 2007).



Şekil 2.15. Viskozite ve boncuklu yapı oluşumu (Kozanoğlu, 2006)

Derişimin artması ile çözelti içerisinde polimer miktarı daha fazla bulunacaktır. Böylelikle sürekli jet oluşumu da olumlu yönde etkilenecektir. Yapılan çoğu çalışma sonucunda düşük derişime sahip polimer çözeltilerinin daha çok boncuklu ve düzensiz,

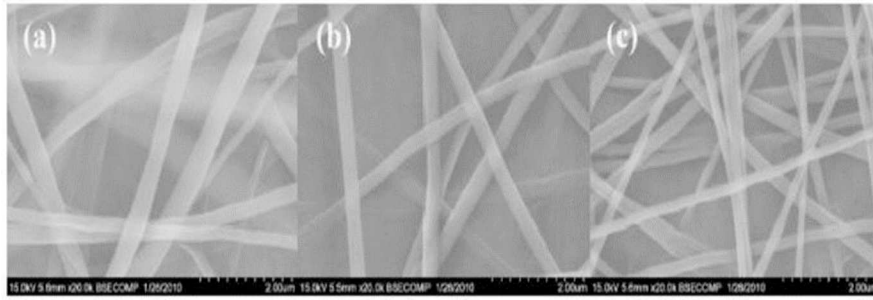
daha yüksek derişimdeki çözeltilerin ise daha düzgün lifler oluşturduğu gözlenmiştir (Jia ve ark., 2007).

Çözücünün dielektrik sabiti yüksek olduğu zaman hem fiber çapı düşük hem de boncuksuz bir yapı elde edilebilir. Çözücünün dielektrik sabitini yükseltmek için polimer çözelti içerisinde N, N-dimetilformamid (DMF) gibi çözücüler ilave edilebilir. Fakat polistren (PS) çözeltisine DMF ilave edildiğinde, DMF'nin yüksek dielektrik sabitine bağlı olarak elektroēirme ile üretilebilirliğinin gelişmesine rağmen, boncuk lif oluşumları görülür (Üstündağ, 2009).

Çözeltinin elektrik iletkenliği yükseldiğinde elektro ēirme ile üretilen fiber çapının önemli ölçüde düştüğu bulunurken, çözeltinin iletkenliği düşük olduğu anda elektrik kuvvetler tarafından jetteki uzamanın yetersiz olması liflerin düzgün olmamasına neden olmuştur. Bu etkinin diğer bir sonucuda boncuklanma olabileceği göstermiştir (Bhardwaj ve ark., 2010).

2.4.3.2. İşlem parametreleri

Voltaj arttıkça jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması sonucu elde edilen lif çapı düşer ve genel olarak boncuksuz bir yapı oluşur. Ancak voltaj çok yüksek olduğu zaman Taylor konisinin düze içerisinde geri çekilmesi ile jet kararsızlığında artış görülebilir ve bunun sonucu olarak da boncuk oluşumunda artış görülebilir (Deitzel ve ark., 2001).



Resim 2.1. Farklı voltaj değerlerinde hazırlanan PVA nanofiberlerinin SEM görüntüleri. Uygulanan voltaj (A) 10, (B) 15, (C) 20 kV (Ding ve ark., 2010)

Besleme hızı oluşan jetin hızını ve polimer çözeltinin transfer hızını belirler. Besleme hızının çözeltinin buharlaşması için yeteri kadar zaman olacak şekilde düşük olması istenir. Çözelti akış hızının yüksek olması şırıngadan çekilen çözelti miktarını artıracığından liflerde lif çapı artabilir veya boncuklanma gözlenebilir (Subbiah, 2004).

Toplayıcı tipi olarak genellikle alüminyum folyo kullanılır. Toplanan liflerin aktarılmasının zor olmasından dolayı ve liflerin düzenli olabilmesi için farklı geliştirilmiş toplayıcılarda kullanılabilir. Bu toplayıcılardan bazıları iletken kağıt, iletken kumaş, hasır tel, iğne, paralel bilezik, dönen disk, dönen tambur gibi toplayıcılardır (Bhardwaj ve ark., 2010).

Toplayıcı ile düze mesafesi elektroçirme işleminde oldukça önemli bir değişkendir. Liflerin birikme zamanı, buharlaşma hızı ve whipping kararsızlığı toplayıcı ile düze arasında ki mesafeye bağlıdır (Subbiah ve ark., 2005). Mesafe azaldığında polimer jetin toplayıcıya ulaşma süresi de azalacağı için çözücünün buharlaşmasına yeteri kadar zaman bulunamayacaktır. Bu nedenle boncuk oluşumları ve liflerin çapında azalmalar gözlemlenecektir (Rangkupan, 2002).

Şırınga çapı küçüldükçe ucunda oluşan damlacık daha küçük çapta olacağından fiber çaplarında da küçülmeler gözlenir ve çözeltinin püskürtülmesini zorlaştırarak şırınga ucunda tıkanmalara neden olur. Bu nedenle boncuk oluşumunu artırır (Üstündağ, 2009).

2.4.3.3. Ortam parametreleri

Sıcaklık arttıkça çözücünün buharlaşma hızı artar. Viskozitenin azalmasına ve çözünürlüğün artmasına neden olur. Böylece bu etkiler polimer jetinin uzamasına yardımcı olur ve polimer jeti uzadıkça daha düzgün dağılımlı nanolif yapıları elde edilir.

Bağıl nem arttıkça buharlaşma hızının azaldığı ve düzenin tıkanıdığı gözlemlenmiş olup bağıl nemin artmasıyla fiber çaplarında da artış olmuştur (Tan ve ark., 2005),

Basınç atmosfer basıncından düşük basınçlarda ise polimer çözeltisi daha fazla akma eğilimindedir. Bu ise kararsız jet oluşumuna neden olur. Daha fazla basınç düşüşünde ise polimer jetinin kabarcık oluşturduğu gözlemlenir. Bunun sonucunda elektroçirme işlemi gerçekleştirilemez (Gülsün, 2009).

2.5. Literatür Araştırmaları

Zhang ve ark., (2005) tarafından yapılan çalışmada elektro lif çekim yöntemiyle polivinilalkol (PVA) lifleri üretilmiştir. Uygulanan voltaj arttığında ortalama lif çapının çok az miktarda arttığı görülmüştür. Uç-hedef (Tip- target) mesafenin lif morfolojisinde önemli bir etkisi yoktur, bununla birlikte morfoloji akış hızıyla çok az miktarda değişir. PVA çözeltisinin konsantrasyonunu arttırarak, lif morfolojisi boncuklu lif yapısından uniform lif yapısına değişmiş ve lif çapı da 87 ± 14 nm'den 246 ± 50 nm'ye artmıştır. NaCl miktarı arttırıldığında PVA lif çapı 214 ± 19 nm'den 159 ± 21 nm'ye yavaş yavaş düşer. Etanol miktarı %5'den yüksek olduğunda pürüzsüz lifler değişerek boncuklu liflere dönüşür.

Supaphol ve Chuangchote (2008) tarafından yapılan çalışmada elektro çekim yöntemiyle polivinilalkol (PVA) lifleri üretilmiştir. Çözelti derişimi (6-14 % w-v) ve uygulanan voltaj arttıkça (12,5-25 kV), PVA lifinin ortalama çapı düşerken, toplayıcı mesafe arttıkça, çap artar (15-20 cm'e sabit uygulanan elektrik potansiyeli 15 kV). PVA çözeltisinin uygulanan elektriksel potansiyele bakılmaksızın çalışılan en düşük derişimde (%6 w-v), liflerin boncuklandığı gözlenmiştir. Çözeltinin derişimi daha da arttırıldığında liflerin yüzeyi düzgün pürüzsüz hale gelir. PVA liflerinin ortalama çapı çözeltinin derişimin artmasıyla yükselir, fakat mesafenin azalmasıyla düşer.

İKiz (2009) tarafından yapılan çalışmada elektro çekim yöntemiyle polivinilalkol (PVA) lifleri eğrilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; artan derişim ve azalan pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe lif çaplarını arttırırken, voltaj değerinin belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Ancak artan voltaj değeri lif çaplarındaki değışkenliğı arttırmakta ve boncuklanmaya yol açtığı görülmüştür.

Seriñay ve ark., (2013) elektroğirme yöntemi ile ilaçların sargı malzemelerine dahil edilmesi ile yara sargı malzemeleri üretmişlerdir. PVA / PAA, siprofloksasin HC1 ve aloe vera ya dayanan yara sargısı malzemeleri, yaranın düzgün bir şekilde iyileşmesine ve yara izinin oluşumunun minimal olmasına imkan verecek şekilde tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Yara sargı malzemeleri, FT-IR, DSC, DTA, TGA ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yara sargısı malzemeleri, mikrobik aktivite testleri ve ilaç salım deneyleri için test edilmiş, kontrollü siprofloksasin HC1 salınımı gözlenmiştir.

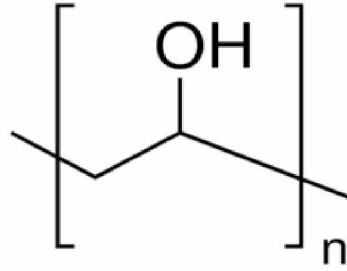
Yan ve ark., (2015) elektroğirme yöntemi ile Polidopamin kaplı PVA / PAA nanofiberi adsorban zar olarak hazırlamışlardır. PVA / PAA @ PDA membranı 30 dakika içinde metil mavinin% 93'ünden fazlasını adsorbe edebildiğini bulmuşlardır. PVA / PAA @ PDA membranı, çeşitli boyaların adsorbe edilmesi üzerinde iyi performans gösterebileceğı gibi zar adsorbanının kullanımı kolaydır ve iyi bir geri dönüşüm kabiliyetinin olduğunda söylemişlerdir.

Givehchi ve ark., (2016) elektroğirme yöntemi ile sekiz farklı PVA nanofiber süzgeç numuneleri üretmişlerdir. Bunlar önce SEM analizi ile lif boyutları karakterize edilmiştir. Üretilen liflerin kalite kontrolü daha sonra 10-125 nm boyut aralığında sodyum klorid nanopartikül kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak daha küçük lif çaplarına ve yüksek sağlamlığa sahip tek katmanlı filtrelerin olması gerektiğı anlaşılmıştır. Uygulanan gerilimin yükseltilmesi, şırınga-toplayıcı mesafesinin artması ve daha kısa bir biriktirme süresi ile yapılan tek katmanlı filtreler, düşük çapta ve yüksek sağlamlıkta oluşmuştur. Oluşturulan tek katmanlı PVA nanofiber süzgeçler üst üste istiflenerek çok katmanlı yüksek kalitede bir filtre oluşturmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

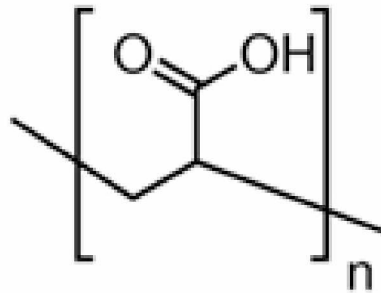
3.1.1. Polivinil alkol (PVA)



Şekil 3.1. Polivinil alkolün moleküler yapısı

- Üretici Firma: Merck
- Molekül Ağırlığı: 72000 g/mol
- Hidroliz Derecesi: % 98 mol
- Toz şeklinde

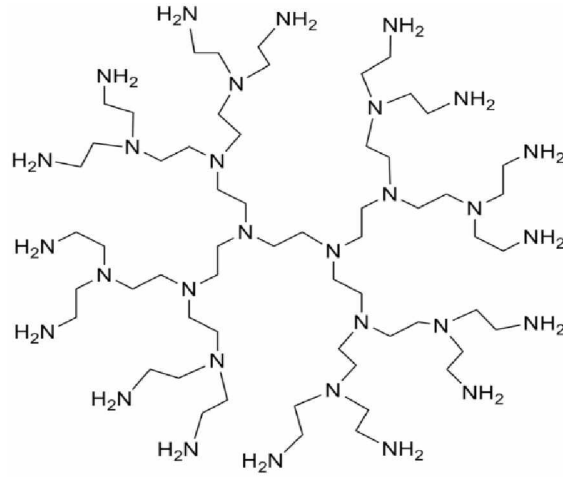
3.1.2. Poliakrilik asit (PAA)



Şekil 3.2. Poliakrilik asitin moleküler yapısı

- Üretici Firma: Sigma Aldrich
- Molekül Ağırlığı: 250000 g/mol
- %35'lik çözelti şeklinde

3.1.3. Polietileniminin (PEI)



Şekil 3.3. Polietileniminin moleküler yapısı

- Üretici Firma: Sigma Aldrich
- Molekül Ağırlığı: 60000- 750000 g/mol
- % 50'lik çözelti şeklinde

3.1.4. Kullanılan çözücü

- Çalışmalarda çözücü olarak sadece deiyonize su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Çözelti hazırlama aşamasında kullanılan cihazlar;

- İsoTex SH-4C ısıtıcılı manyetik karıştırıcı
- Ohaus 4X423 hassas terazi

Elektroelme için;

- New Era marka NE-300 model besleme ünitesi
- Gamma High Voltage Research, ES 30P-20W/DAM yüksek voltaj güç kaynağı
- Döner tambur

Nanoelyafların kurutulması için kullanılan cihazlar;

- DAIHAN Scientific Model No: WOF-155 marka etüv kullanılmıştır.

Nanoelyafların karakterizasyonu için kullanılan cihazlar;

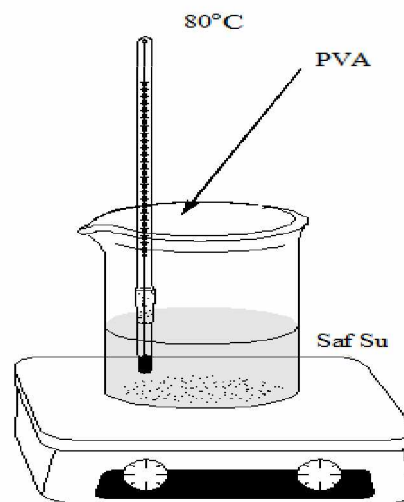
- Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre: Infrared çalışmaları, Model No: 4700/5700/6700/8700, THERMO Scientific marka IR spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir.
- Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazı: FEI marka QUANTA 450 FEG model cihaz ile SEM görüntüleri alınmıştır.
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): DSC-60 model SCHIMADZU marka diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılmıştır.
- Termogravimetrik Analiz (TGA): SCHIMADZU marka DTG 60H model diferansiyel termal gravimetre cihazı kullanılmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanışı

3.3.1. PVA polimer çözeltisinin hazırlanışı

10 gram toz granül PVA ile 90 gram saf su karıştırılarak kütlece (w/w) %10'luk karışım elde edilmiştir. Karışım 80°C ve 500 rpm hızda 3 saat süre ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasına devam edilmiştir. Böylece stok PVA polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Saat camı ile beherin üzeri kapatılmıştır.

- 10 gram PVA+ 90 gram su

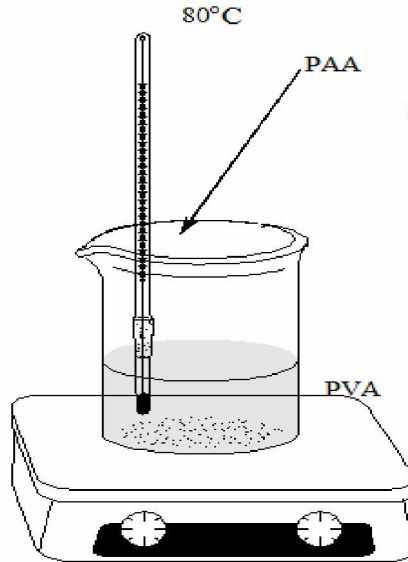


Şekil 3.4. %10'luk Polivinil alkol (PVA) polimer çözeltisi hazırlanışı

3.3.2. PVA/PAA polimer çözeltisinin hazırlanışı

Bir önceki aşamada oluşturulan stok %10 luk PVA çözeltisinden 20 mL alınarak içerisine saf PVA'nın kütlece %10'u kadar (%35'lik PAA'dan 0,571 gram) yani 0,2 gram Poliakrilik Asit (PAA) polimeri karıştırma sırasında yavaş yavaş eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 80°C ve 500 rpm hızda 3 saat karıştırılarak homojenlik sağlanmıştır. Bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasına devam edilmiştir. Saat camı ile beherin üzeri kapatılmıştır.

- 10 gram PVA+90 gram su (20 mL) + 0,571 gram PAA



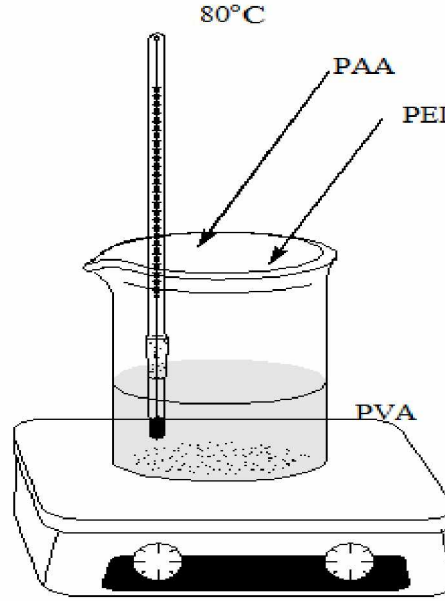
Şekil 3.5. PVA/PAA polimer çözeltisi hazırlanışı

3.3.3. PVA/PAA/PEI polimer çözeltisinin hazırlanışı

Stok %10 luk PVA çözeltisinden 20 mL bir behere alınarak içerisine saf PVA'nın kütlece %10'u kadar (yani 0,2 gram) Poliakrilik asit (PAA) (%35'lik PAA'dan 0,571 gram) polimeri ve yine PVA'nın kütlece %10'u kadar (yani 0,2 gram) Polietilenimin (PEI) (%50'lik PEI'den 0,4 gram) polimeri aynı anda eklenmiştir. Karışma esnasında aynı anda ekleme yapıldığı için PEI yoğunluğundan dolayı çözelti homojen olmayıp topaklanma gerçekleşmiştir. Homojenlik sağlanamamıştır.

Sıcaklığı 80°C olan stok PVA'nın üzerine yavaş yavaş PAA ve PEI eklediğimiz zaman toplama olmamıştır. Manyetik karıştırıcı ile 80°C ve 500 rpm hızda 3 saat karıştırılarak homojenlik sağlanmıştır. Oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırılmasına devam edilmiştir. Saat camı ile beherin üzeri kapatılmıştır.

- 10 gram PVA+90 gram su (20 mL) + 0,571gram PAA + 0,4 gram PEI



Şekil 3.6. PVA/PAA/PEI polimer çözeltisi hazırlanışı

3.4. Elektroegirme

Elektroegirme düzeneğinde temel olarak dört ana eleman bulunur. Bunlar;

- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (şırınga, metal uçlu iğne vs.)
- Toplayıcı (döner silindir, plaka, disk vs.)
- Sıvı polimer (çözelti ya da eriyik).

Elektroegirme işlemi için uygun parametreler gerek yapılan ön çalışmalar gerekse literatür çalışmaları ile belirlenmiştir. Spinlenecek sıvı polimer öncelikle şırınga içerisine alınır. Şırınga besleme ünitesine yerleştirilir. Mesafe ayarlanarak karşısına toplayıcı yerleştirilip yüksek voltaj kaynağının bir ucu toplayıcıya diğer ucu şırınganın metal ucuna bağlanır. Besleme ünitesinden akım hızı ayarlanır. Son olarak yüksek

voltaj kaynağı açılır, kritik seviyeye geldiğinde spinleme işlemi başlatılır. Alüminyum folyo üzerinde biriken membran dikkatli bir şekilde folyo üzerinden alınarak 12 saat boyunca etüvde 80°C’ de nemin uzaklaştırılması için kurutulur.

3.4.1 Elektroeğirme işlemi için yapılan çalışmalar

Elektroeğirme işleminin gerçekleşmesi için besleme hızı, toplayıcı ile şırınga arasındaki mesafe ve voltaj gibi değişkenlerin optimum seviyeye gelmesi gerekmektedir. Aksi takdirde spinleme işlemi ya gerçekleşmeyecek ya da oluşan fiber istenilen düzeyde olmayacaktır. Bunun için gerekli bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlar Çizelge 3.1., Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3’de değişen parametrelerde verilmiştir.

Elektroeğirme için gereken polimer çözeltiler önceden her biri 30 mL şeklinde hazırlanmış (PVA, PVA/PAA, PVA/PAA/PEİ) ve çalışmalara başlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 0,8 mm çaplı şırıngalara 10 mL alınmıştır. Şırınga New Era marka NE-300 model besleme ünitesine yerleştirilmiş, şırınganın içerisinde hava kalmayacak şekilde ayarlanmıştır.



Resim 3.1. Besleme ünitesi

Şırınga ucunun karşısına hizalı bir şekilde spinlemeden çıkacak nanofiberlerin toplanması için metal toplayıcı yerleştirilmiştir. Toplayıcımız, daha çok homojen toplanmanın sağlanması için döner tambur şeklinde üzeri alüminyum folyo kaplı olacak şekilde seçilmiştir. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ayarlanmıştır.



Resim 3.2. Döner tambur (toplayıcı)

Şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafe ayarlandıktan sonra Gamma High Voltage Research, ES 30P-10W/DAM yüksek voltaj güç kaynağının bir ucu şırınga ucuna diğeri toplayıcıya bağlanmıştır. Uygulanacak gerilim ve besleme ünitesinden çıkış yapacak polimer çözelti miktarı da ayarlanarak eğirme işlemi başlatılmıştır.



Resim 3.3. Elektroegirme anı

İlk olarak oda sıcaklığında Çizelge 3.1’de gösterilen parametreler uygulanmıştır.

Çizelge 3.1. Elektroegirme için ilk uygulanan parametreler

Polimer çözelti	Uygulanan Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (mL/sa)	Fiber yüzeyi
PVA	10	20	0,5	Düzgün
PVA/PAA	10	20	0,5	Boncuklu
PVA/PAA/PEI	10	20	0,5	Oluşmadı

Yapılan ilk çalışma sonrası PVA ve PVA/PAA nanofiberler oluşurken PVA/PAA/PEI nanofiberin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu parametrelerde PVA fiberleri düzgün oluşurken PVA/PAA fiberlerin boncuklu şekilde oluştuğu belirlenmiştir. PVA/PAA/PEI nanofiberlerin ise oluşmadığı görülmüştür. PEI viskozitesinin yüksek olması nedeniyle Taylor konisi oluşmadan sadece boncuklar şeklinde şırınga ile toplayıcı arasındaki elektrik alanında ilerlemiştir. Bundan dolayı ikinci çalışmamızın mesafe azaltılarak yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

İkinci olarak oda sıcaklığında Çizelge 3.2’de gösterilen parametreler uygulanmıştır.

Çizelge 3.2. Elektroegirme için ikinci uygulanan parametreler

Polimer çözelti	Uygulanan Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (mL/sa)	Fiber yüzeyi
PVA	10	12	0,5	Düzgün
PVA/PAA	10	12	0,5	Düzgün
PVA/PAA/PEI	10	12	0,5	Boncuklu

Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi mesafenin azalması ile PVA ve PVA/PAA nanofiberlerinin düzgün homojen bir yüzey oluşturduğu belirlenmiştir. Ancak PVA/PAA/PEI çözeltisinin şırıngadan boncuk şeklinde çıkıp, Taylor konisi oluşturmadan şırınga ile toplayıcı arasındaki elektrik alan içerisinden geçerek toplayıcı yüzeye ulaştığı görülmüştür. Bu yüzden uygulanan gerilim ve akış hızının artması gerektiğine karar verilmiştir.

Çizelge 3.3. Elektroegirme için uygulanan optimum parametreler

Polimer çözelti	Uygulanan Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış hızı (mL/sa)	Fiber yüzeyi
PVA	20	12	1	Düzgün
PVA/PAA	20	12	1	Düzgün
PVA/PAA/PEI	20	12	1	Düzgün

Üçüncü ve son olarak oda sıcaklığında Çizelge 3.3’de gösterilen parametreler uygulanmıştır.

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi optimum değişkenler belirlenerek düzgün yapılı nanofiberler elde edilmiştir. Her biri için bir optimum prosesler kullanılarak spinleme işlemi 10 mL çözelti bitene kadar kesintisiz bir şekilde devam ettirilmiştir.



Resim 3.4. Toplayıcı yüzeyinde toplanan spinlenmiş nanofiberler

Elde edilen PVA, PVA/PAA ve PVA/PAA/PEI nanofiberler sıcaklığı 80°C olarak ayarlanan DAIHAN Scientific Model No: WOF-155 marka etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Nanofiberlerin karakterizasyon çalışmalarını yapmak için hazır hale getirilmiştir.

3.5. Nanofiberlerin Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Analizi

Nanofiberlerin içerdikleri fonksiyonel grupları, bağ türlerini ve bağlı atomların titreşim frekanslarını ölçüp bunların neler olduğunu yorumlamak için FT-IR analizi kullanılır.

Ürettiğimiz PVA, PVA/PAA ve PVA/PAA/PEI polimer kaynaklı nanofiberlerin IR spektrumları, FT-IR spektrometre cihazı ile 4000 - 400 cm^{-1} aralığında, üretilen her bir nanofiberden numune alınarak ATR modunda analizleri yapılmış, kaydedilmiş ve üretilen nanofiber yapıları aydınlatılmıştır.

3.6. Termal Analiz (TGA-DTA)

Analiz yapılacak numune sıcaklığının kendi isteğimiz doğrultusunda değiştirilmesi ile numunenin kütle kaybı, boyut değişimleri, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri gibi herhangi bir fiziksel özelliğinde meydana gelen değişimlerin ölçüldüğü yöntemlerdir.

Hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla ölçümler, azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C-900°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır.

3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC)

Üretilen nanofiberlerden DSC ölçümü ile faz değişimi, camsı geçiş sıcaklıkları termal genişleme, termal kararlılık, ısı kapasiteleri, oksitlenme, gibi özellikleri aydınlatılabilir.

Üretimini gerçekleştirdiğimiz nanofiberlerden 5-10 mg civarında numuneler alınıp, DSC cihazında 100 °C'ye kadar ısıtma ve soğutma yapılmıştır. Daha sonra 50 mL/dak azot gazı beslenerek, 0°C'den 500°C'ye kadar dakikada 10°C artış hızı ile ısıtılıp, 500°C'de 1 dakika boyunca tutulmuştur.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Yüksek voltaj yardımıyla hızlandırılmış elektronlar numune yüzeyine odaklanmaktadır. Hızlandırılmış elektron demeti numune yüzeyini taradığı esnada elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler meydana gelmektedir. Girişimler sonucu oluşan etkiler uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanarak sinyal güçlendiriciden geçirilip bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla SEM görüntüleri oluşturulur.

Üretimini gerçekleştirdiğimiz nanofiberlerin iletkenliğini sağlamak amacı ile numune üzerine kaplama yapılarak, taramalı elektron mikroskobu hücrelerine yerleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınarak kaydedilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde elde edilmiş nanofiberler için karakterizasyon çalışmalarının sonuçları verilmektedir. İlk olarak FT-IR Spektroskopisi yardımıyla elde edilen spektrumlar incelenmiş ve nanofiberlerin yapısında bulunan fonksiyonlu gruplara ait titreşim sinyalleri tespit edilmiştir. Daha sonra, farklı konfigürasyonlarda üretilmiş olan nanofiberlerin termal analizleri, TGA/DTA/DSC tekniklerinden elde edilen sonuçlar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Böylece nanolif yapısında meydana gelen değişiklikler, camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve adımları tespit edilerek incelenmiştir. Son olarak incelenen nanofiber numunelerinin yüzey özellikleri, lif çapları ve homojenlik özellikleri SEM görüntüleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

4.1. Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

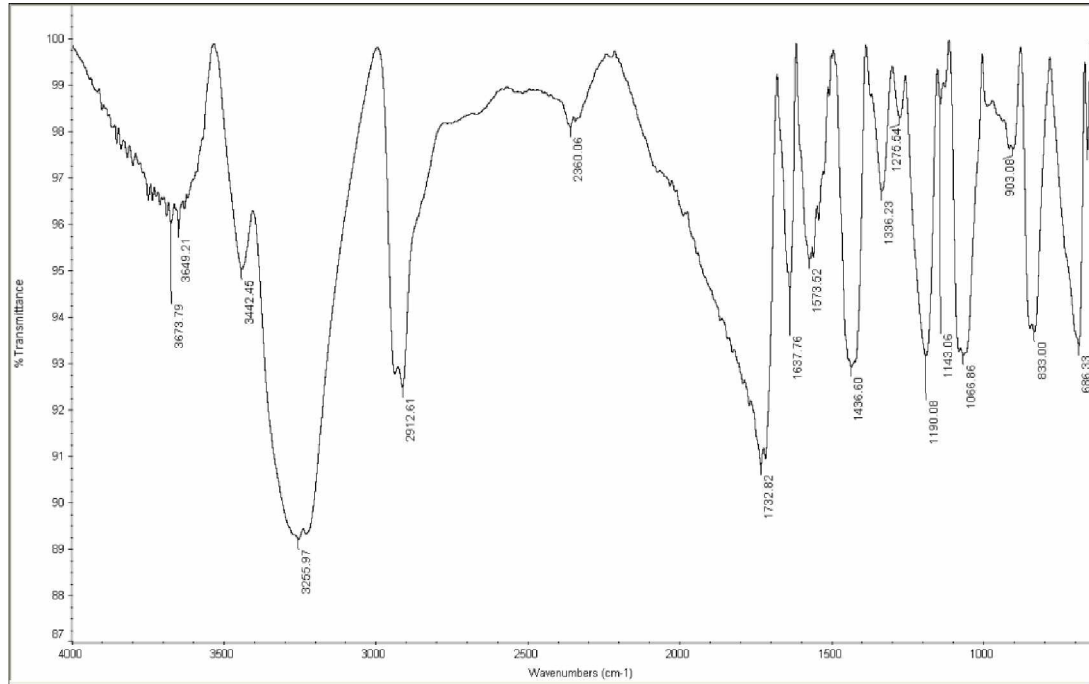
Nanofiberlerde bulunan bağların titreşim frekanslarını ölçerek, nanofiberlerin içerdikleri fonksiyonel grupları, bağ türlerini, bağlı atomları ve bağ konumlarını yorumlamada IR spektrumları kullanılır. Polimer çözeltilerinden üretilen nanofiberlerin fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektroskopisi sonuçları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ürettiğimiz polimer kaynaklı nanofiberlerin IR spektrumları, Model No: 4700/5700/6700/8700, THERMO Scientific marka FT-IR spektrometre cihazı ile $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edilerek kaydedilmiştir.

Elektrospınleme yöntemi ile elde ettiğimiz nanofiberlerin yapısal analizi için FT-IR spektroskopisi ATR (Attenuated Total Reflectance) modunda kullanılmıştır.

4.1.1. PVA nanofibere ait FT-IR spektrumu

Molekül ağırlığı 72000 g/mol olan toz şeklindeki polivinil alkolden 10 gram alınıp beher içerisindeki 90 mL saf suya yavaş yavaş eklenmiştir. Sıcaklığı 80°C 'ye ayarlanmış olan manyetik karıştırıcı üzerine konarak 3 saat sonra homojen %10'luk PVA polimer çözeltisi elde edilmiştir. %10'luk PVA polimer çözeltisinden 10 mL bir sıırınga içerisine alınmıştır. Elektroeğirme işlemi kullanılarak PVA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Spınleme işlemi gerçekleştirildikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur.

PVA nanofiberin yapısal analizini gerçekleştirmek için 1 gram alınarak FT-IR spektrometre cihazı ile 4000 - 400 cm^{-1} aralığında analiz yapılarak kaydedilmiştir. PVA nanofiberlerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. PVA nanofibere ait FT-IR spektrumu

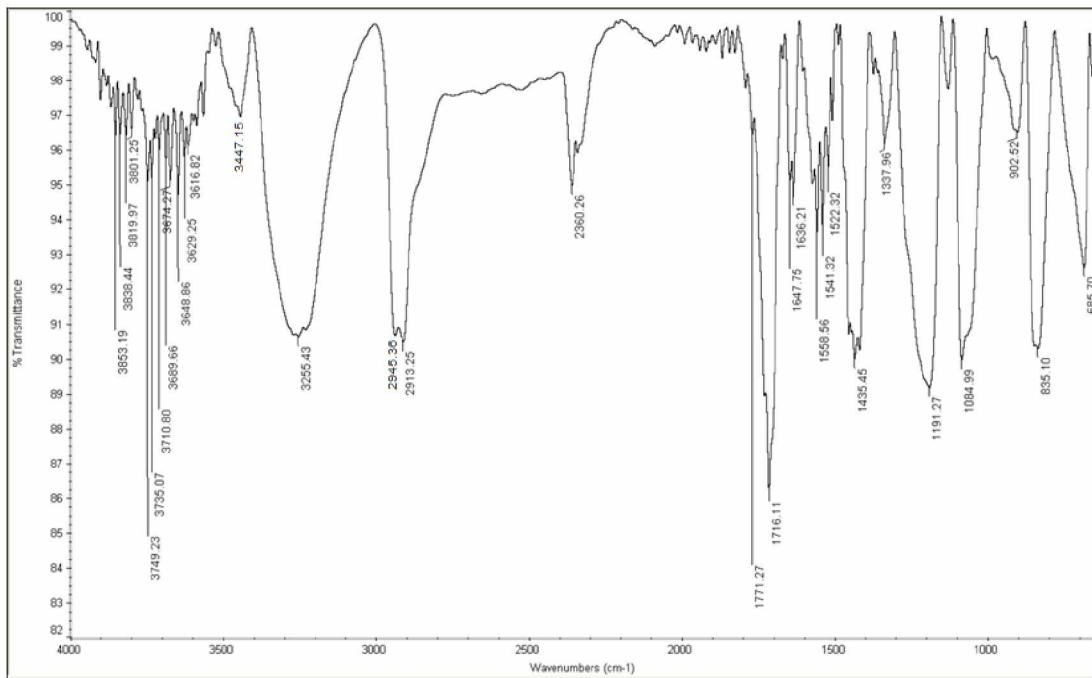
Şekil 4.1’de gösterilen PVA nanofibere ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3442, 3255, 2912, 1732, 1436, 1336, 1190 cm^{-1} ’de PVA polimerinin karakteristik bantları görülmektedir (Ding ve ark., 2010).

- PVA ana zincirindeki H bağı yapmamış serbest hidroksil gruplarına ait (-OH) grubu gerilme bandı 3442 cm^{-1} ’de,
- PVA ana zincirindeki H bağı yapmış hidroksil gruplarına ait (-OH) grubu gerilme bandı 3391 cm^{-1} -2982 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede 3255 cm^{-1} ’de,
- Alkil gruplarına ait C-H simetrik ve asimetrik gerilme bantları 2912 cm^{-1} ’de,
- Poivinilalkol oluşurken açığa çıkan kopolimer polivinilasetattaki karbonil grubuna ait gerilme bandı 1732 cm^{-1} ’de,
- PVA’nın -CH₃ eğilme bantları 1436 cm^{-1} ’de,
- PVA’nın -CH eğilme bantları 1336 cm^{-1} ’de,
- C-O gerilme bandı 1190 cm^{-1} ’de görülmektedir.

PVA nanofiber yüzeye ait karakteristik bantlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Erdik, 2007).

4.1.2. PVA/PAA nanofibere ait FT-IR spektrumu

Stok %10 luk PVA çözeltisinden 20 mL alınarak içerisine saf PVA'nın kütlece %10'u kadar (%35'lik PAA'dan 0,571 gram) yani 0,2 gram Poliakrilik asit (PAA) polimeri karıştırma sırasında yavaş yavaş eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 80°C ve 500 rpm hızda 3 saat karıştırılarak homojenlik sağlanmıştır. Bu çözelti içerisinden 10 mL bir sıringe içerisine alınarak elektroğirme işleminde besleme ünitesine yerleştirilmiştir. Elektroğirme işlemi kullanılarak PVA/PAA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Spinleme işlemi gerçekleştirildikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA/PAA nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur. PVA/PAA nanofiberin yapısal analizini gerçekleştirmek için 1 gram alınarak FT-IR spektrometre cihazı ile 4000 - 400 cm^{-1} aralığında analiz yapılarak kaydedilmiştir. PVA/PAA nanofiberlerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. PVA/PAA nanofibere ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.2’de gösterilen PVA/PAA nanofibere ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3447, 3255, 2945, 2913, 1716, 1435, 1337, 1189, 1191, 1085 cm^{-1} ’de PVA/PAA polimer karışımının bantları aşağıda görülmektedir.

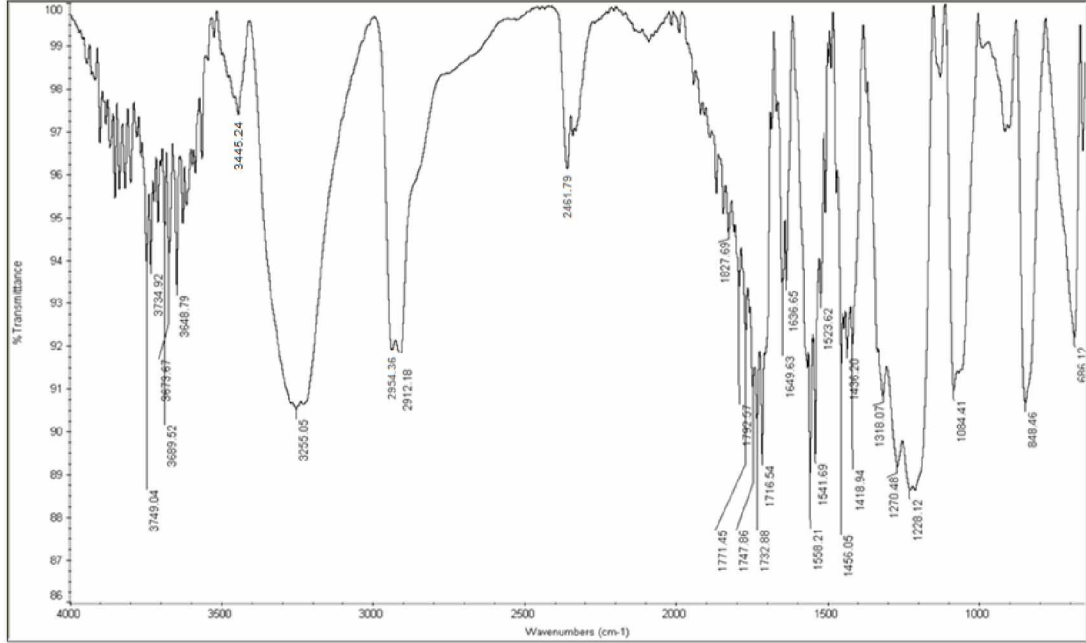
- PVA ve PAA yapılarında bulunan H bağı yapmamış serbest -OH gruplarına ait gerilme bandı 3447 cm^{-1} ’de,
- PVA ve PAA yapılarında bulunan H bağı yapmış -OH gruplarına ait gerilme bandı 3391 cm^{-1} -2982 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede 3255 cm^{-1} ’de,
- Alkil gruplarına ait C-H simetrik ve asimetric gerilme bantları 2945 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} ’de
- PAA’nın karboksil grubunda bulunan $>\text{C}=\text{O}$ ya ait gerilme bandı 1716 cm^{-1} ’de,
- PVA ve PAA’nın - CH_3 eğilme bantları 1435 cm^{-1} ’de,
- PVA ve PAA’nın -CH eğilme bantları 1337 cm^{-1} ’de,
- PVA ve PAA’nın C-O gruplarına ait gerilme bandı 1191 cm^{-1} ’de ve 1085 cm^{-1} ’de görülmektedir.

PVA/PAA nanofiber yüzeye ait karakteristik bantlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Erdik, 2007).

4.1.3. PVA/PAA/PEI nanofibere ait FT-IR spektrumu

Stok %10 luk PVA çözeltisinden 20 mL bir behere alınarak içerisine saf PVA’nın kütlece %10’u kadar (yani 0,2 gram) Poliakrilik asit (PAA) (%35’lik PAA’dan 0,571 gram) polimeri ve yine PVA’nın kütlece %10’u kadar (yani 0,2 gram) Polietilenimin (PEI) (%50’lik PEI’den 0,4 gram) stok PVA’nın üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 80°C ve 500 rpm hızda 3 saat karıştırılarak homojenlik sağlanmıştır. Bu çözelti içerisinden 10 mL bir şırınga içerisine alınarak elektroğirme işleminde besleme ünitesine yerleştirilmiştir. Elektroğirme işlemi kullanılarak PVA/PAA/PEI nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Eğirme işlemi gerçekleştikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA/PAA/PEI nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur. PVA/PAA/PEI nanofiberin yapısal analizini gerçekleştirmek için 1 gram alınarak FT-IR spektrometre cihazı ile 4000 -

400 cm^{-1} aralığında analiz yapılarak kaydedilmiştir. PVA/PAA/PEI nanofiberlerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. PVA/PAA/PEI nanofibere ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.3’de gösterilen PVA/PAA/PEI nanofibere ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3445, 3255, 2934, 2912, 1732, 1558, 1456, 1270, 1228, 1191 ve 1085 cm^{-1} ’de PVA-PAA-PEI polimer karışımının bantları aşağıda görülmektedir.

- PVA ve PAA yapılarında bulunan H bağı yapmamış serbest -OH gruplarına ait gerilme bandı 3445 cm^{-1} ’de,
- PVA ve PAA yapılarında bulunan H bağı yapmış -OH gruplarına ait gerilme bandı 3389 cm^{-1} -2980 cm^{-1} aralığındaki geniş bölgede 3255 cm^{-1} ’de,
- PEI yapısında bulunan -NH₂ grubuna ait çift dişli bant spektrumunda 3550 cm^{-1} -3320 cm^{-1} frekans aralığında görülmesi gerekirken, yukarıda belirtilen PVA ve PAA yapılarındaki OH grupları bantlarının altında kaldığı için gözlenememiştir.
- PEI zincirindeki N-H gerilme bandı, PVA ve PAA’daki H bağı yapmamış serbest OH grubu ile birlikte aynı bölgede 3445 cm^{-1} ’de,
- Alkil gruplarına ait C-H gerilme bantları asimetrik ve simetrik olmak üzere 2934 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} ’de,
- PAA’nın karboksil grubunda bulunan >C=O ya ait gerilme bandı 1732 cm^{-1} ’de,

- PEI zincirindeki N-H eğilme bandı 1558 cm^{-1} 'de,
- $-\text{CH}_3$ eğilme bantları 1456 cm^{-1} 'de,
- PEI zincirindeki C-N gerilme bandı 1270 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} 'de çift bant olarak
- PVA ve PAA'nın C-O gruplarına ait gerilme bandı 1228 cm^{-1} 'de ve 1084 cm^{-1} 'de görülmektedir.

PVA/PAA/PEI nanofibere ait karakteristik bantlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Erdik, 2007).

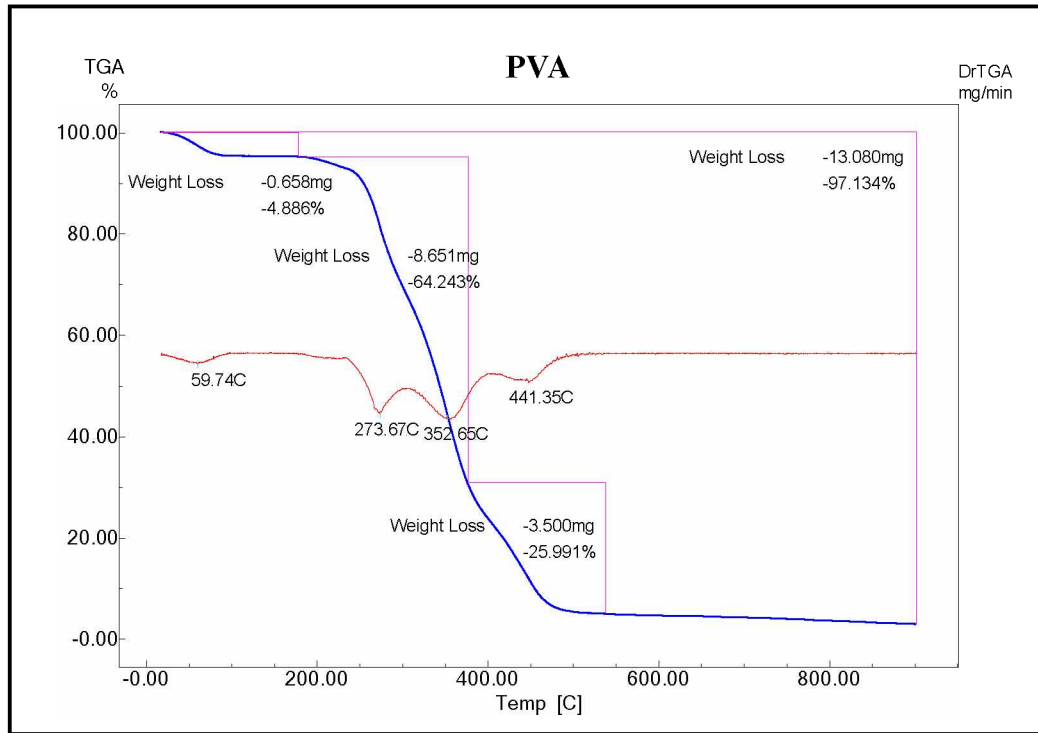
4.2. Nanofiberlerin Termal Analiz (TGA-DTA-DSC) Sonuçları

TGA-DTA, analiz yapılacak numune sıcaklığının kendi isteğimiz doğrultusunda değiştirilmesi ile numunenin kütle kaybı, boyut değişimleri, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri gibi herhangi bir fiziksel özelliğinde meydana gelen değişimlerin ölçüldüğü yöntemlerdir.

DSC ölçümü ile yapıların ısı kapasiteleri, faz değişimi, termal genişleme, oksitlenme, camsı geçiş sıcaklıkları, termal kararlılık gibi özellikleri aydınlatılabilir. Bu doğrultuda önce TGA-DTA sonra DSC eğrilerine bakılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

4.2.1. PVA polimerinden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu

Elektrospınleme yöntemi kullanılarak PVA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Spınleme işlemi gerçekleştirildikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla ölçümler, azot atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 25°C - 900°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Üretilen PVA nanofiber yüzeyden 13,085 mg numune alınmış Şekil 4.4'de verilen termogram elde edilmiştir.



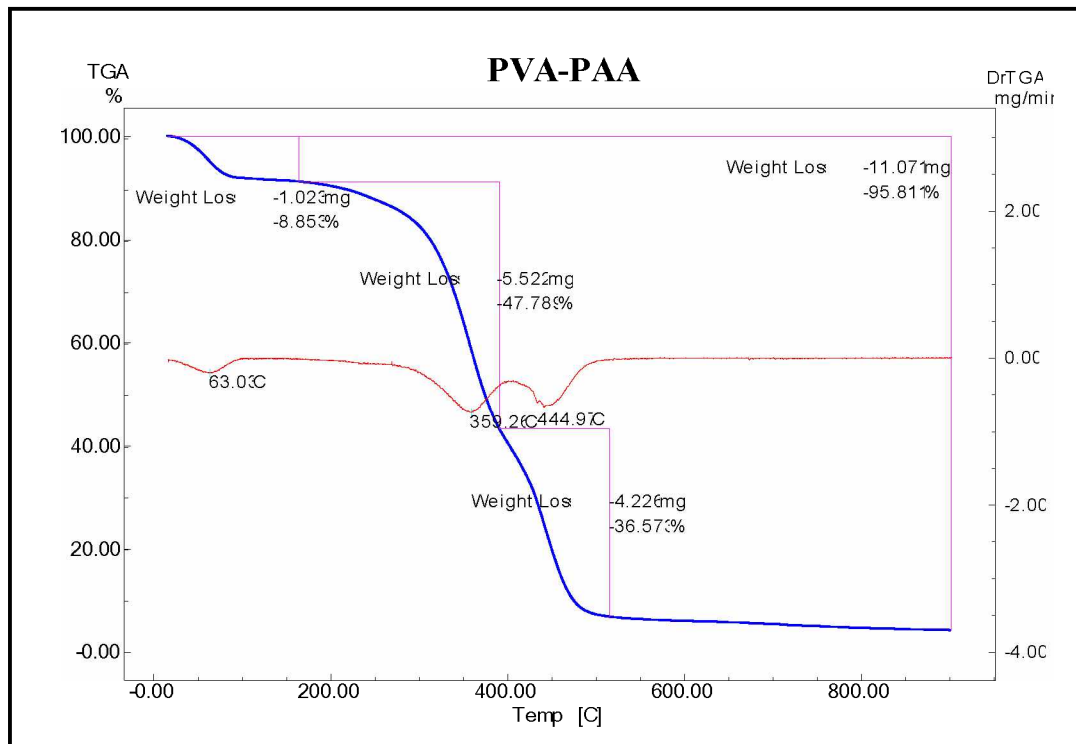
Şekil 4.4. PVA nanofibere ait TGA eğrisi

PVA nanofiber yüzey numunesinin TGA termogramı incelendiğinde üç aşamalı bir bozunma eğrisi görülmektedir. Birinci kütle kaybının %4,88 oranında olduğu ve yaklaşık 59,74°C civarında polimer içerisinde fiziksel olarak tutulmuş su moleküllerinin oluşturduğu nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı %64,24 olup 177°C ile 376°C arasında gerçekleşmekte, 273°C ve 353°C sıcaklıklarda yoğunlaşmaktadır. TGA eğrisindeki bu en büyük kütle kaybı bölgesi PVA yapısının doğrudan bozunması ile ilgilidir (Anbarasan, 2010). PVA yapısındaki ana ve yan zincirlerin birbirlerinden ayrılmalarını göstermektedir (Shao, 2003). %25,99'lük kütle kaybı ise 377°C ile 539°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 448°C'de yoğunlaşmaktadır. Üçüncü bölge kütle kaybı PVA ana zincirinin parçalanması olarak ifade edilmektedir (Anbarasan, 2010).

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

4.2.2. PVA/PAA polimerinden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu

Elektro eğirme işlemi kullanılarak PVA/PAA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Spinleme işlemi gerçekleştikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA/PAA nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla ölçümler, azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C-900°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. PVA/PAA nanofiber yüzeyden 11,55 mg numune alınmış Şekil 4.5’de termogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.5. PVA/PAA nanofibere ait TGA eğrisi

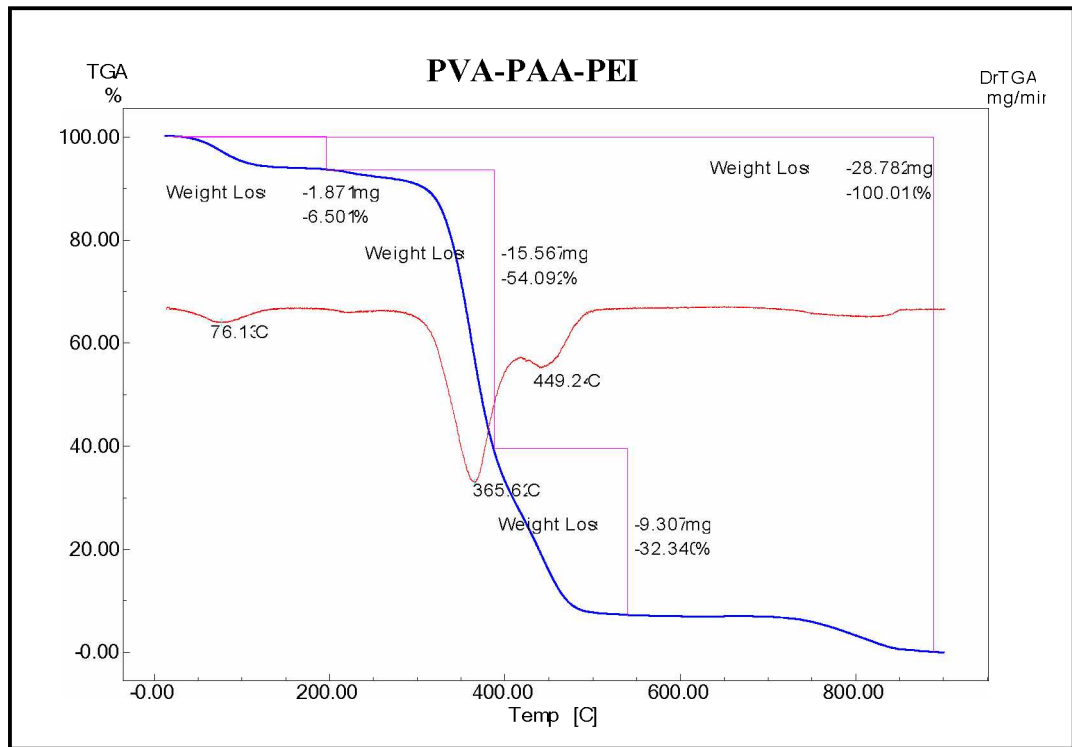
PVA/PAA nanofiber yüzey TGA termogramı incelendiğinde görülen üç aşamalı bozunma eğrisinde, nanofiber yapıda yer alan nemin uzaklaşmasından kaynaklanan birinci kütle kaybı yaklaşık 63°C’de ve %8,85 oranında olduğu görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı %47,789 oranında 164°C ile 391°C arasında gerçekleşmekte, 359°C de ise yoğunlaşmaktadır. Üçüncü büyük

kütle kaybı ise %36,573 oranında 391°C ile 515°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 441°C'de yoğunlaşmaktadır.

PVA-PAA nanofiber yüzeyin 900°C sonrasında tüm bozunmaları sonucu kalan kül oranı %4,189 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.3 PVA/PAA/PEI polimerinden elde edilen nanofibere ait TGA spektrumu

Elektro eğirme işlemi kullanılarak üretilen PVA/PAA/PEI nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Spinleme işlemi gerçekleştirildikten sonra toplayıcı üzerinden sıyrılıp alınan PVA/PAA/PEI nanofiberi 80°C de olan etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla ölçümler, azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C-900°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. PVA/PAA/PEI nanofiberinden 28,78 mg numune alınmış, Şekil 4.6'da ki termogram verilmiştir.



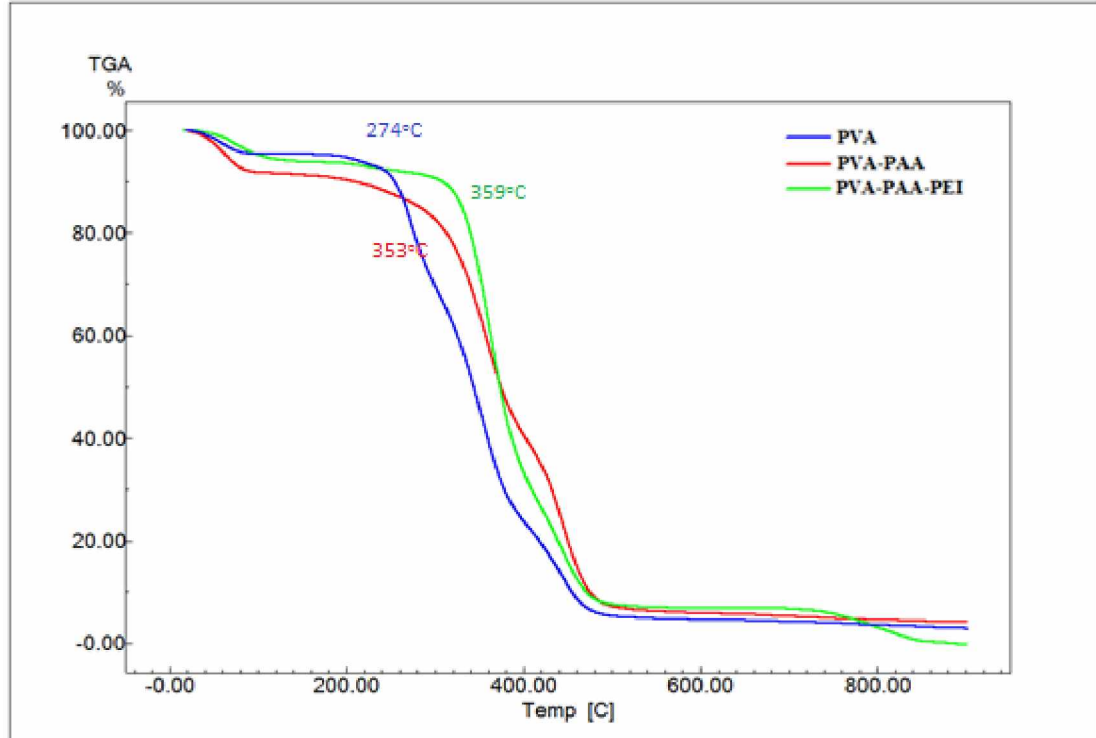
Şekil 4.6. PVA/PAA/PEI nanofibere ait TGA eğrisi

Şekil 4.6'da gösterilen PVA/PAA/PEI nanofiberine ait TGA termogramı incelendiğinde görülen üç aşamalı bozunma eğrisinde, birinci kütle kaybı nanofiber yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmakta ve yaklaşık 76°C'de ve %6,5 oranında olduğu görülmektedir. Bozunma eğrisinde görülen ikinci ve en büyük kütle kaybı %54,092 oranında 196°C ile 388°C arasında gerçekleşmekte, 366°C'de yoğunlaşmaktadır. Üçüncü büyük kütle kaybı ise %32,34 oranında 388°C ile 540°C arasında gerçekleşmekte, yaklaşık 439°C'de ise yoğunlaşmaktadır.

PVA/PAA/PEI nanofiberin 900°C sonrasında tamamının bozunduğu görülmüştür. PVA/PAA/PEI nanofiberine ait TG-DTA eğrisine baktığımız zaman 900°C'de tamamı bozunmuş ve kalan kül oranı 0 olarak görülmektedir.

4.2.4. Üretilen tüm nanofibere ait toplu TGA spektrumu

Elektrospınleme yöntemi ile üretilen tüm nanofiberlerin TG-DTA eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir.



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

Ürettiğimiz tüm nanofiberin termal dayanımları Şekil 4.7'deki toplu TGA termogramına göre değerlendirildiğinde; ilk bozunma pikleri nanofiber yapılarıdaki nem çıkışından kaynaklanmaktadır. PVA nanofiber yüzeyin ısı etkisiyle asıl yapısal bozunmasının 274°C ve 353°C sıcaklıkta başladığı görülmektedir. PAA katkısının PVA/PAA nanofiber yüzeyde çapraz bağlanma ve dallama yoğunluğunu artırarak bozunma sıcaklığını 353°C'ye yükselttiği ve termal dayanımı arttırdığı görülmüştür. Son olarak PEI katkısıyla ürettiğimiz PVA/PAA/PEI nanofiber yüzeyde, PEI katkısının çapraz bağlanma yoğunluğunu daha fazla arttırdığı ve bununla birlikte zincir hareketleri kısıtlandığından ısı etkisiyle bozunmaya başlama sıcaklığının 359°C'ye yükseldiği görülmüştür. PEI katkısının PVA/PAA nanofiberlerinin termal dayanım özelliklerini artırdığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Üretilen nanofiberlerin termal özellikleri

Numune	Numune ağırlığı (mg)	1. Kütle kaybı (°C)	Max. Kütle kaybı (°C)	2. Kütle kaybı (°C)	Kül (%)
PVA	13,08	59	177-376	377-539	2,86
PVA/PAA	11,55	63	164-391	391-515	4,18
PVA/PAA/PEI	28,78	76	196-388	388-540	0

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

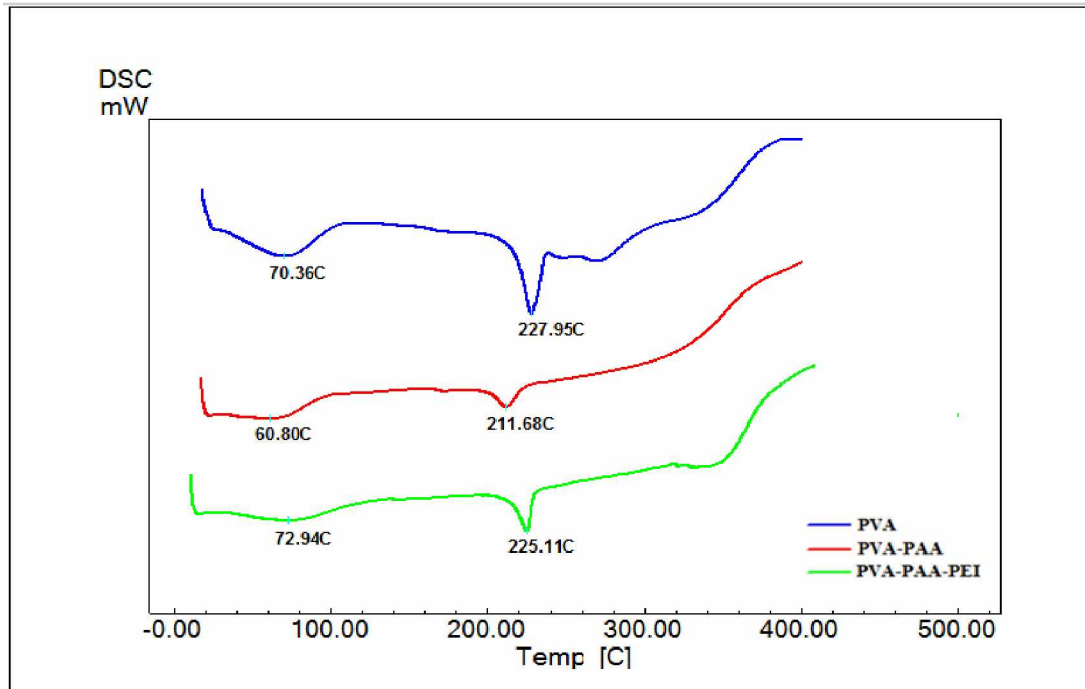
4.2.5. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) analiz sonuçları

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

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

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

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



Şekil 4.8. Üretilen nanofiber numunelerine ait toplu DSC eğrisi

Nanofiber numune yüzeylerinin DSC eğrileri incelendiğinde, ilk endotermik pikler polimer yapılı nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) göstermektedir. İkinci endotermik pik DSC taraması sırasında nanofiber yapıda oluşan kristalize bölgelerin erimesi ile ilgili olan erime sıcaklığını (T_m) göstermektedir. Bütün numunelerde tek bir erime piki elde edilmiştir.

Nanofiber yüzeylere ait DSC eğrilerinden belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Üretilen nanofiberlerin DSC spektrumuna bağlı termal özellikleri

Numune	T_g (°C)	T_m (°C)
PVA	70,36	227,95
PVA/PAA	60,80	211,68
PVA/PAA/PEI	72,94	225,11

Çizelge 4.2’de, DSC eğrileri incelendiğinde PEI katkısıyla birlikte nanofiberlerin camsı geçiş $72,94^\circ\text{C}$, erime sıcaklıklarının ise $225,11^\circ\text{C}$ olarak gerçekleştiği, PEI katkısının PVA/PAA nanofiberlerinin termal özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları

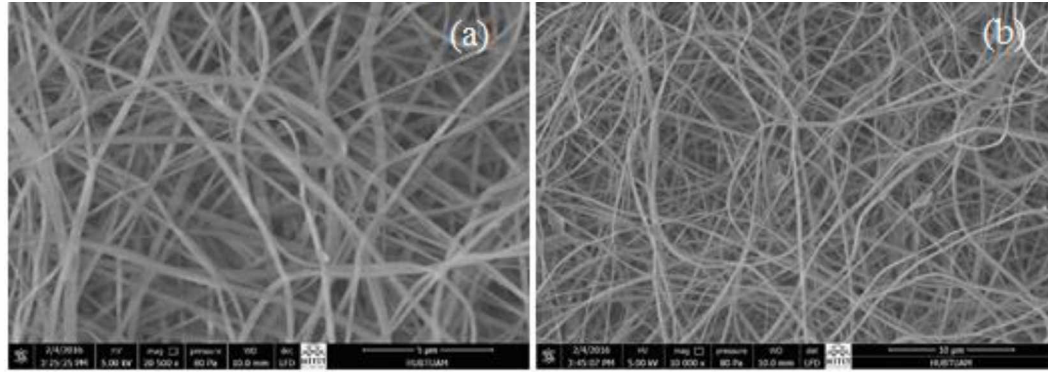
Yüksek voltaj yardımıyla hızlandırılmış elektronlar numune yüzeyine odaklanmaktadır. Hızlandırılmış elektron demeti numune yüzeyini taradığı esnada elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler meydana gelmektedir. Girişimler sonucu oluşan etkiler uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanarak sinyal güçlendiriciden geçirilip bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla SEM görüntüleri oluşturulur. Bu doğrultuda elektrospınleme yöntemi ile üretilen PVA, PVA/PAA ve PVA/PAA/PEI nanofiberden numune alınarak SEM görüntüleri yardımı ile yüzey özellikleri, lif çapları ve homojenlik özellikleri aydınlatılmıştır.

4.3.1. PVA nanofiberlerin SEM görüntüsü

Elektrospınleme işlemi kullanılarak üretilen PVA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Elektrospınleme işlemi sırasında sabit tutulan parametreler Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Bu doğrultuda nanofiber malzeme üretimi gerçekleşmiştir.

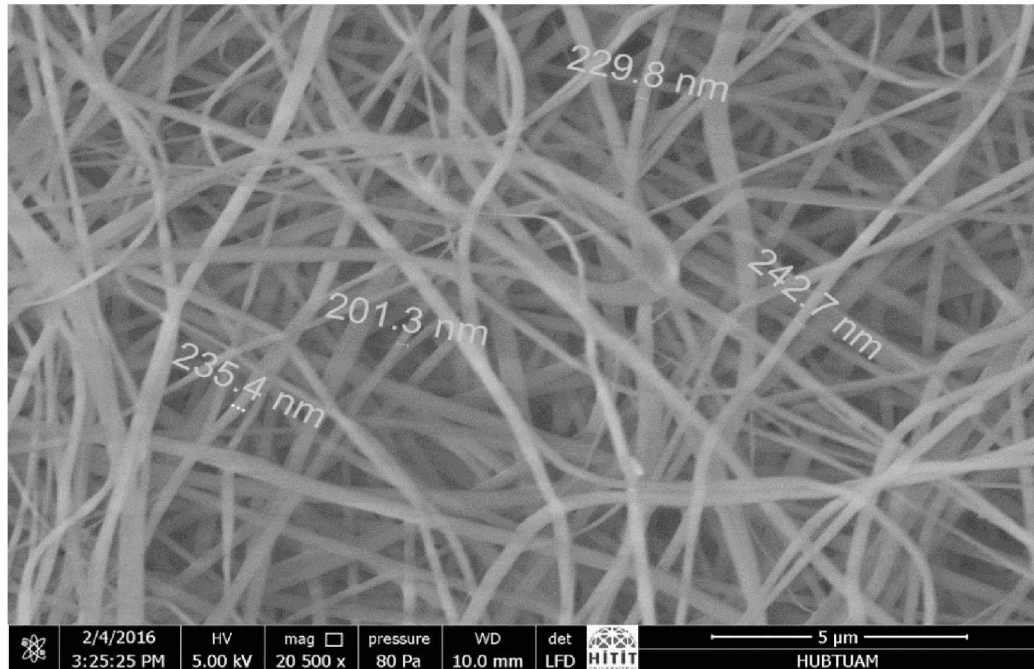
Çizelge 4.3. PVA nanofiberin uygulanan parametrelere göre lif çapı

Mesafe (cm)	Sıcaklık °C	Voltaj (Kv)	Hız (mL/h)	lif çapı (nm)
12	25	20	1	(201,3-242,7)



Resim 4.1. PVA nanofiberlere ait SEM görüntüleri a)PVAX5000, b)PVAX10000

Resim 4.1’de gösterilen PVA nanofiberlerine ait SEM görüntülerine baktığımız zaman düzgün ve boncuksuz nanofiberler görülmektedir.



Resim 4.2. PVAX5000 nanofiberlerin çaplarını gösteren SEM görüntüsü

PVA nanofiberlerin SEM görüntüsüne baktığımızda üretilen malzemenin genellikle homojen ve doğrusal yapıda lifler olduğu görülmüştür. Nanofiberlerin çapları ise

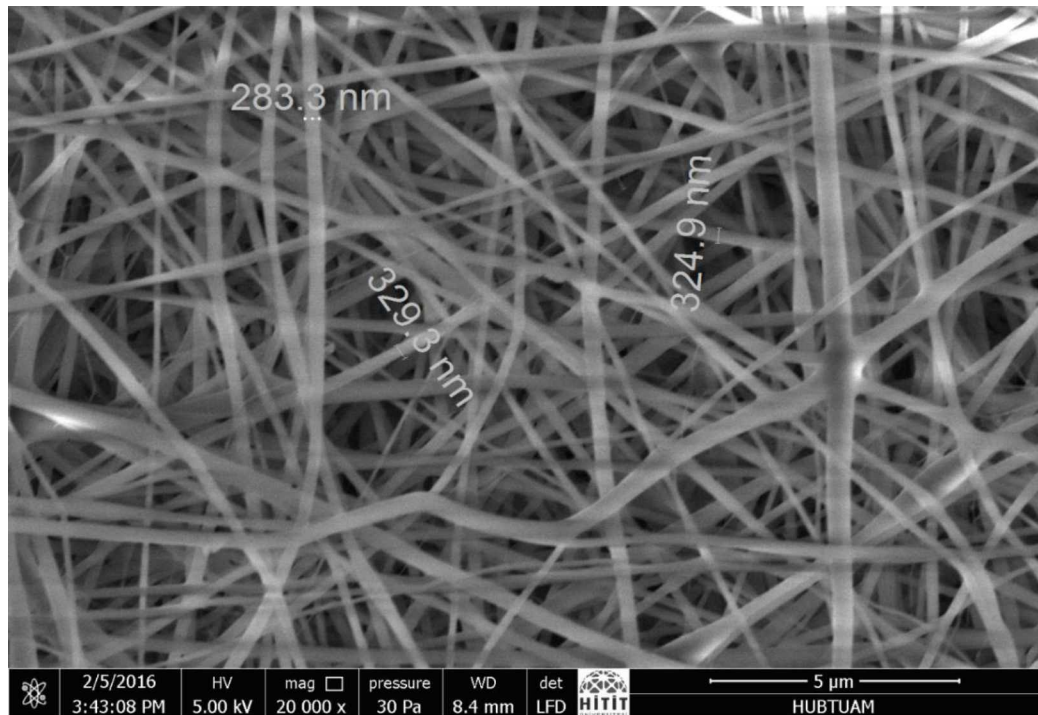
201,3 ile 242,7 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Liflerin doğrusal, boncuksuz ve çapının düşük olması malzeminin kalitesini arttırmaktadır.

4.3.2. PVA/PAA nanofiberlerin SEM görüntüsü

Elektroğirme işlemi kullanılarak etimi yapılan PVA/PAA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile duze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Elektroğirme işlemi sırasında sabit tutulan parametreler izelge 4.4’de gösterilmiştir. Bu doğrultuda nanofiber malzeme etimi gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.4. PVA/PAA nanofiberin uygulanan parametrelere göre lif apı

Mesafe (cm)	Sıcaklık °C	Voltaj (Kv)	Hız (mL/h)	lif çapı (nm)
12	25	20	1	(283,3-329,3)



Resim 4.3. PVA/PAAx5000 nanofiberlerin çaplarını gösteren SEM görüntüsü

PVA/PAA nanofiberin SEM görüntüsüne baktığımız zaman genellikle doğrusal ve homojen lifler görülmektedir. Boncuklanma olmadığı ve çapraz bağlanmanın olduğu

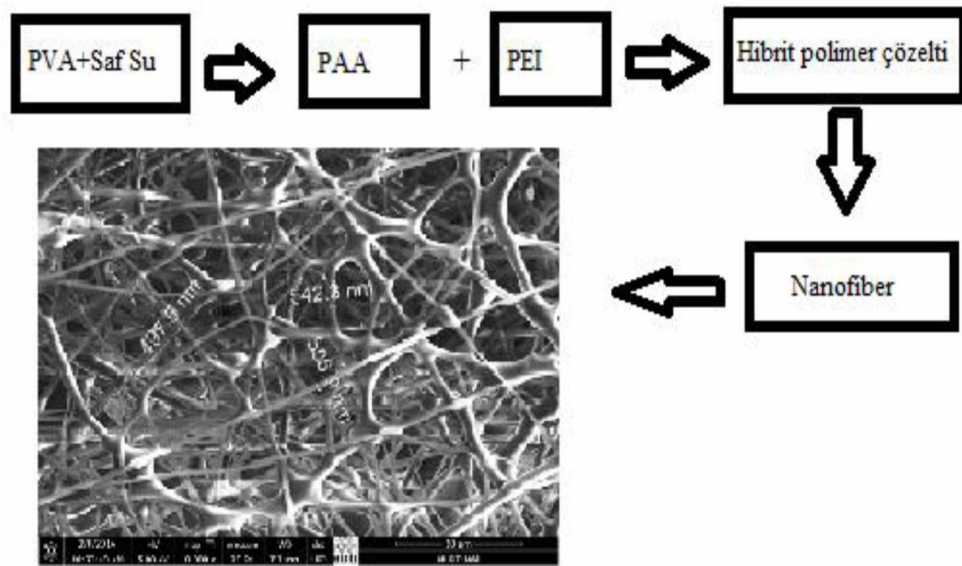
net bir şekilde görülmektedir. Ölçülen lif çapları 283,3 ile 329,3 nm arasında değişmektedir.

4.3.3. PVA/PAA/PEI nanofiberlerin SEM görüntüsü

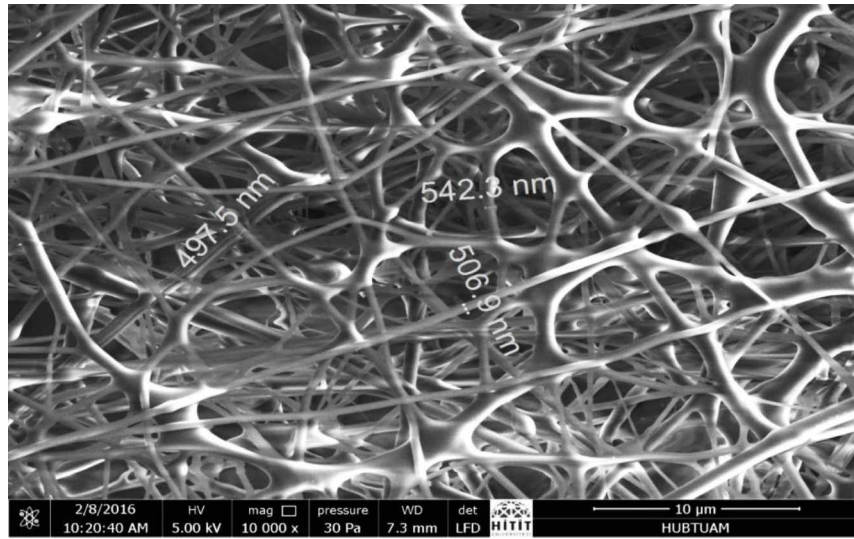
Elektroçirime işlemi kullanılarak üretimi yapılan PVA/PAA/PEI nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. Elektroçirime işlemi sırasında sabit tutulan parametreler Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Bu doğrultuda nanofiber malzeme üretimi gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.5. PVA/PAA/PEI nanofiberin uygulanan parametrelere göre lif çapı

Mesafe (cm)	Sıcaklık °C	Voltaj (Kv)	Hız (mL/h)	Lif çapı (nm)
12	25	20	1	(497,5-542,3)



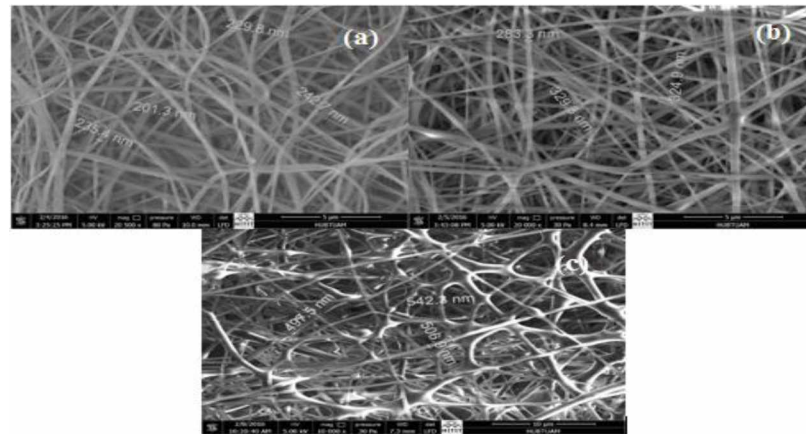
Şekil 4.9. PVA/PAA/PEI hibrit polimer çözeltisi ve nanofiber oluşumu



Resim 4.4. PVA/PAA/PEI x10000 nanofiberin çaplarını gösteren SEM görüntüsü

Resim 4.4’de gösterilen PVA/PAA/PEI çapraz hibrit polimerlerinden oluşan nanofiberlerin SEM görüntüsüne baktığımız zaman yer yer doğrusal lifler görsek de, genellikle doğrusal olmayan bir yapı gözlemlenmektedir. Polimerler arasında çapraz bağlanmanın olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ölçülen liflerin çapı 497,5 ile 542,3 nm arasında değişmektedir.

4.3.4. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması



Resim 4.5. Nanofiberlerin SEM görüntüsü; (a) PVA, (b) PVA/PAA, (c) PVA/PAA/PEI

Nanofiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde PVA liflerin doğrusallığı ve homojenliği yüksek, çaplarının düşük olduğu görülmüştür. PVA polimerine PAA eklenerek oluşturulan PVA/PAA hibrit nanofiberlerin doğrusallığı ve homojenliği

yüksek, çapının ise PVA nanofiberlere göre yükseldiği belirlenmiştir. Son olarak elde edilen PVA/PAA/PEI nanofiberlerin önceki nanofiberlere göre çapının arttığı ve doğrusallıktan uzaklaştığı görülmektedir.

Üretilen her üç nanofiberlere ait ortalama lif çapları Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Üretilen nanofiberlerin ortalama lif çapları

Numune	Ortalama Lif Çapı (nm)
PVA	227,3
PVA/PAA	312,5
PVA/PAA/PEI	515.5

Çizelge 4.6’da gösterilen her üç nanofiberlerin ortalama çaplarına baktığımız zaman, PVA polimer çözeltisi içerisine katılan polimer çözeltisi arttıkça lif çaplarının arttığı görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elektroğirme yöntemi ile ilk önce PVA daha sonra PVA/PAA, PVA/PAA/PEI nanofiber üretimleri yapılmış ve bu üretilen nanofiberlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

PVA polimer çözeltisi kütlece %10 PVA şeklinde hazırlanmıştır. Elektroğirme yöntemi kullanılarak PVA nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir.

PVA/PAA polimer çözeltisi, saf PVA'nın %10'u kadar PAA (10:1) olacak şekilde hazırlanmıştır. Elektroğirme işlemi ile PVA/PAA nanofiberler elde edilmiştir. Kullanılan değişkenler ise; 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızıdır.

PVA/PAA/PEI polimer çözeltisi, saf PVA'nın %10'u kadar hem PAA hem de PEI (10:1:1) olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlama sırasında öncelik %10 luk PVA polimer çözeltisine önce PEI yavaş yavaş eklenmiştir. Homojenlik sağlandıktan sonra PAA eklemesi yapılarak PVA/PAA/PEI polimer çözeltisi elde edilmiştir. Önce PAA daha sonra PEI eklendiği zaman homojenlik sağlanamamıştır. Elektroğirme işlemi kullanılarak PVA/PAA/PEI nanofiberler, 20 kV voltaj değerinde 12 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 1 mL/h polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir.

Üretilen nanofiberlerin FT-IR incelenerek elde edilen veriler literatür kaynakları ile desteklenmiştir. 1716 cm^{-1} civarında görülen pikin, PVA polimerinin PAA polimeri ile yaptığı çaprazlanma sonucu ortaya çıkan ester yapısındaki karbonil gruplarına aittir (Kumeta, 2003). Böylelikle PVA yapısına PAA polimeri çapraz bağlanma gerçekleştirdiği görüldü.

PVA ve PAA karakteristik piklerinin yanında PEI zincirindeki N-H eğilme bandı 1558 cm^{-1} 'de, PEI zincirindeki C-N gerilme bandı 1270 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} 'de çift bant olarak görülmektedir. Bu pikler de bize PEI polimerinin PVA/PAA yapısına dahil olduğunu gösterdi.

Nanofiberlerin TGA-DTA analiz sonuçları incelenerek ilk önce PVA nanofiberin 274°C’de bozunmaya başladığı görülmüştür. PVA polimerine çapraz bağlanan PAA ile oluşan PVA/PAA nanofiber 353°C’de bozunmaya başlamaktadır. Son olarak PEI polimeri PVA/PAA yapısına bağlanarak oluşturulan PVA/PAA/PEI nanofiberi 359°C’de bozunmaya başlamıştır. PEI ve PAA’nın PVA yapısına çapraz bağlanması termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür.

Nanofiberlerin DSC analiz sonuçları incelenerek PEI katkısıyla birlikte nanofiberlerin camsı geçiş 72,94°C, erime sıcaklıklarının ise 225,11°C olarak gerçekleştiği, PEI katkısının PVA/PAA nanofiberlerinin termal özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. PVA/PAA camsı geçiş sıcaklığının 60,80°C olması PVA ve PVA/PAA/PEI nanofiberlere göre daha esnek olduğunu göstermiştir. Fakat erime sıcaklığının 211,68°C olması termal dayanıklılığının diğerlerine göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Nanofiberlerin SEM görüntüleri incelendi. PVA nanofiberin oldukça düzgün, boncuksuz, ortalama 227,3 nm çapta fiberler görüldü. PVA çapraz bağlanan PAA ile oluşan PVA/PAA nanofiberine baktığımız zaman çapraz dallanmanın, düzgün ve boncuksuz bir yüzeyin oluştuğu belirlendi. Ortalama fiber çapının ise 312,5 nm olarak ölçüldü. PVA/PAA yapısına PEI eklenerek oluşan PVA/PAA/PEI nanofiberinde ise çapraz dallanmanın yoğunlaştığı, düzgünlüğün azaldığı ve ortalama fiber çapının artarak 515,5 nm olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Anbarasan, R., Pandiarajaguru, R., Prabhu, R., Dhanalakshmi, V., Jayalakshmi, A., Dhanalakshmi, B., Nisha, S.U., Gandhi, S., Jayalakshmi, T., 2010. Synthesis, characterizations, and mechanical properties of structurally modified poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2059–2068.
- Balcı, H., 2006. Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bhardwaj, N. Kundu, S.C., 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-347.
- Bozkaya, Y., 2006. Nanoteknoloji ve uygulamaları. Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimi, Eskişehir, 128-150.
- Cengiz, F., Krucinska, J., Göktepe, F., Gliscindka, E., Chrzanowski, M., 2006. Elektrolif çekim (Electrospinning) yönteminde proses parametrelerinin nanolif özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *Tekstil Maraton*, 16, 20-25.
- Chun, I., 2005. *Finer Fibers Spun by Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model*. PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- Çelep, Ş., 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi , Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Daşdemir, M., 2006. *Elektrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) for Producing Nanofibers*. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep. Gaziantep.
- Daştan, H., 2009. Bor Katkılı Süper İletken Nanofiberlerin Elektrospinning Yöntemi ile Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Becktan, N.C., 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 42, 261-272.
- Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z., 2010. Manipulated electrospun pva nanofibers with inexpensive salts. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 958-965.
- Eminoğlu, E.M. Kahraman, M.V., 2013. Çapraz Bağlı Tiyofen Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi M.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.

- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara, 530s.
- Givehchia R., Qinghai L., Zhongchao T., 2016. Quality factors of PVA nanofibrous filters for airborne particles in the size range of 10–125 nm. Fuel , Volume 181, 1273–1280.
- Gülsün, T., 2009. Nanoteknoloji Uygulaması ile İlaç Biyoyararlanımının Artırılmasına Yönelik Yaklaşımlar. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gümüşderelioğlu, M., Maviş, B., Karakeçili, A., Kahraman, A. S., Çakmak, S., Tıgılı, S., Demirtaş, T. T., Aday, S., 2007. Doku Mühendisliğinde Nanoteknoloji. TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklara Eki, Ankara, 15s.
- Hagewood, J., 2004. Polimerik nanoelyaf üretimi. Tekstil Maraton, 4, 18-20.
- Hatiboğlu, B., 2006. Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro And Nano Fibers Using Atomic Force Microscopy (AFM), M.Sc. Thesis, North Carolina State University, North Carolina, USA.
- İkiz, Y., 2009. Elektro çekim yöntemi işlem parametrelerinin PVA nanolif morfolojisine etkileri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3, 363-369.
- Jia, T.Y., Gong, J., Gu, H.X., Kim, Y.H., Dong, J., Shen, Y.X., 2007. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanowbers produced by electrospinning method. Carbohydrate Polymers, 67, 403-409.
- Kataphinan, W., 2004. Electrospinning and Potential Applications. PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Kaya, A., 2009. Elektroeğirme Yöntemi ile Al₂O₃.TiO₂ Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Ko, F., 2004. Nanofiber Technology: Bridging the gap between nano and macro world, NATO ASI on nanoengineered nanofibrous materials. Kluwer Academic Publishers Drexel,USA. 1-18.
- Kozanoğlu, S., 2006. Elektrosinleme Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kumeta, K. N., 2003. Crosslinking reaction of poly (vinyl alcohol) with poly (acrylic acid)(PAA) by heat treatment: effect of neutralization of PAA. Journal of Applied polymer science, 90(9), 2420-2427.
- Miller J.C., Seratto, R., Cardences, J.M.R., 2005. The handbook of nanotechnology. John Wiley & Sons , New Jersey, USA, 368s.

- Mohan, A., 2002. Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs. MSc Thesis, The Graduate Faculty of North Carolina State University, North Carolina, USA.
- Oktay, B., 2015. Elektrospon Tekniği ile Hazırlanan Biyopolimer Nanoliflerin Yüzey Modifikasyonları ve Uygulamaları. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul, Türkiye.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon, 159-168.
- Pawłowski, K.J., Belvin, H.L., Raney, D.L., Su, J., Harrison, J.S., Siochi, E.J., 2003. Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin. Polymer, 44, 1309-1314.
- Ramarkrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z., 2005. An introduction to electrospinning and nanofibers (3). World Scientific, Singapore, 396s.
- Rangkupan, R., 2002. Electrospinning Process of Polymer Melts. PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The Universty Of Akron.
- Sahoo, S. K., Labhasetwar, V., 2003. Nanotech approaches to drug delivery and imaging . Drug Discovery Today, 8, 24, 1112-1120.
- Seriñçay H., Özkan S., Yılmaz N., Koçyiğit S., Uslu İ., Gürcan S., Arısoy M., 2013. PVA/ PAA-based antibacterial wound dressing material with aloe vera. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52:13, 1308-1315.
- Seriñçay, H., 2014. Aloe Vera ve Siprofloksasin İçeren Antibakteriyel Özellikte Nanoelyaf Sargı Malzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, İleri Teknolojiler Bilim Dalı, Ankara.
- Shaislamov, U.A., Hong, S.K., Yang, B., 2007. Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process. Journal of the Korean Ceramic Society, 44, (5), 141-143.
- Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P., Rutledge, G.C., 2001. Electrospinning: A Whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. Applied Physics Letters, 78-8, 1-3.
- Stanger J., Davis F.J., 2015. Principles, practice and possibilities, electrospinning. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 271-276.
- Subbiah, T., 2004. Development of Nanofiber Protective Substrates. Yüksek Lisans Tezi, Texas Tech Üniversitesi, Texas, USA.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005. Electrospinning of nanofibers. Journal of Applied Polymer Science, 96, 557-569.

- Supaphol, P., Chuangchote, S., 2008. On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 969-978.
- Süpüren, G., Kanat E.Z., Çay A., Kırıcı T., Gülümser T., Tarakçıoğlu I., 2007. Nano Lifler (Bölüm2). *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
- Şenol, F., Tayyar E., Doğan G., 2005. Nanolifler ve Uygulama Alanları. *Maraton*, 3, 20-25.
- Tan, E.P.S., Lim, C.T., 2006. Mechanical characterization of nanofibers—a review. *Composites Science And Technology*, 1102-1111.
- Üstündağ, G.C., 2009. Elektrosinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Yan J., Yunpeng H., Yue-E M., Weng Weei T., Tianxi L., 2015. Polydopamine-coated electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 730–739.
- Yarin, A.L., Koombhongse, S., Reneker, D.H., 2001. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90-9, 4837-4846.
- Yener, F., 2010. Klasik ve İğnesiz Elektrosinning Yöntemleriyle Elde Edilen Nanoliflerin Kıyaslanması ve Bu Yöntemlerdeki Sistem Parametrelerinin Lif Üzerinde Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş .
- Yılmaz, E., 2012. 3-Boyutlu Kitosan Doku İskelelerinin Elektro eğirme Tekniği ile Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Zhang, C., Yuan, X., Wiu.L., Han, Y., Sheng, J., 2005. Study on morphology of electrospun poly(Vinyl Alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 41, 423-432.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KARAHAAN, Gökhan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 08.08.1989 KAMAN
Telefon : 0 506 670 06 31
e-mail : gokhan_karahan@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lise	Kaman Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce