

**ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE NANOLİF ÜRETİM
TEKNOLOJİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Gün Sazak KOZANOĞLU
(503041803)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali DEMİR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Erhan KIRTAY (E.Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Ömer Berk BERKALP**

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Teknolojinin hızla gelişmesiyle küreselleşen dünyada makro yapılardan mikro yapılara doğru bir gidiş söz konusudur. Bu bağlamda tekstil endüstrisi yıllardan beri görüntüsü, dokunuşu ve inceliği ipek benzeri elyaf yapmak için uğraşlar vermektedir. Yine bir çok bilim adamı doğadan esinlenerek tekstil sektörüne yeni açılımlar kazandırmaktadır. Bunların başında ise örümcek ağı gelmektedir. İşte bu çalışmada geleneksel lif üretim yöntemleri dışına çıkılarak sentetik polimerlerden nano boyutta lifler elde edilmeye çalışılmıştır.

Nanoteknoloji, gelişmiş ülkelerin araştırmakta ve geliştirmekte olduğu çalışmalardır. Bu çalışmalara çok büyük bütçe ayıran ülkelerin başında Amerika ve Japonya bulunmaktadır. Ülkemizde ise ne yazık ki böyle araştırmalar çok azdır. Bu az çalışmalardan bir tanesini yapıyor olmaktan dolayı çok gurur duyuyorum. Bu çalışma aynı zamanda TÜBİTAK 104M414 No'lu projesidir. Bu çalışmanın yapılmasını maddi olarak destekleyen TÜBİTAK kurumuna teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu çalışmada odasını esirgmeden bana bir masa ve bilgisayar veren her zaman beni destekleyip yeni fikirlerle ufukumun açılmasını sağlayan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Ali DEMİR hocama çok teşekkür ederim.

Çalışma süresince hem literatür hem de deney kısmında yardımları ve düşünceleriyle olumlu katkıda bulunan değerli arkadaşlarım başta Arş.Gör. Mehmet Daşdemir olmak üzere Fatih Oruç, Ali Kılıç, Aykut Onat ve Utku Turguter'e teşekkür ederim.

Deney araç ve gereçlerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Şükrü Bayram'a, eriyikten elektro üretim deneyleri için malzeme gönderen başta Aker Tekstil A.Ş. olmak üzere Renko Tekstil San ve Tic.Ltd. Şti.ve Erna-Maş Makine Tic.ve San A.Ş.'ye, eriyikten üretim deneyleri için cumartesi laboratuvarını açan Prof Dr. Nurseli Uyanık ve Ahmet Meriç 'e teşekkürlerimi sunarım.

Üretilen nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) analiz sırasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu'na ve SEM operatörü Çiğdem Çakır'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her kararında arkamda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan babam, annem ve kardeşlerime bütün kalbimle teşekkür ederim.

Mayıs, 2006

Gün Sazak Kozanoğlu

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-------------|
| KISALTMALAR | vi |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ | viii |
| ÖZET | xii |
| SUMMARY | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı | 1 |
| 2. LİF ÜRETİM TEKNİKLERİ | 5 |
| 2.1. Giriş | 5 |
| 2.2. Eriyikten Üretim Tekniği | 6 |
| 2.3. Yaş Üretim tekniği | 9 |
| 2.4. Kuru Üretim Tekniği | 10 |
| 2.5. Jel(Gel Spinning) Üretim Tekniği | 11 |
| 2.6. Diğer Üretim Teknikleri | 12 |
| 3. NANOLİF ÜRETİM TEKNİKLERİ | 13 |
| 3.1. Giriş | 13 |
| 3.2. Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi | 14 |
| 3.3. Meltblown Tekniği ile Nanolif Üretimi | 14 |
| 3.4. Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi | 16 |
| 3.5. Elektro Üretim ile Nanolif Üretimi | 17 |
| 4. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ | 18 |
| 5. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİ İLE NANOLİF ÜRETİMİ | 35 |
| 5.1. Elektro Üretim Yöntemi | 35 |
| 6. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİNDE KULLANILAN DÜZENEKLER | 43 |
| 3.1. Besleme Ünitesindeki Modifikasyonlar | 43 |
| 3.2. Elektro Üretim İşleminde Besleyici ile Toplayıcı Arasındaki Modifikasyonlar | 49 |
| 3.4. Elektro Üretim İşleminde Toplayıcı Modifikasyonları | 55 |
| 7. ELEKTRO ÜRETİM İŞLEMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER | 59 |
| 8. NANOLİFLERİN MUHTEMEL KULLANIM ALANLARI | 72 |
| 8.1. Giriş | 72 |

| | |
|---|-----------|
| 8.2. Nanoliflerin Kompozit Uygulamaları | 74 |
| 8.3. Filtrasyon Uygulamaları | 76 |
| 8.4. Biyomedikal Uygulamaları | 80 |
| 8.4.1. Tıbbi Protezler | 82 |
| 8.4.2. Teletıp | 82 |
| 8.4.3. İlaç Dağılımı | 82 |
| 8.4.4. Yara Örtücüler | 83 |
| 8.4.5. Cilt Bakım Ürünleri | 85 |
| 8.4.6. Doku Şablonu | 86 |
| 8.5. Elektriksel ve Optik Uygulamaları | 87 |
| 8.6. Savunma Uygulamaları | 88 |
| 8.7. Tarım Uygulamaları | 89 |
| 8.8. Uzay Uygulamaları | 89 |
| 8.9. Diğer Uygulamaları | 90 |
| 9. DENEY DÜZENEKLERİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA | 91 |
| 9.1. Deney Düzenegi | 91 |
| 9.1.1. Yüksek Voltajlı Güç Kaynağı | 91 |
| 9.1.2. Besleme Ünitesi | 92 |
| 9.1.3. Toplayıcı Plaka | 93 |
| 9.1.4. Materyal | 93 |
| 9.1.4.1. Su ve Tuzlu Su | 93 |
| 9.1.4.2. Duvar Boyası(Plastik boya) | 93 |
| 9.1.4.3. Polivinilalkol (PVA) | 93 |
| 9.1.4.4. Polipropilen (PP) | 93 |
| 9.1.4.5. Polietilen (PE) | 94 |
| 9.1.4.6. Poliüretan (Elastan) | 94 |
| 9.1.4.7. Silikon | 94 |
| 9.1.4.8. Poliakrilikasit(PAA) | 95 |
| 9.1.4.9. Boraks(Disodium tetraborate Decahyrate, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O) | 95 |
| 9.1.4.10. Ksilen (Xylene) | 95 |
| 9.1.5. Diğer Deney Malzemeleri | 95 |
| 9.2 Deneyleerde Kullanılan Deney Düzenekleri | 95 |
| 9.2.1. Elektrospray Düzenegi | 96 |
| 9.2.2. Elektro Üretim Düzenegi (şırınga ve çubuk sistemi) | 97 |
| 9.2.3. MFI Sistemli Elektro Üretim Düzenegi | 98 |
| 9.2.4. Sıcak Tabakalı Elektro Üretim Düzenegi | 99 |
| 9.2.5. Silikon Tabancalı Elektro Üretim Düzenegi | 99 |
| 9.2.6. Ekstruderli Elektro Üretim Düzenegi | 100 |

| | |
|---|------------|
| 10. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 102 |
| 10.1. Su ve Sentetik Duvar Boyasının Elektrospraying İşlemi ve Sonuçları | 102 |
| 10.2. Polivinilalkol (PVA) Polimerinden Nanolif Üretimi İşlemi ve Sonuçları | 105 |
| 10.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 105 |
| 10.2.1.1. Tanımı ve Çalışma Prensibi | 105 |
| 10.2.2. Polivinilalkol (PVA) Nanoliflerin Çaplarının Hesaplanması | 107 |
| 10.2.3. Polivinilalkol (PVA) Nanolif Üretimi İşlemi | 107 |
| 10.2.3.1. Çözelti Konsantrasyonunun Lif Morfolojisine Etkisi | 109 |
| 10.2.3.2. Uygulanan Gerilimin Lif Morfolojisine Etkisi | 112 |
| 10.2.3.3. Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Lif Çapına Etkisi | 112 |
| 10.2.3.4. Konsantrasyon-Kritik Voltaj Arasındaki İlişki | 114 |
| 10.2.3.5. Polivinilalkol (PVA) Nanoliflerinin Çapraz Bağlama (Crosslink) Denemeleri | 114 |
| 10.3. Eriyikten Elektro Üretim Yöntemiyle Nanolif Üretim Denemeleri | 115 |
| 10.3.1. Polipropilen (PP) Polimerinin Ekstruderde Elektro Üretim İşlemi | 119 |
| 10.3.1.1 Polipropilen Liflerinin SEM İle Analizi | 120 |
| 11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 123 |
| KAYNAKLAR | 126 |
| EKLER | 135 |
| ÖZGEÇMİŞ | 148 |

KISALTMALAR

| | |
|-------------|---|
| THF | : Tetrahidrofuran |
| DMF | : Dimetil Formamid |
| PET | : Poli Etilen Teraftalad |
| PP | : Polipropilen |
| PU | : Poliüretan |
| PA | : Poliamid |
| PEO | : Polietilenoksit |
| PE | : Polietilen |
| PTFE | : Politetrafloretillen |
| PDT | : Polidodesiltiofen |
| PSU | : Polisulfon |
| PDLA | : Poli(D-L-laktik asit) |
| PVA | : Polivinilalkol |
| PBI | : Polibenzimidazol |
| PAN | : Poliakrilonitril |
| SSD | :Gümüş Sülfodiazin |
| CMC | : Korboksimetilselüloz |
| AC | : Alternatif akım |
| DC | : Doğru akım |
| FPS | : Saniyede resim sayısı(Frame per second) |
| MFI | : Eriyik Akış İndeksi(melt flow index) |
| SB | : Spunbond |
| MB | : Meltblown |
| PAA | : Poliakrilikasit |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|------------------------|
| Tablo 1.1. Farklı Malzemelerin Ölçüleri | 2 |
| Tablo 2.1. Suni ve Sentetik Lif Üretim Tekniklerinde Kullanılan Polimerler. | 5 |
| Tablo 3.1. Bazı doğal ve yapay liflerin çapları | 13 |
| Tablo 4.1. Polimer sıcaklıkları ve düze çapları..... | 31 |
| Tablo 5.1. Bazı polimerlerden oluşan nanoliflerin SEM görüntüleri | 41 |
| Tablo 6.1. Elektrospinning yönteminde kullanılan Çeşitli Toplayıcı Tipleri ve Referansları | 55 |
| Tablo 7.1. Bağıl nemin lif çapına etkisi | 71 |
| Tablo 8.1. Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler..... | 74 |
| Tablo 8.2. Farklı elyaf çaplarından oluşmuş dokusuz yüzeylerin birim ağırlıktaki yüzey alanları | 79 |
| Tablo 10.1. Silikon Monofilamentlere Mukavemet Ölçüm Deney Sonuçları.... | 118 |
| Tablo A.1. Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları..... | 136 |
| Tablo A.2. Eriyikten elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve işlem sıcaklıkları..... | 143 |
| Tablo B.1. SEM Fotoğraflarının Üzerinden Alınan Nanoliflerinin Değerleri . | 146 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 2.1 : Eriyikten lif üretim tekniğinin basit bir görüntüsü | 6 |
| Şekil 2.2 : Düze deliklerinin şekilleri ve lif kesitleri | 7 |
| Şekil 2.3 : Yaş üretim tekniğinin basit bir gösterimi | 10 |
| Şekil 2.4 : Kuru üretim tekniğinin basit bir gösterimi..... | 11 |
| Şekil 2.5 : 1980 yılında Smith ve Lemstra tarafından kullanılan gel-üretim sisteminin görüntüsü | 12 |
| Şekil 3.1 : Meltblown Yönteminin Basit bir gösterimi..... | 15 |
| Şekil 3.2 : Bikomponent lif üretimi ile üretilmiş liflerin kesit ve boy görüntüleri..... | 16 |
| Şekil 3.3 : Denizde adacıklar yöntemiyle yapılan 600 adacıklı bikomponent lif | 17 |
| Şekil 4.1 : Zeleny Deney Düzeneği..... | 19 |
| Şekil 4.2 : Formhals deney düzeneği..... | 20 |
| Şekil 4.3 : Gladding Deney Düzeneği..... | 21 |
| Şekil 4.4 : Elektrostatik fıskiye..... | 22 |
| Şekil 4.5 : Taylor deney düzeneği | 23 |
| Şekil 4.6 : Taylor konisi oluşumu ve liflerin dağılımı..... | 23 |
| Şekil 4.7 : Taylor konisinde oluşan yarı dikey açı | 24 |
| Şekil 4.8 : Simons deney düzeneği | 25 |
| Şekil 4.9 : Baumgarten deney düzeneği..... | 26 |
| Şekil 4.10 : Martin deney düzeneği..... | 28 |
| Şekil 4.11 : Simm deney düzeneği..... | 29 |
| Şekil 4.12 : Fine ve Tora'nın deney düzeneği..... | 29 |
| Şekil 4.13 : Lorrando ve Manley deney düzeneği..... | 30 |
| Şekil 4.14 : Bornat deney düzeneği..... | 32 |
| Şekil 4.15 : How deney düzeneği | 33 |
| Şekil 4.16 : Elektro üretim işlemi hakkında dünyada yapılan bilimsel yayınların yıllara göre değişimi..... | 34 |
| Şekil 5.1 : Basit bir elektro üretim düzeneği..... | 35 |
| Şekil 5.2 : Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor konisi ve jet oluşumu. (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°. | 36 |
| Şekil 5.3 : Elektro-Üretimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor konisi..... | 37 |
| Şekil 5.4 : Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi..... | 38 |
| Şekil 5.5 : a) 25 fps te Whipping olayının fotoğrafı b) 4000fps te Whipping olayının fotoğrafı..... | 40 |
| Şekil 5.6 : Lif Çapının Yüzey Alana Etkisi..... | 40 |
| Şekil 6.1 : Titreşimli besleme ünitesi olan elektro üretim deney düzeneği..... | 43 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Şekil 6.2 | : Öz-kabuk polimer nanolif için geliştirilen besleme ünitesi..... | 44 |
| Şekil 6.3 | : Öz-kabuk polimer lifinin SEM de çekilmiş görüntüsü..... | 44 |
| Şekil 6.4 | : A) İçi boş nanolif yapmak için geliştirilen düzenek ve besleme ünitesi B-C) Bu düzenekten yapılan içi boş nanoliflerin SEM görüntüleri..... | 45 |
| Şekil 6.5 | : Ding ve arkadaşları tarafından geliştirilen çoklu belsleme üniteli elektro üretim düzeneği..... | 45 |
| Şekil 6.6 | : Lyons eriyikten elektro üretim düzeneği ve ekstrüder-düze besleme ünitesi..... | 46 |
| Şekil 6.7 | : Theron'un çoklu jet düzenekleri i) düzlem matrise yerleştirilmiş 9 adet düze matrisleri ii) Bir hiza halinde 9 adet düze..... | 47 |
| Şekil 6.8 | : Yarin Ve Zussman'ın[59] Deney Düzeneklerinde kullandıkları elektro üretim belsleme sistemi | 48 |
| Şekil 6.9 | : Martinova ve ekibinin elektro üretim düzeneği ve besleme ünitesi..... | 49 |
| Şekil 6.10 | : Bornat'ın yardımcı elektrod sistemli deney düzeneği..... | 50 |
| Şekil 6.11 | : Bornat'ın düzeneğinden a) yardımcı elektrod olmaksızın b) yardımcı elektrod sistemli nanoliflerin görüntüsü..... | 50 |
| Şekil 6.12 | : Berry'nin simetrik yardımcı elektrod sistemli elektro üretim düzeneği..... | 51 |
| Şekil 6.13 | : Elektro üretim düzeneğinde elektrik alan çizgilerinin gösterimi.. | 51 |
| Şekil 6.14 | : Deitzel ve ekibinin çemberlerle oluşturdukları çoklu elektrik alanlı elektro üretim düzeneği..... | 52 |
| Şekil 6.15 | : Çemberli Elektro üretim düzeneğinde elektrik alan çizgileri..... | 53 |
| Şekil 6.16 | : Tek plaka ile liflerin yolunun değiştiğini gösteren elektro üretim düzeneği..... | 53 |
| Şekil 6.17 | : Elektro üretimde disk elektrod kullanımında liflerin toplayıcıda toplanmasının karşılaştırılması..... | 54 |
| Şekil 6.18 | : Shin ve ekibinin paralel plakalar arasında oluşturdukları elektro üretim düzeneği..... | 54 |
| Şekil 7.1 | : Elektro üretim işleminde voltaj-akım ilişkisi..... | 62 |
| Şekil 7.2 | : Voltaj-Lif morfoloji ilişkisi..... | 62 |
| Şekil 7.3 | : Voltaj ile üretim[spinning] açısı arasındaki ilişki..... | 63 |
| Şekil 7.4 | : Uygulanan Voltajın Üretim Açısına Etkisi..... | 64 |
| Şekil 7.5 | : Elektro üretim elde edilen liflerin SEM görüntüleri a)%4 lük PEO/Su b)%10 luk PEO/Su..... | 65 |
| Şekil 7.6 | : Viskozite-Boncuklu yapı İlişkisi..... | 66 |
| Şekil 7.7 | : Konsantrasyon ve voltaj etkisinde boncuk şekilleri..... | 66 |
| Şekil 7.8 | : Lif çapına etki eden proses parametreleri..... | 68 |
| Şekil 8.1 | : Nanolif Uygulamaları..... | 73 |
| Şekil 8.2 | : Nanolif katmana sahip kompozit kumaş tasarımı | 76 |
| Şekil 8.3 | : Filtreleme işleminde parçacık çapı ile toplanma verimliliği arasındaki ilişki..... | 77 |
| Şekil 8.4 | : Spunbond poliester dokusuz yüzey üzerine yerleştirilmiş nanoliflerden oluşan filtre | 78 |
| Şekil 8.5 | : Nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtresi..... | 80 |
| Şekil 8.6 | : Spunbond ve nanolif tülbentinden oluşturulmuş dokusuz yüzey.. | 80 |
| Şekil 8.7 | : Kırmızı kan hücresi ile nanoliflerden oluşmuş tülbentin karşılaştırılması..... | 83 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Şekil 8.8 | : Yara örtücü olarak kullanılan nanoliflerin uygulanması..... | 84 |
| Şekil 8.9 | : El Üstüne Elektro-Üretim İşlemi ve Yara kaplama..... | 85 |
| Şekil 8.10 | : Askeri amaçlı robot yapımı..... | 89 |
| Şekil 8.11 | : Bitkinin böceklerle karşı korunması için elektro üretim ile üretilmiş nanoliften oluşan yüzey ile kaplanması..... | 89 |
| Şekil 9.1 | : Yüksek voltajlı güç kaynağı (Gamma ES100)..... | 92 |
| Şekil 9.2 | : Polimer eriyiği besleme amaçlı kullanılacak MFI test cihazı (ATSFAAR)..... | 92 |
| Şekil 9.3 | : Elektrospray Deney Düzeneği (su ve tuzlu su)..... | 96 |
| Şekil 9.4 | : Şırınga Beslemeli Elektro Üretim Düzeneği..... | 97 |
| Şekil 9.5 | : İletken Çubuklu Deney Düzeneği | 97 |
| Şekil 9.6 | : MFI Sistemli Elektro Üretim Düzeneği | 98 |
| Şekil 9.7 | : Tasarlanan ve İmal Ettirilen MFI Sistemi Düzesi | 99 |
| Şekil 9.8 | : Sıcak Tabakalı Elektro Üretim Düzeneği | 99 |
| Şekil 9.9 | : Silikon Tabanlı Elektro Üretim Düzeneği | 100 |
| Şekil 9.10 | : Ekstruderli Elektro Üretim Düzeneği | 100 |
| Şekil 10.1 | : Suyun Elektrospraying İşlemi | 103 |
| Şekil 10.2 | : Sentetik Duvar Boyasının Elektrospray İşlemi | 103 |
| Şekil 10.3 | : Toplayıcı Üzerindeki Multijet Sistemi | 104 |
| Şekil 10.4 | : Boyanın Elektrospraying İşleminde Kritik Voltaj İle Toplayıcı Arası Mesafe Değişimi | 104 |
| Şekil 10.5 | : Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 106 |
| Şekil 10.6 | : Nanoliflerin Çapının Hesaplanması..... | 107 |
| Şekil 10.7 | : Farklı Tipte Toplayıcılar a) Silindirik top. b) İletken bakır tel c) Bitki d) Kağıt yüzey | 108 |
| Şekil 10.8 | : Pleksiglas Odacık | 109 |
| Şekil 10.9 | : % 5 lik PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafı | 110 |
| Şekil 10.10 | : % 10 luk PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafı | 110 |
| Şekil 10.11 | : % 15 Lik PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafı | 111 |
| Şekil 10.12 | : Konsantrasyonun Nanolif Çapına Etkisi | 111 |
| Şekil 10.13 | : Voltaj- Lif Morfolojisi İlişkisi | 112 |
| Şekil 10.14 | : Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Nanolif Çapına Etkisi | 113 |
| Şekil 10.15 | : Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Kritik Voltaja Etkisi | 113 |
| Şekil 10.16 | : Konsantrasyon-Kritik Voltaj Arasındaki İlişki..... | 114 |
| Şekil 10.17 | : MFI Test Cihazında Elektro Üretim | 116 |
| Şekil 10.18 | : Silikon Mumundan Oluşan Lifler a) Lif Fotoğrafı b) Liflerin Toplanma Şekli..... | 117 |
| Şekil 10.19 | : Silikon Tabanlı Elektro Üretim Düzeneği fotoğrafı..... | 117 |
| Şekil 10.20 | : Tek Lif Mukavemet Test Numunesi | 118 |
| Şekil 10.21 | : Ekstruderli Elektro Üretim Yönteminin Genel Görünüşü a) Ekstrüder bölgesi, b) Kontrol paneli, c) Güç kaynağı, d) Düze-toplayıcı bölgesi, katot ve topraklama uçları, e) Düze ve toplayıcının önden görünüşü, f) Toplanan liflerin SEM fotoğrafı, g) Düze-toplayıcı arası mesafe 9 cm..... | 120 |
| Şekil 10.22 | : Polipropilen Liflerin SEM Görüntüleri..... | 121 |
| Şekil 10.23 | : Polipropilen Boncukların SEM Fotoğrafı..... | 122 |
| Şekil B.1 | : %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm..... | 144 |
| Şekil B.2 | : %15'lik PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin | |

| | | |
|------------------|--|-----|
| | 10000X'teki SEM Fotoğrafi, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm..... | 144 |
| Şekil B.3 | : %5'lik PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafi, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm. | 145 |
| Şekil B.4 | : %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafi, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 30 cm..... | 145 |
| Şekil B.5 | : %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafi, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 15 cm..... | 146 |

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE NANOLİF ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

ÖZET

Genel anlamda lifler söz konusu olduğunda ‘nano’ terimi, lif çapının büyüklüğü hakkında bilgi verir. Bazı araştırmacılar çapı bir mikronun altındaki liflere nanolif derken, diğerleri ise nanolif için çapı 0,3 mikron veya daha az olan lifler tanımını uygun görmüşlerdir. Günümüzde, mevcut lif üretim teknikleriyle çapı bir mikron ve altında lif üretilemediği için, bu araştırma kapsamında “çapı bir mikron ve altındaki lifler” nanolif olarak kabul edilmiş ve bu lifleri üretmek için geliştirilmiş en son teknolojilerden biri olan elektro üretim (electrospinning) yöntemi araştırılmıştır.

Polimerik nanoliflerin kullanımı için pek çok alanın incelenmesine rağmen, kullanım değeri ve satış hacmi konusunda bir öngörüle bulunabilmek henüz çok erken ve oldukça zordur. Genelde, birçok uygulama gösteriyor ki, inceleme konusu olan nanolifler kısa zaman içerisinde hayatın pek çok alanına girecektir.

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem elektro üretim yöntemidir. Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritildikten sonra bir ucu kapalı ve daralan, öbür ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin içine yerleştirilir. Daha sonra ise polimer çözeltisine/eriyiğine ve pipetin açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya yüksek gerilim (50 kV’a kadar) uygulanır. Sonuç olarak toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 30 nm’den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir.

Bu çalışmada, elektro üretim yöntemi kullanılarak nanolif üretim teknolojisi irdelenmiş, farklı düzeneklerde farklı polimerler (Polivinilalkol (PVA), Polipropilen (PP), Silikon) ile sistemin çalışma prensibinin irdelenmesi amacıyla farklı sıvılar (su, boya) kullanılarak lif morfolojisi ve sistem incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda elektro üretim yöntemi esnasında işlem değişkenleri olarak; uygulanan voltajın etkisi, toplayıcı ile besleme ünitesinde yapılan değişiklikler ve arasındaki mesafenin etkisi incelenmiştir. Bunun yanında çözelti ve eriyik özelliklerinin değişiminin sistem ve lif morfolojisine etkileri de incelenmiştir.

Sonuç olarak, voltajın artması ile beslemedeki düzensiz akış oranından dolayı nanoliflerde düzensizlik ve yüksek çap dağılımı gözlenmiştir. Aradaki mesafenin artması ile lif çapının azaldığı gözlenmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artması ile de lif çapının arttığı ve liflerin daha düzgün bir yapıda oluştuğu; konsantrasyonun azalması ile nanoliflerin incelendiği fakat hata olarak nitelendirilen boncuk yapılarının oluştuğu görülmüştür. Ayrıca ekstruder ile yapılan deneyler sonucunda polipropilenden de nanolif elde edilmiştir.

NANOFIBRE PRODUCTION TECHNOLOGY BY ELECTROSPINNING METHOD

SUMMARY

In the general context of “textile fibres”, the term “nano” describes the diameter of a single fibre. Some regards fibres with less than one micron diameter as nonofibres, whereas some others accept the diameter of a nanofibre as less than 0.3 micron. As of today, there is no readily available technology which spins a fibre with less than one micron. This project will treat a fibre with “less than one micron” diameter as nonofibre and will investigate the “electrospinning” technique as the most recent technology.

Although, a lot of application fields have so far been foreseen for polymeric nanofibres, it is both early and difficult to make a reliable prediction for its market volume. Nevertheless, it is clear that nanofibres will find application in nearly all aspects of life, such as medical textiles (tissue repairs, blood dialysis, rapid repair of bone fractures), filters (extremely clean room filters, low viscosity liquid and gas filtration) as well as daily outerwear (water repellency treatment, peach skin effects).

Electrospinning is one of the known technologies for nonofibre production. In this technique, the polymer is dissolved by a proper solvent or heat and placed in a small pipet-like glass container. A voltage difference of about 50 kV is then applied between one end of the polymer in the pipette while the polymer is let free to flow from the other end and a collector screen. Under the influence of the electrical field the polymer accumulates on the collector screen as a web comprising fibres with diameters of 30 nm to 1 micron.

In this study nanofiber production technology by means of electrospinning method was studied. In order to investigate working of electrospinning system by using different polymers such as polyvinylalcohol (PVA), polypropylene (PP), silicone and different liquids such as water and dye in different setups, fiber morphology and method was investigated.

In the experimental studies, effect of system parameters on fiber morphology in electrospinning method are; the applied voltage, the variations in collector and feeding units, the distance between collectors and feeding units. In addition to these parameters, the effects of solution and melt properties such as concentration and temperature on system and fiber morphology were studied.

In conclusion, increasing voltage causes irregular flow rates so roughness and high diameter ranges were observed on nanofibers produced. A decrease in fiber diameter was obtained by increasing the distance between collectors and feeding unit. Also it has been found that polymer concentration effects the fiber diameter and the formation of beads. As the polymer concentration increase the fiber diameter increases and bead formation decreases. In addition to all of the above studies, it is also experienced that polypropylene nanofibers could be obtained with an electrospinning setup using an extruder.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesine paralel olarak, günümüz tekstil sektöründe de hammadeden son ürüne kadar büyük değişiklikler meydana gelmektedir. Bunun en büyük göstergesi tekstil malzemelerinin, gerek endüstriyel gerekse de günlük kullanım amaçlı ürünlerde kullanımının artması ve bu alanlarda yeni uygulama alanlarının bulunmasıdır. Bu alanlar, günlük giysilerden çok özelleşmiş “teknik tekstiller” olarak adlandırılan, askeri amaçlı, tıbbi amaçlı ve benzeri alanlara kadar değişmektedir. Tekstillerin yapı taşı olan liflerin, yapı içindeki düzenlenme ve dağılımı tekstil ürünlerine istenen son özellikleri kazandırdığından tekstil yapılarında önemi büyüktür. Lifin yapısında oluşturulan bir değişiklik öncelikle tekstil üretim zincirinde ipliklerin, daha sonra bu ipliklerden oluşturulan kumaşların yapısını ve kumaşlardan oluşan giysi ve buna benzer son ürünlerin yapısal özelliklerini etkileyecektir. Mevcut lif üretim tekniklerinin, lifin yapısal ve boyutsal özelliklerinde değişiklik yapabilmeye sınırlı kalmaları nedeniyle, yeni lif üretim teknikleri araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu nedenle özellikle suni ve sentetik lif üretimi alanında son yıllarda araştırma ve geliştirme çalışmaları artarak devam etmektedir.






Lif üretim teknikleri arasında en büyük öneme sahip olan teknikler sırasıyla; eriyikten lif üretim tekniği, yaş üretim tekniği, kuru üretim tekniği ve jel üretim tekniğidir. Bu teknikler suni ve sentetik polimerlerin keşfinden günümüze kadar geliştirilen ve kullanılan teknikler olup, eriyikten-üretim tekniği bunlar içerisinde en yaygın kullanılan tekniktir. Ancak, en eski bilinen teknik ise yaş üretim tekniğidir. Bu tekniğin günümüzde kullanımının giderek azalması ağırlıklı olarak çevresel faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Bilinen lif üretim tekniklerine ek olarak son yıllarda giderek yaygınlaşan, ama aslında patent literatüründe 20. yüzyılın başında örnekleri görülen, elektrospaying işleminin bir tür benzeri olan elektro üretim (elektrospinning) yöntemi araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde, elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimer çözeltilerinden veya polimer eriyiklerinden lif üretimi

yapılmaktadır. Bu yöntemi diğer geleneksel tekniklerden ayıran temel özellik, üretilen liflerin çaplarının mikron metre mertebelerinin altında olmasıyla beraber diğer tekniklerde kullanılan tüm polimerlerin bu teknikte hem eriyik hem de çözelti şeklinde kullanılmasıdır. Burada yeni bir terim olan “nano” sözcüğü lif üretim teknikleri içerisinde yerini almaktadır.

Nano, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano-yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. Tablo 1.1’de farklı malzemelerin nano ölçekte değerleri verilmiştir. Nano boyutlarında sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir. Nano-bilim ve teknoloji son on yılda dünya ülkelerinin sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir [1].

Tablo 1.1: Farklı Malzemelerin Ölçüleri [2]

| Malzeme | Boyut (çap) nm (nanometre) 10^{-9} m | |
|------------------|---|---|
| Atom | 0,3 | |
| Polimer nanolifi | 50-500 |  |
| Meltblown lifi | 2 000-5 000 |  |
| Kan hücresi | 5 000 |  |
| 1,5 denye lif | 12 500 |  |
| İnsan saçı | 20 000-30 000 |  |

Nano-ölçek seviyesindeki malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup, nano-boyutlara yaklaştıkça birçok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Maddeyi nano boyutlarda işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano boyutta aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur [3].

Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nano-teknoloji sayesinde süper bilgisayarlar mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup

iyileştiren, ameliyat yapan nano-robotlar geliştirilebilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano hafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nano-parçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano-malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma ve gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır [1].

Bu bağlamda lifleri de nano boyuta indirgeyerek son ürünler de elde edilecek özelliklerin de değiştirilmesi mümkün olacaktır. Nanolif kullanılarak oluşturulabilen tekstil ürünleri ve gelecekte oluşturulabilecek potansiyel ürünler aşağıda verilmiştir;

- Filtrasyon amaçlı ürünler
- Biyomedikal uygulamalar: Yara bezleri, ilaç iletim sistemleri, sentetik kan damarları, yapay organlar ve koruyucu giysiler
- Tarım uygulamaları: Gübrelerin bitkilere zamanla salınmasını sağlayan kumaşlar, bitkileri böceklerden korumak için izolasyon amaçlı kumaşlar
- Yüksek sıcaklık ve yüksek modül gereken yerlerde kullanılan seramik ve karbon nano-lifler [4].

Bu şekilde üretilmiş liflerden elde edilen tekstil maddeleri, filtrasyon uygulamalarında ve giyim sanayinde büyük gelişmelere yol açmaya adaydır. Buna ilave olarak elektro üretimle elde edilmiş lifler yüksek miktarda statik yük taşıyarak, yeniden yapı oluşturarak üç boyutlu yapılara dönüştürülebildiği yönünde bazı kanıtlar vardır. Bununla beraber, küçük gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı sağlaması bakımından biyomedikal uygulamalarda kullanılması imkan dahilindedir [5].

Bu açıdan nanoliflerin son ürüne kazandıracığı bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- Birim kütlede elde edilebilecek yüzey alanında artış [6],
- Filtrelemede yüksek performans [7],
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırılmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış [8],

Bu çalışmanın öncelikli amacı; elektro üretim metodunu kullanarak PVA ve PP polimerlerinden nanolif üretmektir. Üretilen nanoliflerin yapısal ve mekanik özellikleri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışmada hedeflenen diğer amaç ise; elektro üretim yöntemindeki sistem ve işlem değişkenlerini irdeleyip sonuçlarını inceleyerek en optimum sistem ve işlem değişkenlerini belirlemektir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında nanolif üretim teknolojisi olarak kullanılan elektro üretim yöntemi tüm detayları ile işlenecek ve bu teknolojinin endüstriyel alana taşınmasında yapılacak sistemlerdeki değişiklikler ve üretim hızının optimum bir seviyeye çıkması için gerekli modifikasyonlar deneysel olarak yapılacaktır.

2. LİF ÜRETİM TEKNİKLERİ

2.1 Giriş

Polimerlerden lif oluşturulması çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bu üretim çeşitleri polimerin cinsine bağlı olup polimerin fiziksel özellikleri, ısıya karşı göstermiş oldukları davranışları, polimerin üretilip lif haline getirileceği yöntemi belirlemektedir [9]. Polimerlerden suni ve sentetik lif üretiminde en yaygın olan teknikler; eriyikten üretim, yaş üretim ve kuru üretim teknikleridir. En son geliştirilen yöntem olmasına rağmen, eriyikten lif üretim yöntemi, en basit ve günümüz endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir [10]. Tablo 2.1, suni ve sentetik liflerin üretim tekniklerini göstermekte ve bu teknikler ile üretilen lif materyallerini listelemektedir.

Tablo 2.1: Suni ve Sentetik Lif Üretim Tekniklerinde Kullanılan Polimerler

| Suni ve Sentetik Lif Üretim Teknikleri | | |
|--|-------------|------------|
| Eriyikten üretim | Kuru üretim | Yaş üretim |
| Poliamid(Naylon) | Asetat | Viskon |
| Poliester | Triasetat | Kupro |
| Polipropilen | Akrilik | Akrilik |
| Polietilen | Spandeks | Spandeks |
| Poliolefin | Vinyon | Modakrilik |

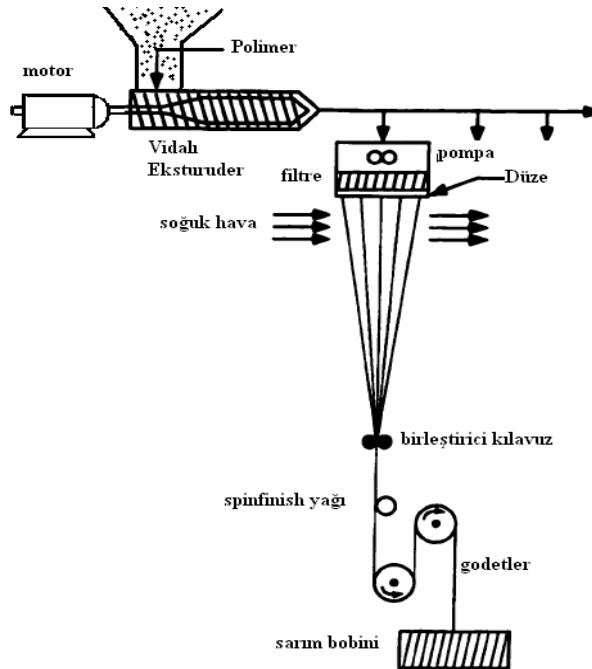
En ekonomik teknik olan eriyikten lif üretim tekniğinde polimer lifinin belli bir viskoziteye ulaşması için ısıya ihtiyaç vardır. Bu polimer lifi ekstrüzyon işlemi ile düzeden çekilmektedir. Kuru üretim tekniğinde, polimer uygun bir çözücü ile sıvı hale getirilerek sıcak havanın da yardımıyla düzeden çıkan filamentlerdeki çözücü buharlaştırılarak lif oluşturulur. Yaş üretim tekniğinde ise, kuru üretim tekniğine benzer bir şekilde polimer çözücüsüyle birlikte işlenerek düzeden fişkırtılır ve konsantrasyonu daha az olan çözücülü banyoda, difüzyonunda etkisiyle liflerdeki fazla çözücü banyoya aktararak lif oluşturulur.

Eriyikten lif çekimi termoplastik polimerlerle yapılırken, çözeltiden lif üretimi (kuru ve yaş üretim metotları) termoset polimerlerle yapılmaktadır [9]. Ayrıca çevresel ve ekonomik faktörlerden dolayı günümüzde yaş ve kuru üretim tekniği neredeyse kullanılmamaktadır. Bu nedenle bu tekniklerle üretilen polimer lifleri eriyikten üretim tekniğinde işlenebilmesi için araştırmalar sürdürülmektedir.

2.2 Eriyikten Üretim Tekniği

Eriyikten lif üretim tekniği, sentetik lif üretim yöntemleri içerisinde en basit olanıdır. Çünkü herhangi bir çözücü kullanılmadan lif üretilir [9]. Eriyikten üretim yöntemi, 1930'lu yılların sonlarında poliamid 6 ve poliamid 6.6 polimerlerinden lif üretimi için geliştirilmiştir [11].

Bu teknikte, katı haldeki polimerler (chips, pellet veya granül formunda) ilk önce besleme hunisine yerleştirilirler. Daha sonra vidalı bir mile sahip olan ekstruder, buna bağlı dozaj pompası ve lif üretimi için gerekli deliklere sahip olan düzeler beslenirler. Burada ekstruder, bu sistemin ana işleminin gerçekleştiği bölümüdür. Katı polimerler, yüksek erime ve homojenlik sağlayan ekstruderler aracılığı ile eritilip basınçlandırılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Eriyikten Lif Üretim Tekniğinin Basit Bir Görüntüsü

Tek bir ekstruder eşit uzunluklu dallanan borular aracılığı ile pek çok üretim birimini erimiş halde polimer ile besleyebilir. Polimerizasyon biriminde oluşturulan eriyik

haldeki polimer doğrudan lif üretim biriminin eriyik dağıtım borularına beslenir ya da depolamanın kolay olması ve polimerin bozulmaması için cipsler haline getirilirler.

Eriyik haldeki polimerler dağıtım boruları üzerinden ilk olarak dozaj pompasına iletilirler. Pompanın görevi belli basınçta polimeri düze bloklarına iletmektir [9]. Kaynağı ne olursa olsun, polimer oldukça hassas bir biçimde imal edilmiş dozaj pompaları tarafından sabit bir debide bir filtre ünitesinden geçirilerek her bir lif üretim birimine beslenir [10].

Eriyik haldeki polimerin lif oluşturmak üzere makine dışına ilk çıktığı eleman olan düzeye erişmeden önce, bir dizi filtreden geçirilerek içerisinde var olması olası olan her türlü parçacık, jel ve gayri-safiyetlerin tutulması sağlanır. Bu kirlilikler filtrelerde tutulmadan geçerse ya düze deliklerini tıkayacaklar ya da lifin içerisine yerleşip lif kesitinde yer işgal ederek lifin daha sonraki işlenimi veya kullanımı esnasında performansını kötüleştireceklerdir. Filtrelerde süzülen eriyik haldeki polimer, 20 MP'a kadar basınç altında üzerinde life şekil veren delikler olan düze plakasından geçirilir. Düzeye eriyiğin filament şeklinde akmasını sağlayan küçük çaplı deliklere sahip elemanlardır. Buradaki delik sayısı ve çapı üretim hızını ve performansını belirlemektedir [9]. Düzeye üzerindeki deliklerin, polimer çıkış kısmındaki en küçük çapları 175 - 750 µm arasındadır [10].

Her bir düze plakasında yaklaşık olarak 5 ila 1500 delik bulunabilir. Bu delikler üretilen lifin enine kesit şeklini belirler. Bu şekiller yuvarlak kesitten, içi boş lif kesitlerine kadar değişim gösterir (Şekil 2.2).

| TEK DELİK | |
|-------------|--|
| Delik şekli | |
| Lif kesiti | |
| ÇOKLU DELİK | |
| Delik şekli | |
| Lif kesiti | |

Şekil 2.2: Düzeye Deliklerinin Şekilleri ve Lif Kesitleri

Üretilen filament kalınlığı (tex), her bir düze deliğinden akan polimer debisi W (gr/dakika) ve filamentin sarım hızı V (m/dakika) ve düze deliğinin ölçüsü tarafından belirlenir. Düze deliği çapı ve filament kalınlığı arasındaki ilişki, delikten çıkan polimerin hızı (Vo) ile sarım hızı (V) oranı olan “üretim çekimi oranı Vo/V” ile kurulur [10].

Eriyik haldeki polimer düze deliğinden geçerken, alım silindiri veya sarıcı tarafından uygulanan çekim kuvveti sayesinde hızlandırılır ve çekilerek inceltir. Bu işlem ile eş zamanlı olarak eriyiğin sıcaklığı hızlı bir biçimde azaltılır. Düze deliğinin hemen altındaki eriyik haldeki polimer şiştiğinden dolayı çapı, incelme başlamadan evvel, düze deliği çapından bir miktar fazladır.

Bu ani şişme, eriyik haldeki polimerin düze deliği içerisinde maruz kaldığı visko-elastik gerilmeden ani olarak kurtulması ile oluşur. Bu bölgenin hemen altında, soğuk filtre edilmiş ve rutubetlendirilmiş hava, eriyik halde akan polimeri kontrollü bir biçimde soğutarak katılaşmasını sağlamak üzere filamentlerin üzerine üflenir. Soğuk havanın eriyik halde akan polimer ile birleşme biçimini sağlayan pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir ve kullanılmaktadır. Bunlar; soğuk havanın filamentlere yandan üflenmesi (cross-flow quench), silindirik olarak akan filamentlere havanın dışarıdan içeriye doğru üflenmesi (in-flow quench) veya yine silindirik olarak akan filamentlere havanın içeriden dışarıya doğru üflenmesi (out-flow quench) biçiminde olabilir. Soğutulan filamentler daha sonra bir kanal içerisine alınarak, filamentlerin birleşerek iplik oluşturduğu noktaya kadar harici etkilerden korunması sağlanır. Filamentlerin iplik oluşturmak üzere buluştukları noktanın hemen sonrasında, filament topluluğu yani iplik, yağlayıcı, anti-statik özellik kazandırıcı, mikrop öldürücü ve korozyon önleyici maddelerin özel bir karışımı olan spin finish yağını ipliğe uygulayan spin finish uygulama birimi ile temasa gelir. Spin finish yağı filamentlerin birbirlerine tutunmalarını, kohezyonu artırır ve ipliğin sabit iplik kılavuzları üzerinden kayarken oluşan sürtünmeyi azaltır. İplik kohezyonu, ipliğin işlenmesi veya kullanımı esnasında filamentlerin ayrılıp gitmesini engelleyerek, bir bütün olarak davranmasında önem arz eder. İplik gövdesinden ayrılan filamentler, ipliğin işlenmesi veya kullanımı esnasında, işlemi gerçekleştiren makina veya cihazların elemanları arasına girerek filamentlerin ve hatta tüm ipliğin kopmasına neden olabilir. İplik gövdesinden ayrılan bu filamentler ipliğin sarımı esnasında da farklı yerlere yerleşerek ipliğin tekstüre, dokuma veya örme yapılmak üzere

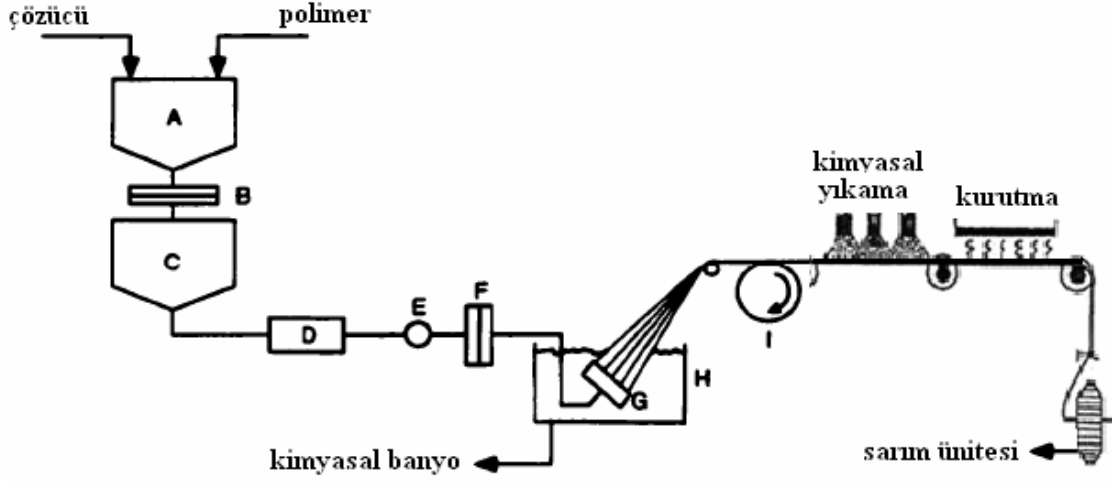
sağılması sırasında düzgün olmayan iplik gerginlikleri oluştururlar. Kötü iplik kohezyonuna neden olan en önemli etmen olan statik elektriklenme anti-statik özellikli bir spin finish yardımı ile kontrol altına alınabilir. Spin finish yağı saf halde veya su ile emülsiyon oluşturularak, dönen bir silindirin yüzeyinde oluşturulan film tabakasının iplik ile teması ile veya bir kılavuzdan geçerken kılavuza dozajlanan yağ ile ipliğin temasa getirilmesi ile ipliğe uygulanır.

2.3 Yaş Üretim Tekniği

Yaş üretim işleminde, polimer sıvı hale getirilerek pompa ve filtre sistemlerinden geçirilerek bir banyo içerisinde düze deliklerinden fışkırtılır. Banyoyu teşkil eden kimyasallar, sıvı huzmesi halindeki polimer çözeltisini pıhtılaştırarak veya rejenere ederek sıvı halden katı hale dönüştürerek lif oluşumunu sağlar [10]. Çözücünün kalan kısmının uzaklaştırılması için yıkama ve kurutma işlemlerine maruz bırakılır. Kuruyan ve üzerindeki çözücüleri uzaklaştırılan filamentler daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere gerek filament şeklinde gerekse de kesik elyaf şeklinde depolanırlar.

Yaş üretim işleminde, lif oluşturan polimer çözeltisinin kopma olmaksızın düze deliklerinden alım hızı, kuru veya eriyikten üretim işlemlerindekinden çok daha düşüktür [12]. Yaş üretim işlemi çok geniş kapsamlı olarak iki ana sınıfa ayrılabilir: (1) çözücü olan/çözücü olmayan sistemi kullananlar, (2) polimeri sıvılaştırmak ve daha sonra da geri katılaştırmak için kimyasal reaksiyon kullananlar.

Akrilik ve modakrilik birinci sınıfa girerken viskon ve kupro rayonu lifleri de ikinci sınıfa giren üretim işlemleri ile üretilirler [12]. Yaş üretim tekniğinin tipik bir gösterimi Şekil 2.3'de verilmiştir.



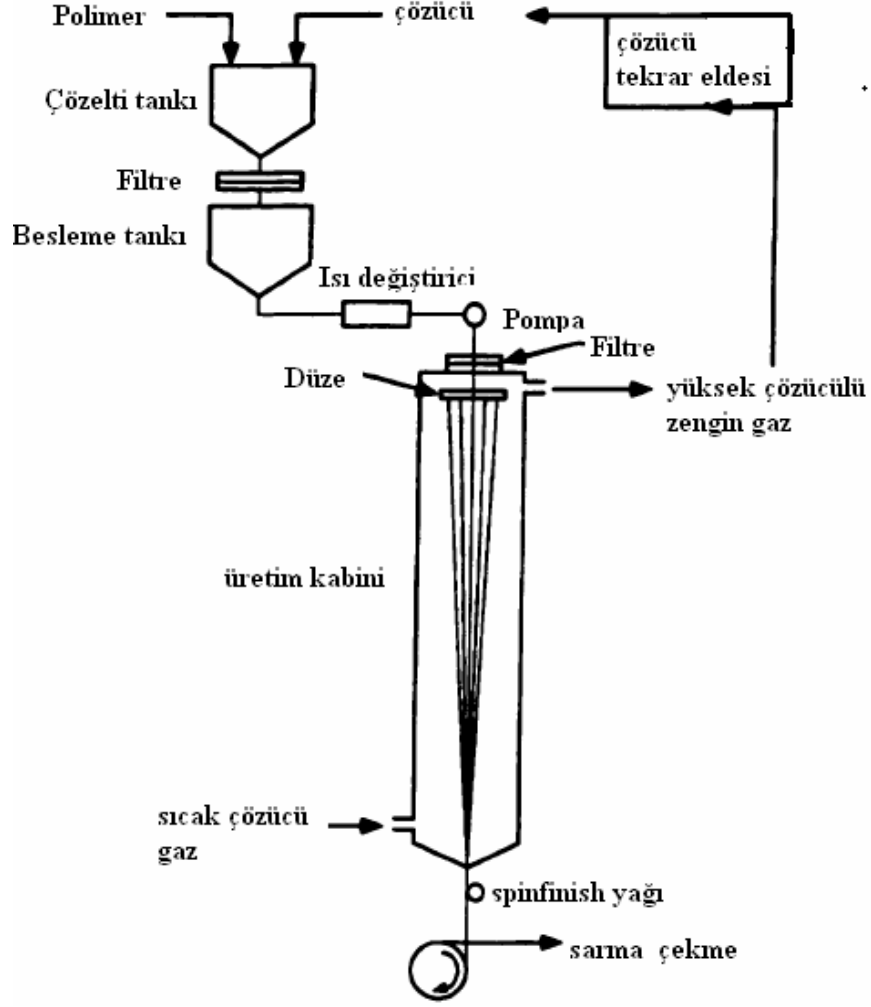
Şekil 2.3: Yaş Üretim Tekniğinin Basit Bir Gösterimi

2.4 Kuru Üretim Tekniği

Kuru üretim işleminde polimer uygun çözücüyle çözülerek sıvı hale getirilir. Sıvı hale gelen polimer çözeltisi çeşitli bölgelerde yer alan filtrelerden geçirilerek bir pompa vasıtasıyla düzeye iletilir. Aşağıdan yukarıya üflenen sıcak hava, filamentler içerisindeki çözücülerini çok hızlı bir şekilde buharlaştırarak filamentleri katı hale getirir. Buharlaşan çözücüler tekrar kullanılmak üzere geri kazanım sağlanır (Şekil 2.4).

Aseton ve metilen klorit en önemli kuru üretim işlemi çözücüleridir ve selüloz asetat ve selüloz triasetat liflerinin üretilmesinde kullanılırlar. Öte yandan, akrilik ve spandeks lifleri, 150°C ila 200°C aralığında kaynayan ve buharlaşmak için çok daha yüksek sıcaklıklar gerektiren dimetil formamit ve dimetil asetamid gibi daha az uçucu çözücüler kullanılarak üretilirler [12].

Kuru üretimde filamentin yüzeyinde çözücünün hava ile buharlaşmasından kaynaklanan gözenekli yapı mevcuttur. Bu bazı durumlarda istenen bir özellik olabilir. Buna örnek olarak boyama işlemindeki kolaylaştırma verilebilir.



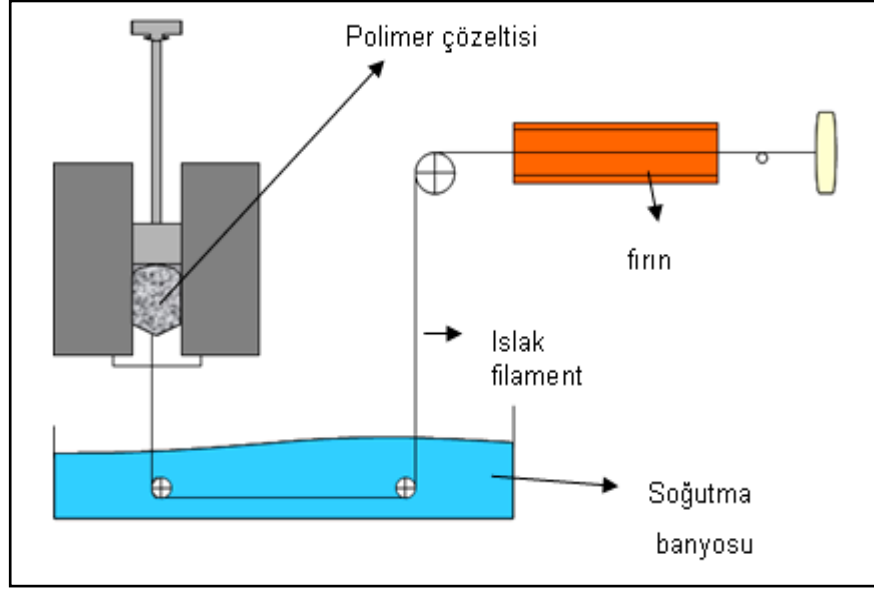
Şekil 2.4: Kuru Üretim Tekniğinin Basit Bir Gösterimi

2.5 Jel Üretim Tekniği

Jel üretim sistemi, özel lif özellikleri ve yüksek mukavemetli lif üretmek için kullanılan özel bir üretim sistemidir. Polimer ekstrüzyon sırasında tam olarak sıvı halde değildir. Polimer zincirleri değişik noktalarda bir birlerine bağlanarak sıvı kristal formda bulunur ve bu da tamamen ayrılmamış çözelti oluşturmaktadır. Bu işlem sonuçta oluşan filamentlerin içinde zincirler arası yüksek kuvvetler oluşturur, bu da liflerin mukavemetini önemli ölçüde artırır. Bunun yanında ekstrüzyon sırasında kesme kuvvetlerinin de etkisiyle sıvı kristaller lif eksenini boyunca düzgün bir hizaya gelmektedirler. Filamentler olağandışı yüksek derecede oryante olmuş bir yapıya erişmektedir. İşlem yaş üretim sistemi ile kuru üretim sistemine benzemekle birlikte filamentler önce havadan geçer daha sonra da sıvı banyosuna girer ve

soğutulur. Bazı yüksek mukavemetli polietilen ve aramid lifleri bu yöntemle üretilmektedir [13].

Şekil 2.5’de 1980 yılında Smith ve Lemstra [14] tarafından kullanılan jel üretim sisteminin şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.5: 1980 Yılında Smith ve Lemstra Tarafından Kullanılan Jel-Üretim Sisteminin Görüntüsü [14]

2.6 Diğer Üretim Teknikleri

Diğer üretim yöntemleri arasında liflerin bir filmden kesilerek elde edilmesi giderek hızla yaygınlaşan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yaygınlaşmanın en önemli nedenleri, film üretiminin ekonomikliği ve çok farklı polimerlerden film üretiminin mümkün olmasıdır. Bu işlemde, genellikle eriyik haldeki polimer çok uzun ve dar bir yarıktan akıtılarak film oluşturulur [10].

Filmden lif eldesi için ise bir kaç değişik teknik mevcuttur. Esas olarak, üretim doğrultusunda çekilerek molekülleri oryante edilen filmde ya mekanik yolla patlatılarak (fibrilize edilerek) veya da film boyunca dar şeritler halinde kesilerek lif topluluğu elde edilir. Günümüzde yaygın olarak polipropilen lifi bu yolla elde edilmektedir [10].

3. NANOLİF ÜRETİM TENİKLERİ

3.1 Giriş

Tekstil endüstrisi yıllardan beri görüntüsü ve dokunuşu ipek lifine benzeyen lif elde etmek için uğraş vermektedir. Bu nedenle çok ince (ultra-fine) lif terimi tekstil endüstrisinde yerini aldı [11]. Tablo 3.1’de bazı doğal, suni ve sentetik liflerin çap değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi örümcek lifinin çap değeri en düşüktür.

Tablo 3.1: Bazı Doğal ve Yapay Liflerin Çapları [15]

| 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 |

Yukarıdaki tabloda liflerin boyutları (çap değeri) mikron ölçüsünde verilmiştir. Fakat tekstilde kullanılan liflerin boyutlandırılmasında çeşitli terimler kullanılır ve bu terimler aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [2].

Monofilament: Tek başına kullanılan ve genellikle inceliği 14 denyeden fazla olan filamente denir. Monofilamentlerin boyutları genellikle çaplarının mikron veya mm cinsinden değerleriyle ölçülür.

Denye: Çizgisel veya tek boyutlu olarak algılanabilecek bir materyalin, 9000 metresinin ağırlığını gram cinsinden belirten, birim uzunluğa düşen ağırlığı esas alan boyutlandırma birimidir. Hem monofilament iplikler, hem de çok filamentli iplikler için kullanılır.

Desitex: Denye'ye benzer olarak 10000 metrelik bir iplik veya lifin gram cinsinden ağırlığına denir. Metrik olması bakımında akademik dünyada ve modern endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mikrolifler: Esasen, inceliği bir denyeden daha az olan lif ya da filamentlerden oluşan iplikler için kullanılan bir terimdir. Örnek olarak, 1 denye poliester lifinin çapı 10 mikrondur. Bir lifin inceliği 0,3 denyeden az olduğu takdirde, incelik çapın mikron cinsinden değeriyle ifade edilir.

Nanolifler: Çapları 1,0 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Tipik nanoliflerin çapları 50 ila 300 nanometre arasındadır. Görsel büyütme olmadan görülemezler.

Nanolifler aşağıdaki yöntemler ile üretilmektedir.

- Fibrilasyon ile nanolif üretimi,
- Meltblown tekniği ile nanolif üretimi,
- Bikomponent nanolif üretimi,
- Elektro üretim (electrospinning) yöntemiyle nanolif üretimi

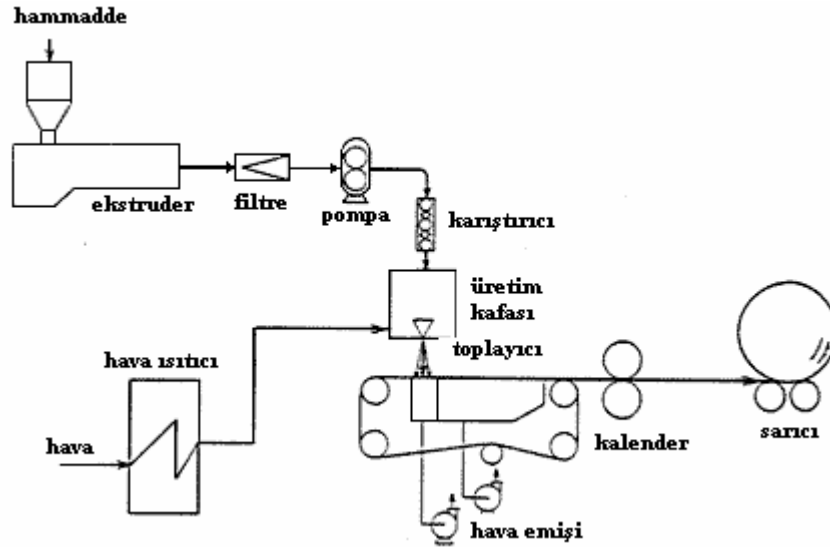
3.2 Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi

Nanolif üretiminde kullanılan bir yöntem olarak, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifçikler halinde fibrilasyonu işlemidir [2]. Çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir. Bu işlem zaman alıcı bir süreçtir [3]. Bu teknikle üretilen lifler orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahip olmalarına rağmen, boyut ve oluşumda büyük değişiklikler gösterirler. Lyocell liflerinin üretim koşullarının 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 şartlarıyla zıtlık arz etmektedir [16].

3.3 Meltblown Tekniği ile Nanolif Üretimi

Meltblown prosesi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılan yaygın bir yöntem olarak kullanılmakla beraber teorik olarak 0.5 ile 30 μm , pratik olarak ise 2-7 μm çaplarında lif üretmek mümkündür. Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile

filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Bu işlem genelde nonwoven kumaş üretmek için kullanılan yeni ve yaygın bir yöntemdir. Bu kumaşlar diğer nonwoven kumaşlara oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla birlikte kumaş üzerindeki kaplama özelliği, şeffaflık ve gözeneklilik filament çaplarının farklı dağılımından dolayı farklı oranlarda olabilmektedir [17]. Bu teknolojiye termoplastik lifler kullanılmakla beraber yaygın olarak PET, PP, ve PA 6 kullanılır. Polimer cipsleri öncelikle bir ekstrüdüre beslenirler burada sıvı hale gelen polimer çeşitli filtrelemelerden geçtikten sonra pompa yardımıyla karıştırıcı bölgede homojenlik sağlamak için iletilir. Bu sistemin normal eriyikten üretim sisteminden farkı düze bölümüdür. Bu sistemde düze enine uzunlukta yaklaşık olarak 1,5-3,0 m arasında bir enine sahiptir. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltir ve hareketli bant üzerine dökülür. Filamentler taşıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levente sarılırlar. Meltblown yönteminin işlem akışını gösteren şekil Şekil 3.1 aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1: Meltblown Yönteminin Basit Bir Gösterimi [18]

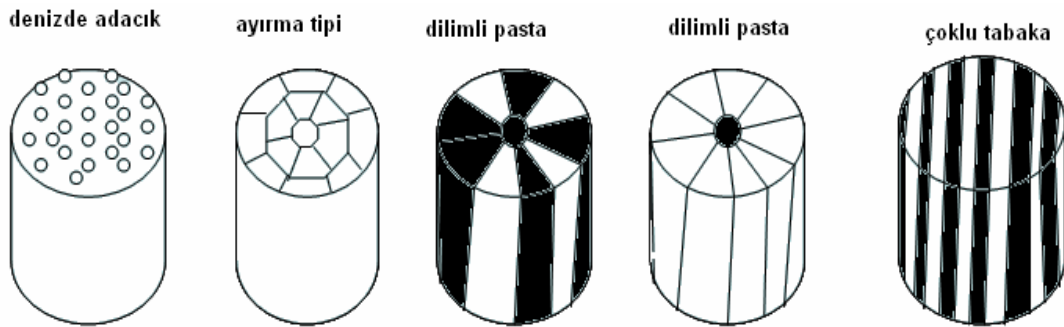
Meltblown işleminden çıkan ürünler; rasgele bir elyaf oryantasyonuna sahip olması, yüksek şeffaflıkla birlikte örtücülük özelliği, yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı iyi yalıtım ve filtrasyon özelliği, liflerin düz bir yüzeye ve yuvarlak kesit alanına sahip olmaları, üretilen kumaşların lif çapları ile doğru orantılı olarak gramajlarının düşük olması gibi birçok özelliklere sahiptirler[17].

Eriyikten lif üretiminin, çok miktarlarda lif üretimine elverişli olması nedeniyle, nanoliflerin doğrudan eriyikten üretim tekniği ile üretilmesini mümkün kılmak için bu işlemin değiştirilmesi doğrultusunda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Bu araştırmaların çoğunluğu sadece araştırmacıların bilgisi dahilinde olan gizli araştırmalardır ve bu yüzden de detaylar kapsamlı bir şekilde henüz açıklanmamıştır. Korea'deki Nano Tecnics'in nanolif filtre materyali, elektro üretimden daha ziyade değiştirilmiş bir meltblowing işlemiyle üretilmektedir [16].

Sonuç olarak lif boyutlarının değişim aralığı ile birlikte ortalama meltblown lif boyutu da büyük ölçüde bu yöntem sayesinde azaltıldı. Bu teknikte düze delik çapları 0,10 ile 0,15 mm arasında değiştiği için polimer 1000 veya üzerinde MFI'e (MFI: Melt Flow Index, Eriyik Akış Hızı İndeksi) sahip olmalı ve ayrıca da son derece temiz olmalıdır. Bu düzeyle uzun vadeli üretim işlemi halen geliştirme aşamasındadır [16].

3.4 Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi

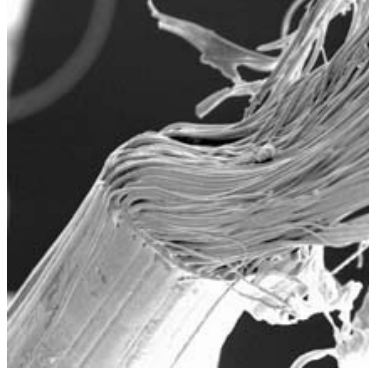
Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Bikomponent lifler genel olarak kesit şekillerine göre içi-içe, yan-yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılırlar [19]. (Bakınız Şekil 3.2)



Şekil 3.2: Bikomponent Lif Üretimi ile Üretilmiş Liflerin Kesit ve Boy Görüntüleri

Nanoliflerin üretimi için, üçüncü bir yöntem olarak, ayrıştırılabilen veya çözülebilen bikomponent lifleri kullanılmaktadır. Nanoliflerin üretiminde bu teknolojinin kullanımı için birçok yaklaşım ileri sürülmüştür. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşım ise standart bir üretim-çekim işlemi ile deniz-adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir [16].

Denizde adacık modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek içyapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşir. Genelde adacıkların sayısı 100 ile 600 arasında değişmektedir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış ya da deniz olarak adlandırılan polimer uygun çözücüde çözülür. Adacıklar ya da fibrillerin bunların çapları nanometre seviyelerine kadar inebilmektedir. Bu konuda Hills Şirketi'nin [2] birçok çalışması vardır. Şekil 3.3 bu firmanın ürettiği 600 adacıktan oluşan bir lifi göstermektedir.



Şekil 3.3: Denizde Adacıklar Yöntemiyle Yapılan 600 Adacıklı Bikomponent Lif [2]

Denizde adacıklar yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon malzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılabilir.

3.5. Elektro Üretim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Elektro üretim yöntemi, nanolif üretim teknikleri arasındaki en avantajlı yöntemdir. Bu yöntem ileriki bölümlerde detaylı olarak açıklanacaktır.

Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektro üretim dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Öte yandan elektro üretim yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu sağlar ve bu yöntemde elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır.

4. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Elektro üretim işlemi yeni bir teknoloji değildir. Bu işlem 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in [20] manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfî bir şekilde electro-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 [20,21].

1882'de Lord Rayleigh [22], Elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir [23]. 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 [22,24,25]. Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır [26,27]. Bu olay için kritik nokta denklemini ise

$$q^2 = 64\pi^2\epsilon_0 \gamma a^3 \quad (4.1)$$

olarak vermiştir.

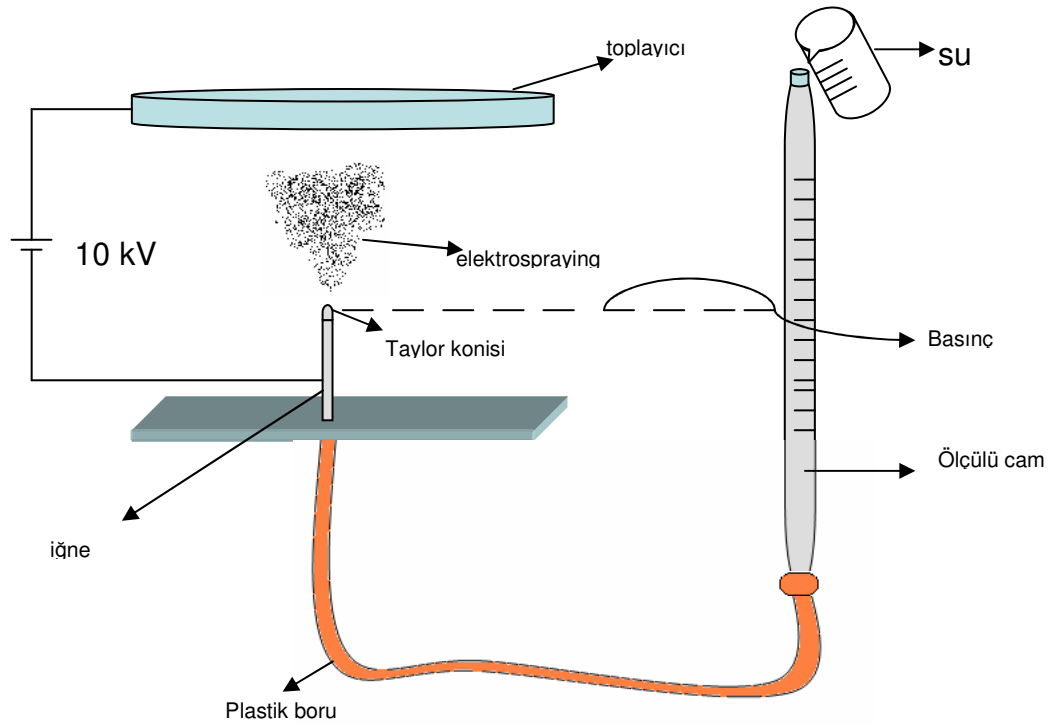
Burada;

q: damla üzerindeki yük, ϵ_0 : serbest uzayın iletkenlik sabiti, γ : damlanın yüzey gerilimi, a: damlanın çapıdır [11].

1914 yılında Zeleny, 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 incelemiştir [22] ve 1915 yılında da damladan jete geçiş durumunu incelemiştir ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir [22]. Düşük moleküler ağırlığa sahip bir sıvı kullanarak püskürme olayını (spray olgusu) fotoğraflarla desteklemiştir [22]. Bu fotoğraflardan anlaşılan ise alkole göre daha yüksek bir yüzey gerilimine sahip olan suyun damladan jete geçiş konumuna gelebilmesi için alkole nazaran daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğudur [22]. 1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektro-hidrokinamik çarpmasını gözlemiştir. Gözleminin sonucunda oluşan spreyn çözücünün yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir [28].

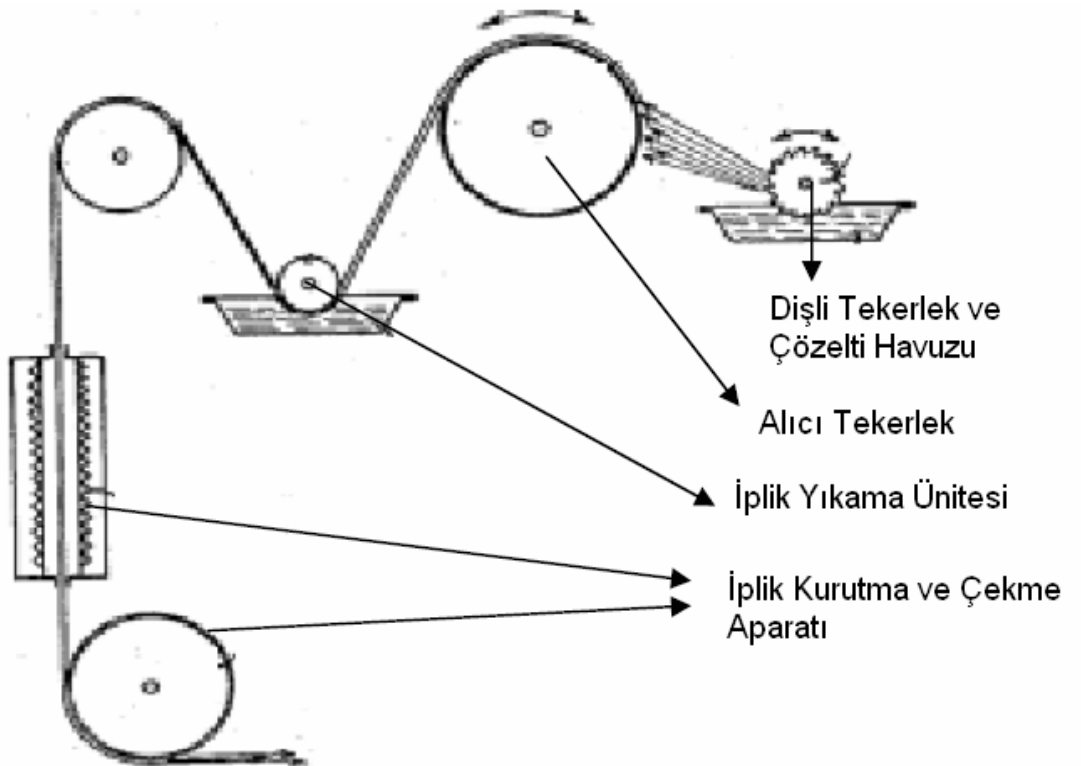
Zeleny'nin çalışmış olduğu deney düzeneğinin bir benzeri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Zeleny Deney Düzeneği.

Elektro üretim yöntemiyle lif üretimi hakkındaki ilk patent 1934 yılında Anton Formhals (US Patent, 1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals'ın icadı sıvılar üzerindeki alan kullanımı ile suni ve sentetik filament üretiminin bir tasarımıydı [29]. Formhals polimer filamentlerinin üretimi için elektrostatik kuvvetin kullanıldığı bir sistem geliştirdi. Selüloz asetatın polimer çözeltisi elektrik alana maruz bırakıldı.

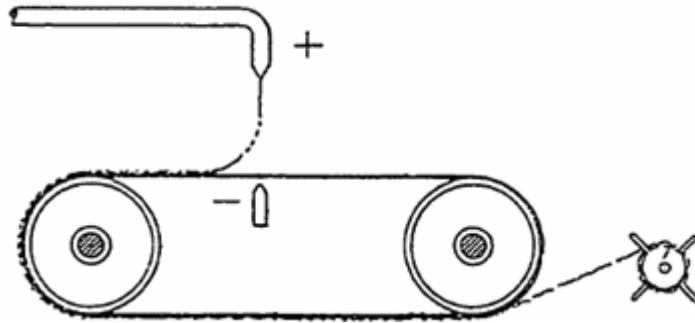
Çözelti, selüloz asetatın etilen glikol de çözünmesiyle hazırlanmıştır. Zıt kutuplara sahip elektrotlar arasında yol alan polimer çözeltisinden filamentler elde edildi. Elektrotlardan biri çözeltinin içerisine konurken diğeri de hareketli toplayıcıya monte edildi. Elektrik yüklü lifler hareketli plaka üzerinde toplandı (Bakınız Şekil 4.2). Bu işlem için gerekli gerilim çözeltinin yapısına bağlı idi ve bu yapıyı ise esas olarak polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi belirlemekteydi. Küçük deliklere sahip şırıngalar metal alaşımların delinmesiyle elde edildi [22]. Şırınga uçlarının şekilleri düzensiz akış problemlerini engelleyecek şekilde tasarlandı ve bu uçlar uniform, hafif eğimli ve yuvarlak çapraz kesitlere sahipti [22]. Formhals patentinde gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine bağlı olduğunu, bu özelliklerin ise polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi gibi parametreler olduğunu ifade etmiştir. Potansiyel fark olarak 5-10 kV uygulamıştır [11]. 1939'da sistem, şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafenin ayarlanabildiği bir şekilde tekrar tasarlandı. Çünkü mesafe kısa tutulduğu takdirde çözücünün tam olarak buharlaşmaması sebebiyle lifler birbirlerine ve plakaya yapışma eğilimi göstermekteydi. Hareketli toplayıcı plaka sayesinde liflerin tamamen kurumasına imkân tanıyacak mesafe sağlanabiliyordu [22].



Şekil 4.2: Formhals Deney Düzenegi [30]

1940 yılında Formhals hareketli bir ana tabaka üzerine elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla üretilen polimer lifleri ve çoklu polimerden oluşmuş kompozit lif tülbenti üreten bir sistemin patentini aldı [31].

Gladding [22] daha istikrarlı bir üretim yapabilmek amacıyla elektro üretimi kullanarak yeni bir sistem geliştirdi. Bu sistemde liflerin toplanması için sürekli bir konveyör bant kullanıldı. Bu bant iki elektrot arasından geçip, oluşan lifleri toplayıp taşımaktaydı. Elektro üretim için geliştirilen bu sistem Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



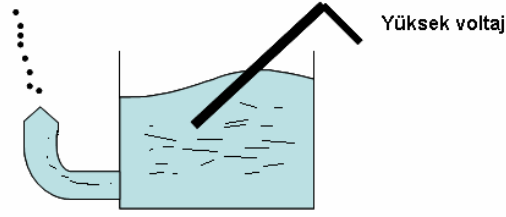
Şekil 4.3: Gladding Deney Düzenegi [22]

1941'de elektrik alan ile ince lif üretim tekniği Childs tarafından elektrostatik üretim olarak adlandırılmıştır [32].

Wilson ve ekibi elektrik alan içerisindeki sabun baloncuklarının patlama hareketlerini incelediler. Bu deneyde, sabun baloncuğu bir plaka üzerine konulmuş ve diğer bir plaka ilk plakanın biraz uzağına ve üstüne gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Üstteki plakaya gerilim uygulanmış ve oluşan elektrik alanın artırılmasıyla baloncuğun uzayarak şekil değiştirmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu hareketi gösteren baloncuk için denge denklemleri hesaplanmıştır [22].

Macky, çapları 0,085–0,26 cm arasında değişen su damlalarının elektrik alan içerisindeki davranışlarını incelemiştir. Elde ettiği sonuçlar Wilson'unkine benzerdir. Bu sonuçlara göre; elektrik alan artırıldığında su damlası uzamaya başlar ve kararsızlığın olduğu bir sınır değerden sonra filamentler damladan kopmaya başlar [22].

Vonnegut ve Neubauer 1952 yılında çapları yaklaşık 0,1 mm olan elektrikle yüklü damlalar elde etmeyi başardılar. Çalışmaları sonucunda Şekil 4.4'deki elektrostatik fiskiye tasarladılar.



Şekil 4.4: Elektrostatik Fıskiye

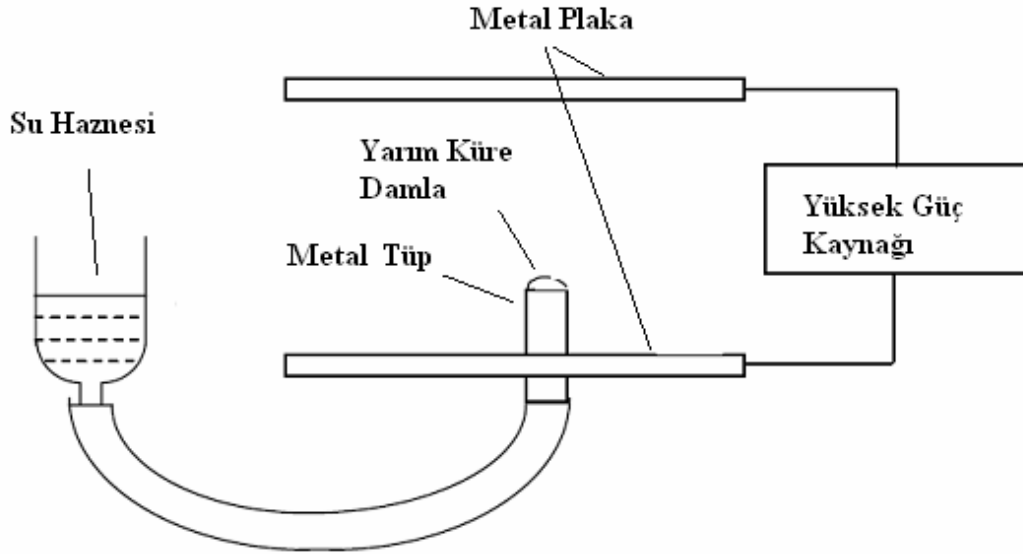
Şekil 4.4'deki sistemin çalışabilmesi için suyun dolduğu kabın ana kısmının su seviyesi borununkinden biraz yukarıda olmalıdır. Bu kaba, yüksek gerilim uygulandığı takdirde borunun ucundan küçük damlacıklar çıkacaktır. Damlacıklardan oluşan bu jet eğer paralel beyaz ışık demetine maruz bırakılırsa renklendiği görülecektir ve bu da jeti oluşturan damlacıkların çapının yaklaşık 1 mikron olduğu ve damlacıkların uniform olduğunu ispatlamaktadır. Damlacıkların boyutları uygulanan gerilim ile değişmektedir [22].

Drozin deneylerinde birçok sıvı kullanmış ve bu sıvıları da 0 – 12 kV aralığında yüksek gerilimlere tabi tutmuştur. Uygulanan gerilim düşük tutulduğunda damlalar oluşurken gerilimin artırılması üzerine damlalar uzamış ve nihayetinde de kararlı bir jet halini almıştır. Gerilim arttırılmaya devam edilirse önce küçük jetler oluşmaya başlamış ve ardından ince damlalardan müteşekkil bir bulut, oluşan 3 ya da 4 jete eşlik etmiştir. Yüksek voltajlarda ise küçük jetler kaybolmuş ve yerlerini çok ince damlacıkları barındıran bir damlacık bulutuna bırakmıştır [22].

Wachtel ve ekibi elektrostatik yöntemi kullanarak emülsiyon parçacıklarını hazırladılar. Bu yöntemle yağın su içinde mono-dispers bir emülsiyonu elde edilmiş oldu. Elde edilen damlacık parçacıklarının çapları 0,5 ila 1,6 mikron arasında idi [22].

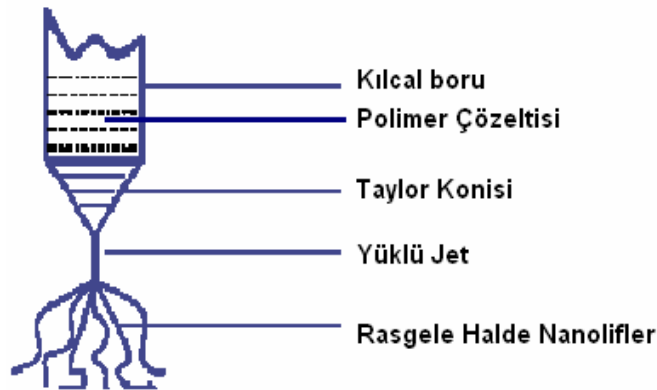
1960'lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır [33]. Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir [20]. Elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini geçtikten sonra elektrostatik kuvvetle, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu ve bu koninin yarım açısını

49.3° olarak tahmin etmiştir. Bu tahminleri yaptığı deneylerle uygunluk göstermiştir [11]. Taylor'ın deney düzeneği Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5: Taylor Deney Düzeneği [30]

Taylor tarafından geliştirilen teoride [30], bir elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiği açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın yarıküresel şekli bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alır (Şekil 4.6.). Koni ucundan taban çizgisi arasında $\alpha \sim 50$ derecede yarı dikey açı vardır (Şekil 4.7.). Elektriksel kuvvetlerin etkisi altında, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Bu sırada yüzey gerilimi elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir.



Şekil 4.6: Taylor Konisi Oluşumu ve Liflerin Dağılımı

Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerinin denklemi, Taylor tarafından 1969'da verilmiştir [30].

$$V_c^2 = 4(H^2/L^2) * (\ln(2L/R) - 1.5) * (1.3\pi RT) * (0.09) \quad (4.2)$$

Burada;

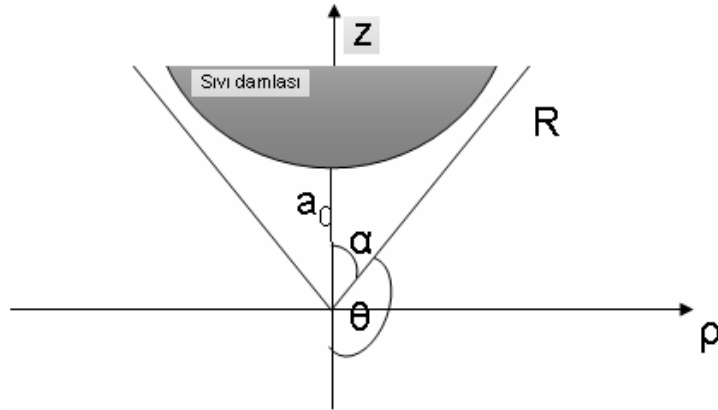
H: elektrodlar arası mesafe (cm),

L: kılcal borunun uzunluğu (cm),

R: kılcal borunun yarı çapı (cm) ve

T: yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.

Jet içindeki akış alanı, jet eksenine boyunca uzunlamasına (extensional) bileşkeye sahip bir hız değişimi (gradient) gibi olacaktır. Uzunlamasına hız değişimi (ikinci tür kararsızlıktan kaynaklanan benzer yüklerin birbirini itmesi) çok ince lif oluşumu ve polimer zincirlerinin uzamasında çok verimli olarak bilinir. Bunun yanında, elektrostatik uzamaya sebep olan uygulanan voltajın artmasıyla liflerin çapı azalır [30].



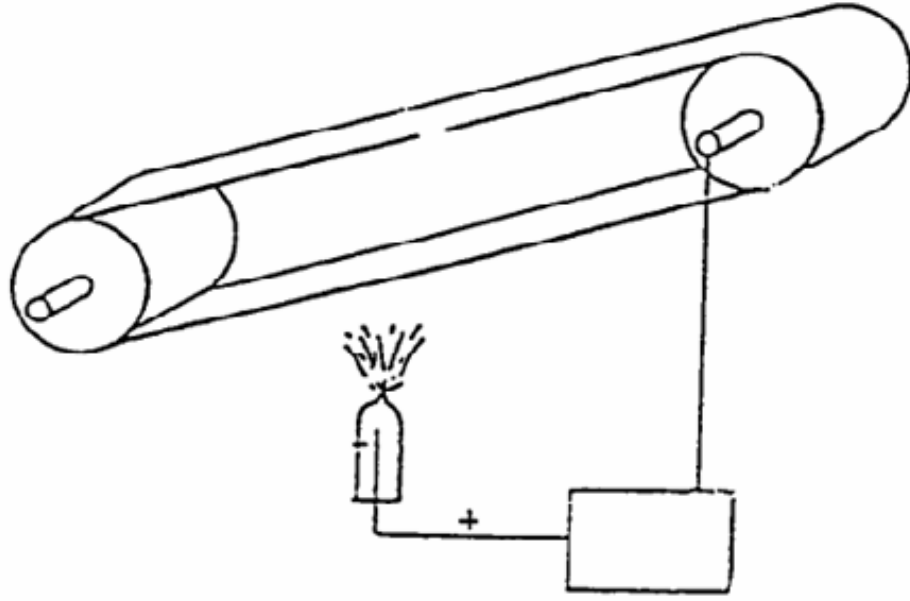
Şekil 4.7: Taylor Konisinde Oluşan Yarı Konik Açısı

Hendricks ve Schneider [22] iletken bir damlacık için yüzey gerilimi ve elektrik kuvvetinin etkisindeki denge durumunu hesaplamıştır. Kritik voltaj değeri için bir formül geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Taylor'un hesapları ile örtüşmektedir.

$$V = 300\sqrt{20\pi TR} \quad (4.3)$$

1966'da Simons, elektro üretim için yeni bir sistem geliştirdi ve patentini aldı. Bu deneyde kullanılan iki elektrottan pozitif yüklü olan çözeltinin içine batırılırken

diğeri de toplayıcı plakaya yapıştırıldı. Lifleri üreten sistem ve liflerin üzerinde toplandığı plaka Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Bu yöntemle çok hafif ve ince nonwoven yapılar elde edilmiştir. Kullanılan çözeltiler ise, methyl ethyl ketone içerisinde poliüretan ve methylene chloride içerisinde polikarbonattır. Ulaşılan sonuçlar ise şöyledir; düşük viskoziteli çözeltiler daha kısa ve ince lifler üretirken daha yüksek viskoziteye sahip çözeltilerden daha sürekli lifler elde edilmektedir [34].



Şekil 4.8: Simons Deney Düzenegi

1964’te Doyle’un [22] gözlemlerine göre; elektrik kuvveti belirli bir sınır değere ulaştığı anda solvent molekülleri elektrikle yüklü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve damlacık üzerindeki yüzey yük yoğunluğu arttığı için damlacığı parçalara ayrılmaya başlar. Bu ayrışma yüklü damlacığın çok sayıda küçük damlacıklara bölünmesi şeklinde vuku bulur.

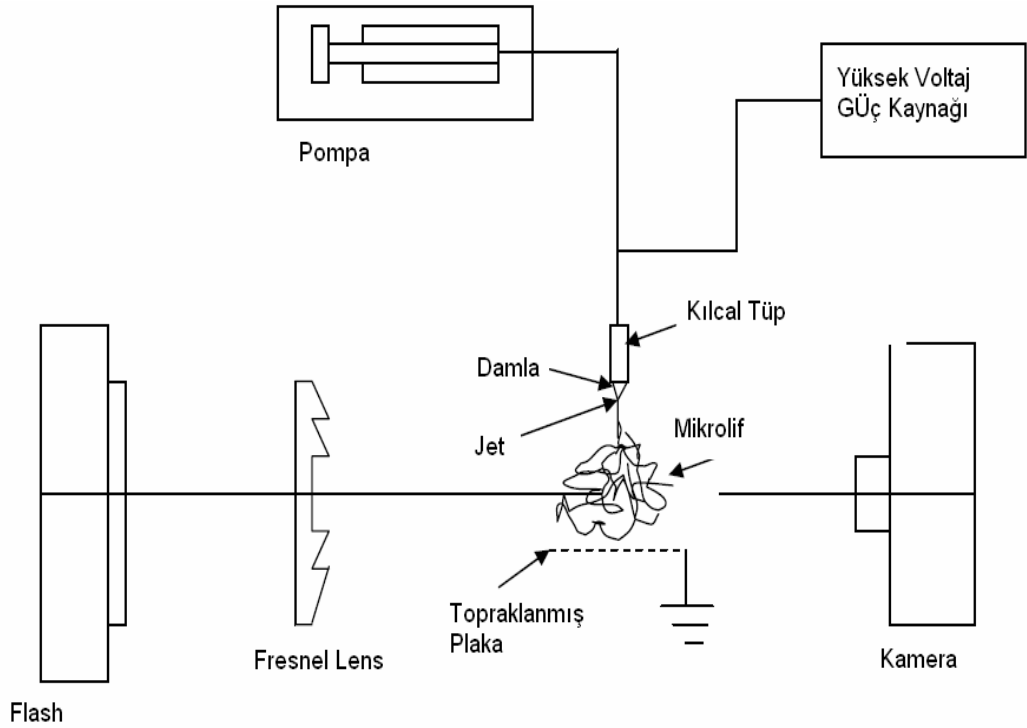
1968’de Erin ve arkadaşları[22], çapları 90 ila 150 μm arasında değişen uniform yapıdaki yüklü sodyum nitrit parçacıkları elde ettiler.

1971’de Baumgarten[34] elektro-üretim yöntemiyle akrilik polimerinden 0.05-1.1 μm çaplarında, sürekli bir şekilde, lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir. Dimetilformamid içerisinde çözülmüş poliakrilonitril polimeri elektro-üretim tabi tutulmuş ve çözeltilere 5 – 20 kV arasında gerilim uygulanmıştır. Bu deneyde, lif çapı, çözelti viskozitesi, jet uzunluğu, debi ve ortam gazı arasındaki ilişkiler

incelenmiştir. Lif çapının çözelti viskozitesiyle ve jet uzunluğu ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Jet uzunluğu ise, jetin oluşmaya başladığı yer olan damla ucu ile kararsız dalgalanmanın başladığı nokta arasındaki mesafe olarak tanımlanabilir. Debinin lif çapına etkisi küçüktür. Ortam gazının etkisi ise nem oranına bağlıdır. Kuru havada damlacık kurumaya meyilli iken nemli havada %12,5'lük derişime sahip çözeltiden elde edilen lifler tamamen kurumaz ve toplama plakası üzerinde birbirlerine karışırlar.

Helyum ortamında deney yapılırsa akış başlayamayacaktır. Çünkü akışın başlayabilmesi için gerekli gerilim değerleri 2500 Volttan başlamaktadır. Ayrıca, Baumgarten elektro üretimdeki hızın 275-380 m/sn hızlarına ulaştığını ki bu hızların havadaki ses hızına yakın değerler olduğunu belirtmiştir [22].

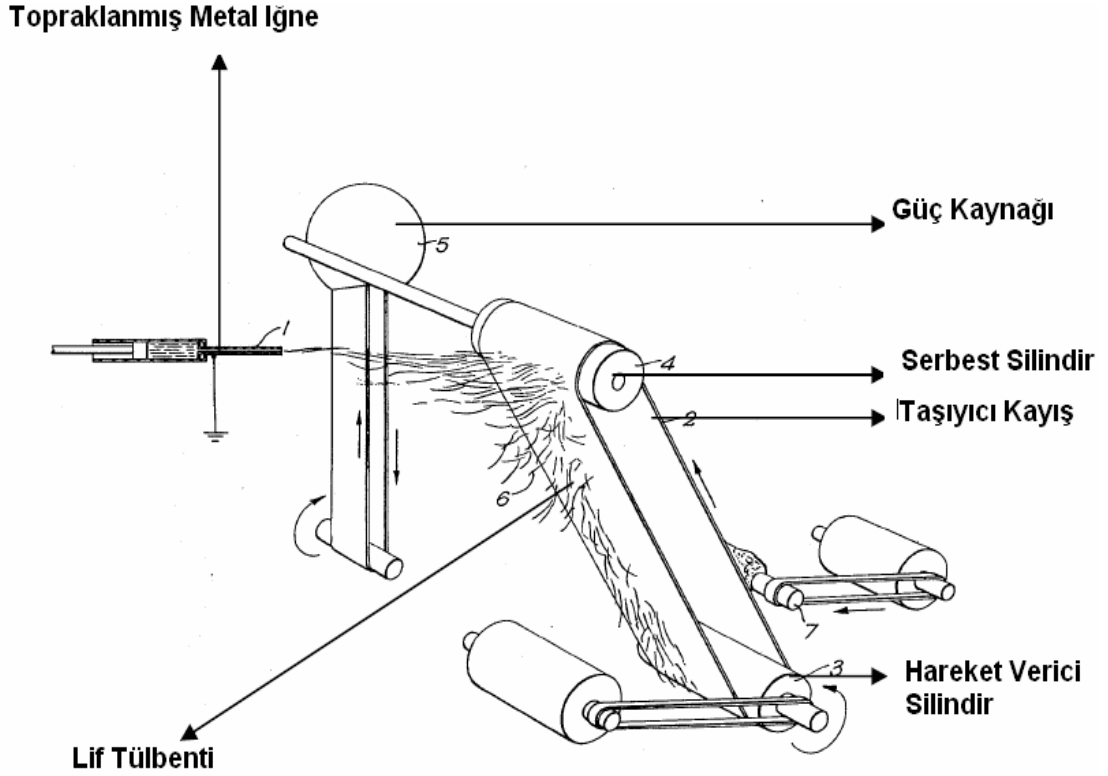
1970'lerin sonuna doğru Baumgarten, PE ve PP eriyiği ve parafin içinde PP çözeltisini kullanmıştır. Bu gösteriyor ki elektrostatik üretim yöntemiyle damlacıklar yerine ince liflerde oluşabilmektedir [24]. Baumgarten Dupont'ta çalışırken elektro üretim yöntemiyle üretilen akrilik liflerinin oluşumunu yüksek hızda fotoğrafılama tekniği ile görüntüleme işlemini (Şekil 4.9) yapmıştır [30,35].



Şekil 4.9: Baumgarten Deney Düzenegi

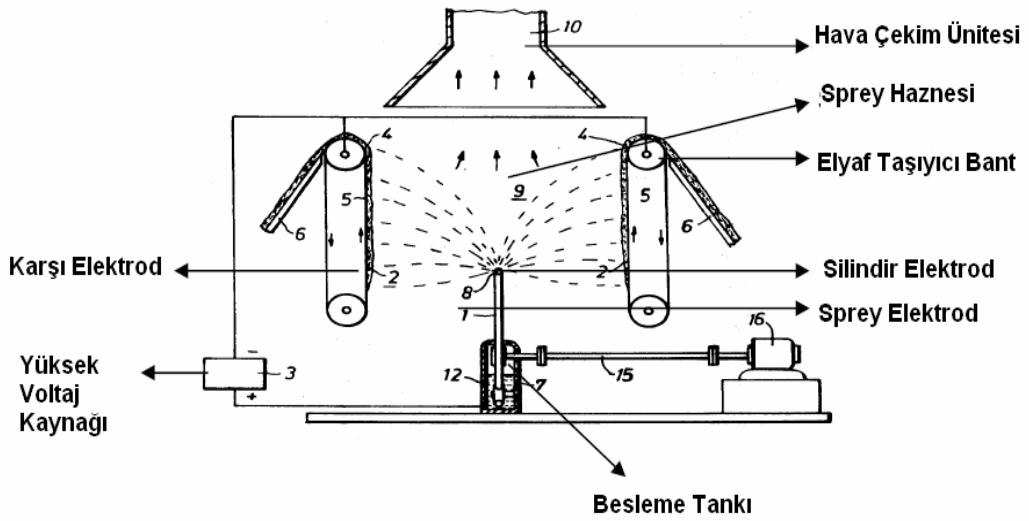
Baumgarten, elektro üretim işleminde jetin çapının belli bir elektrik alan gücünde minimuma ulaştığını ve elektrik alan gücünün artmasıyla jet çapının da arttığını göstermiştir. Bunun sebebi olarak ise kılcal boru ucundaki polimer besleme oranının elektrik alan gücünün artmasıyla arttığı olarak ifade etmiştir. Yani elektrik alan gücünün artması elektrostatik kuvvetleri artırır ve bu da daha küçük çaplı lifler üretir. Ancak kılcal boru içinden daha fazla malzeme çekilir ve böylece besleme oranı artmış olur [36].

1977’de Martin ve ekibi [30] elektro üretim yoluyla organik polimerlerin lif ağını elde ettiler. Böylece Martin ve ekibi fibrilli tülbenti icat etmiş oldular. İki veya üç boyutlu organik malzemelerin liflerinden oluşan tıbbi malzemelerde kullanılmak üzere elektro üretim yöntemiyle lif ağı oluşturmuşlardır. Kullandıkları organik malzemeler PTFE süspansiyonu, poliüretanlar, polivinilalkol, polivinilpirolidon ve polietilenoksitdir. Sıvı çözeltileri topraklanmış şırınga ucuna beslenerek elektrostatik yöntemle lif ağları üretmişlerdir. Bu işlemde güç kaynağı hareketli taşıyıcı kayışlar ile metal iğne arasına uygun bir mesafede konulmuştur. Burada kayış sistemi iletken değildir ve lifler bu kayışlara toplanır. Potansiyel fark olarak 20 kV kullanılmış ve toplayıcı ile hareketli bant arasındaki mesafe 5-35 cm arasında değişmektedir (Şekil 4.10). Üretilen ağ, sargı bezi olarak kullanılabilirdi. Üretilen ağın çok ince ve küçük liflerden yapılmış olması pek çok avantaj sağlıyordu. Mesela, ağ çok ince boşluklara sahipti ve yüksek bir yüzey alanı oluşturuyordu. Eğer bu sargı ıslanabilir bir polimerden yapıldığı takdirde, yaradan dışarı çıkan kan ya da serum sargıya nüfuz ederken kolayca pıhtılaşır ve çok sayıdaki ince yarık sayesinde sargının yüzey alanının da yüksek olması ile bu pıhtılaşma kolay bir şekilde gerçekleşmişti. Bu sargılar yara yüzeyi ile atmosfer arasında yeterli oksijen ve su buharı geçişini sağlayacak derecede delikli yapıya sahiptir. Ayrıca, sargıların altına veya üstüne antiseptik ya da yarayı iyileştirecek takviye malzeme yüzeyleri konulabilir [22].



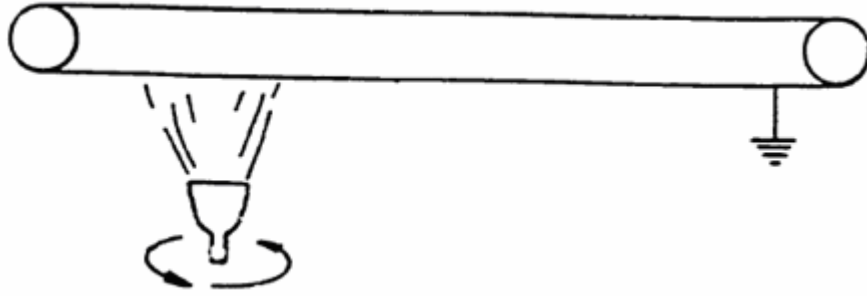
Şekil 4.10: Martin Deney Düzenegi [30]

1978’de Simm ve ekibi elektro-üretim ile elde ettikleri lifleri hava filtresinde kullanmışlardır. Tekstil makinalarında liflerin kullanılmasıyla elde edilen havlar bir gaz akışında mevcut olan tozların filtrelenmesinde kullanılmıştır. Filtrasyon verimliliği ise lif çapına ve gözenek oranına bağlıdır. Filtrelemedeki bir diğer önemli husus ise liflerin sahip olduğu elektriksel yüklerin yine yüklü toz parçacıklarını çekebilme kabiliyetidir. Çünkü yüklü tozların yine yüklü lifler üzerine yapışması beklenmektedir. Liflerin havlar yapılırken sürtünme ile elektriklenmesi sağlanır. Bu anlatılan sistemin daha yüksek verimliliğe sahip olması istenirse; daha ince lifler kullanılmalı ve liflerin sahip olduğu yükler daha stabil hale getirilmelidir. Klasik üretim metotlarında genelde 10–20 mikron arası lifler elde edilmektedir. Deneplerinde Simm’in amacı, elektrik yüklerini kullanarak çok ince lifler elde edip bunları havlara yerleştirmek idi. Hav olarak kullanılacak liflerin eldesi için deneylerde kullanılan şu çözeltiler; polistren-metilenklorit, polikarbonat-metilenklorit ve poliakrilonitril-dimetilformamid olarak belirlenmiştir. Elektro üretim ile üretilen liflerin filtrasyonda hav olarak kullanılmasıyla 0,5 mikron boyutlara sahip parçacıklar filtre edilebilmiştir [22,11]. Simm’in deney düzenegi de Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Simm Deney Düzenegi [30]

1980’de Fine ve Tora üst kısmı açık bir kabın içine polimer yerleştirdiler ve elektro üretim işlemini Şekil 4.12’deki gibi gerçekleştirip patentini almışlardır.

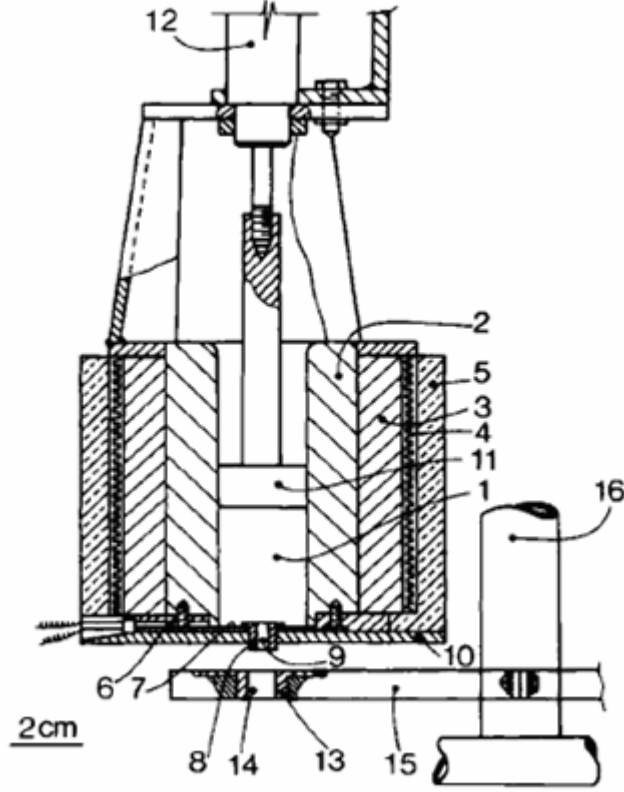


Şekil 4.12: Fine ve Tora’nın Deney Düzenegi [22]

Yapılmış olan bir başka çalışmada, termoplastik elastomerik poliüretan polimeri uçucu bir çözücünün (tetrahidrofuran) içinde çözülerek bir kabın içine beslenmiş ve merkezkaç kuvveti sayesinde kabın kenarlarına doğru yayılmıştır. Kaba elektrik gerilimi uygulandığında çözelti yüzeyinde bir elektrik alan oluşur ve kabın kenarlarındaki polimer kısımlarından jetler oluşmaya başlar. Kabın üzerinde ki bant ise belirli bir hızda ilerlemektedir. Bandın alüminyum bir film ile kaplanmış olmasının yanında polimere etki eden merkezkaç ve elektrik kuvvetleri sayesinde jetler halinde banda yapışan lifler elde edilmiştir [22, 30].

1981’de Lorrard ve Manley [37-39], poletilen ve polipropilen gibi çabuk kristalleşebilen termoplastik polimerlerin elektrik alan kuvvetleri altında çekimi ile bu polimerlerin sürekli lif eldesi üzerine çalışmışlardır. Bu üretim deneyinde

kullanılan malzemeler ise MFI değeri 2 olan polietilen ve MFI değeri 0,5 olan polipropilendir. Çoğu denemelerde polimerler eriyik halinde kullanılmış fakat polietilen bazen parafinde çözülerek çözelti halinde kullanılmıştır [37-39].



Şekil 4.13: Lorrando ve Manley Deney Düzenegi

Şekil 4.13'de termoplastik polimerlerden lif üretim sisteminin düzenegi görülmektedir. Şekildeki kısımlar;

1. Dikey silindirik hazne,
2. Silindirik haznenin çelikten yapılmış duvarları,
3. Duvarın etrafı iyi bir ısı iletkenliği için alüminyum ile sarılmış,
4. Elektrikli ısıtıcı,
5. Elektrikli ısıtıcı etrafında sarılı asbestos ceket,
6. Haznenin içinde sıcaklığı ölçmek ve kontrol etmek amaçlı termokuple,
7. Haznenin alt ucu,
8. Çıkarılabilir paslanmaz çelik düze,
9. Düze ucu,

10. Aparatın altının ısıca yalıtılması için asbestos kaplama,
11. Eriyiğe basınç sağlamak için gereken piston,
12. Hava silindiri,
13. Metal plaka,
14. Polimer akış deliği (aperture),
15. Elektrik iletmeyen kol,
16. Mesafe ayarı için dikey olarak ayarlanan dönen mil.

Elektrik bağlantıları düze ile metal plaka arasına yapılmıştır. Bu deneyde DC güç kaynağı kullanılmıştır. Uygulanan voltaj asılı duran sıvının üstesinden gelerek eriyik polimerinden jet elde etmek için yeterince fazladır (10-23kV) maksimum voltaj kısa mesafede elektriksel yük boşalmasına neden olacağından sınırlandırılmıştır. Aradaki mesafe 1-3 cm arasında değişmektedir. Pratikte uygulana gerilimler 3-8 kV arasındadır [37-39].

İşlem de hazne polimer ile doldurulup yeterli sıcaklığa çıkarılmıştır. Denge sağlandığında piston hareket ederek düzenin ucunda yarım küre şeklinde durması gereken sıvı için basınç uygulanmaktadır. Bu sırada düze ucu ile metal plaka arasına yeterli potansiyel uygulanır. Potansiyelin kademeli olarak yükseltilmesiyle damla deformasyona uğrayarak koni şeklini almaya başlar ve elektrik alan yönünde uzar. Kritik voltaj değerine ulaştığında, statik denge bozularak polimer eriyiği koni ucundan ince bir jet halinde çekilmeye başlar. Düzenin çıkışından kısa bir mesafe de polimerin kristalleşmesi olur ve sürekli lif oluşur. Lif delikten geçerek dönen bir bobine sarılır [37-39].

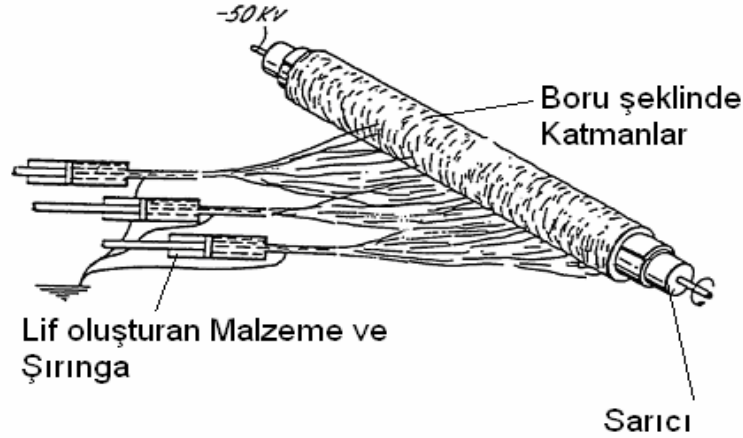
Tablo 4.1: Polimer Sıcaklıları ve Düze Çapları

| Polimer | Sıcaklık | Düze çapı |
|----------------------|-----------|-----------|
| Parafinde polietilen | 100°C | 1 mm |
| Polietilen | 200-220°C | 2,2 mm |
| Polipropilen | 220-240°C | 2,2 mm |

Bu yöntemle elde edilen liflerin yapısı çekimsiz ya da az oryantasyonlu poliolefin liflerinin yapısına benzer, yani klasik üretim metotlarıyla üretilen liflerle aynı özellikler sağlanmış olur. Manley çalışmalarında gerilimin lif çapına etkisini de göstermiştir. Hem polietilen hem de polipropilen lifleri incelendiğinde elektrik alanın

artmasıyla lif çapının azaldığı gözlemlenmiştir. 220°C’de sarımsız üretilen liflerin çapları 200°C’dekilere nazaran daha küçüktür. Üretimde mekanik sarımın kullanıldığı işlemlerde elde edilen liflerin çapları da sarımsızlara göre daha küçüktür. Şırınga ucundaki deliğin çapının etkisi ise bu işlemde önemsenmeyecek derecede azdır. Lif çapı genel anlamda uygulanan elektrik alanı, ortam sıcaklığına ve eriyiğin viskozitesine bağlıdır. Lif özellikleri X-ışını difraksiyonu ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir. Üretilen liflerin X-ışını düzenleri göstermiştir ki, uygulanan elektrik alan ve sarım hızı arttırıldığı takdirde lif içindeki halkalı yapılar kısmi bir çekimle yay yapılarına dönüşmüştür. Böylece, hafif de olsa lif eksenine göre bir oryantasyon sağlanmış ve başlangıç modülünün altında değerler elde edilmiştir [30].

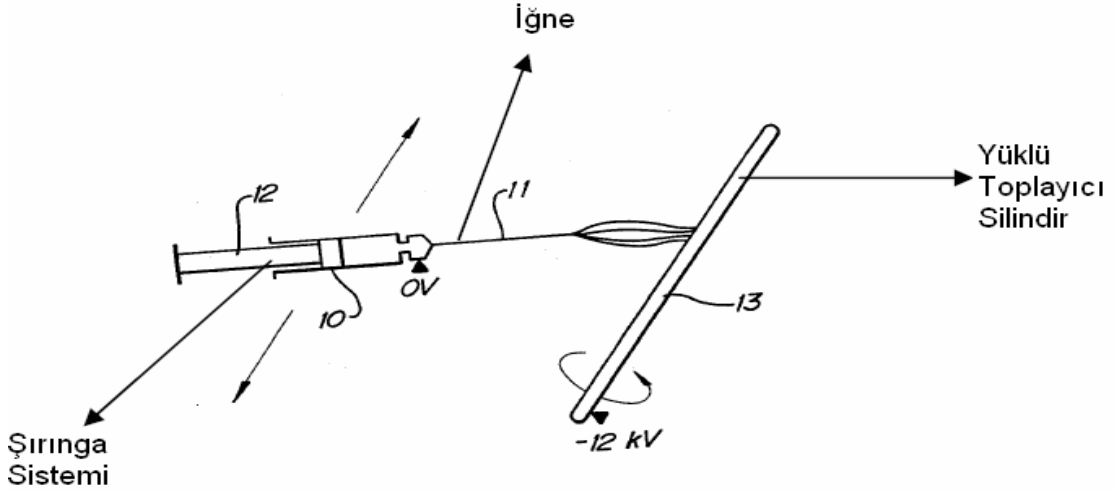
1982 de Bornat [30], bir silindir üzerine takılıp sökülebilir bir tabaka sarmıştır ve bu mekanizmayı elektro üretimde kullanmıştır. Şekil 4.14’de bu sistem gösterilmiştir. Bu sistemde de ana süreçler öncekilerle aynıdır. Bornat, bu işlemde poliüretanın kullanılmasıyla elde edilen tüp yapılarının suni kan damarı ve idrar kanalı olarak kullanılabileceğini iddia etmiştir. Elektro üretim yönteminin kullanılarak suni vasküler doku nakli yapılarının elde edildiği başka patentler de vardır.



Şekil 4.14: Bornat Deney Düzeneği [30]

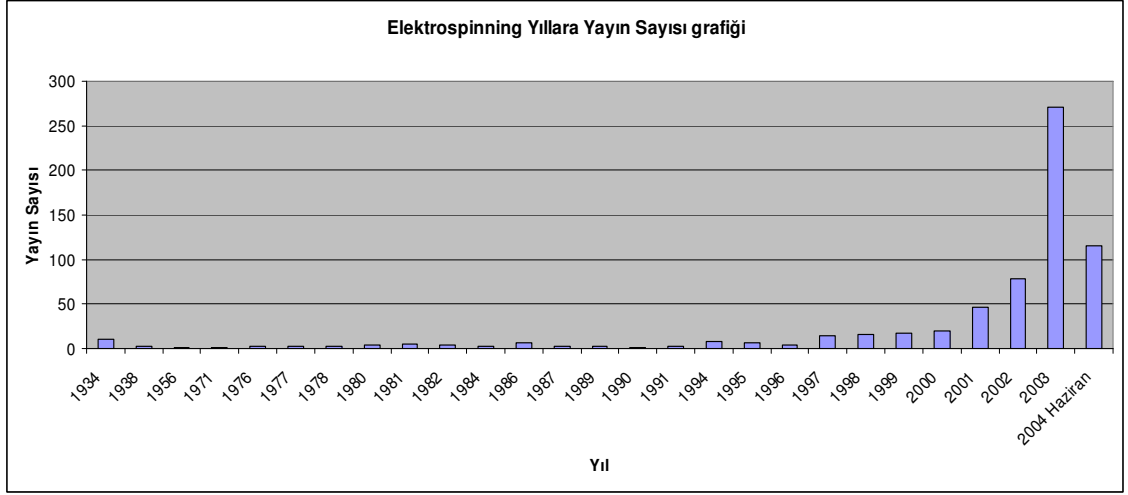
Bornat’ın deneylerinde kullandığı malzemeler biyolojik bakımdan kabul edilebilir polimer maddeleridir. Bunlar; poliüretanlar, politetrafloretilen, termoplastik olan polimerlerden poliamidler, poliakrilonitril, suda çözünebilir polimerlerden polivinilalkol, polivinilprolidon ve polietilenoksittir [30]. Ayrıca Bornat 1982 ve 1987 yıllarında birer patent almıştır [30].

1985 yılında How poliüretandan sentetik damar üretimi için bir proses tanımlamış ve patentini almıştır [30]. Sistemin çalışma prensibi (Şekil 4.15) önceki çalışmalara benzemektedir. Diğer sistemlerden ayrılan özelliği, toplayıcı silindir üzerine negatif 12 kV lık bir potansiyel uygulanarak 2000 ila 20000 rpm dönüş hızıyla dönmesidir. Bu damarın tek yönde kuvvet taşıma özelliğini (anizotropi) kazandırmaktadır.



Şekil 4.15: How Deney Düzeneği [30]

1990'lı yılların ortalarına doğru Reneker ve grubunun [23,25,27] elektro üretim işlemi üzerine çalışmaya başlamasıyla bir çok araştırmacı da bu konu üzerine yoğunlaştı. Bu tarihten sonra yayınlanan makaleler ve tezler giderek arttı ve bu konuyla ilgili Sci-Finder araştırma veri tabanında 2004 Hazirana kadar yayınlanan yayınların sayısını ve yıllarını veren grafik Kataphinan [20] tarafından hazırlanmış ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

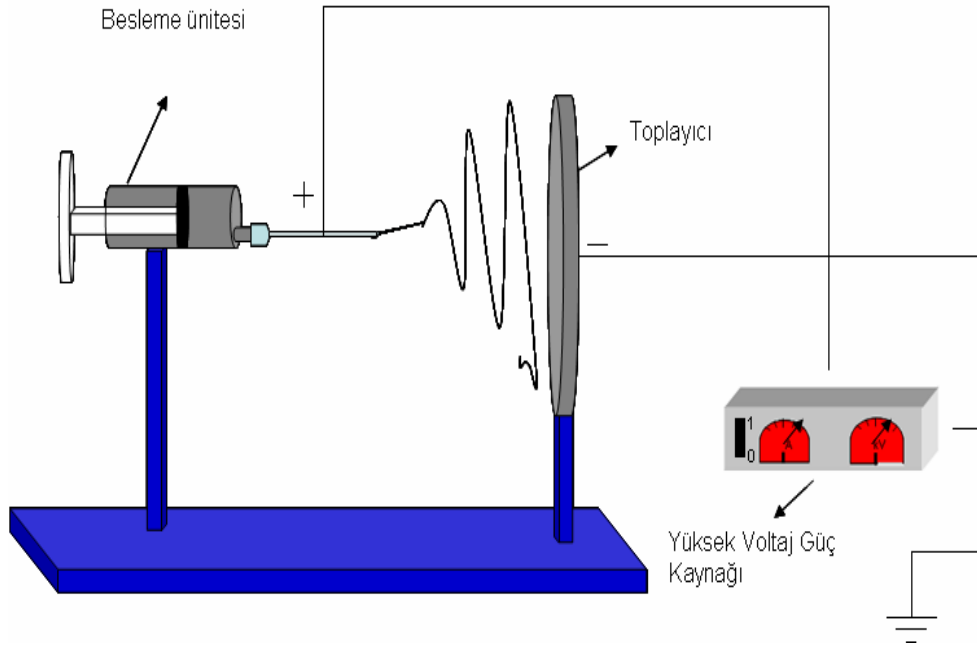


Şekil 4.16: Elektro Üretim İşlemi Hakkında Dünyada Yapılan Bilimsel Yayınların Yıllara Göre Değişimi [20]

5. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİ İLE NANOLİF ÜRETİMİ

5.1 Elektro Üretim Yöntemi

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem electrospinning (elektro üretim) yöntemidir. Elektro üretim, akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği disiplinlerini barındıran multi disiplinler bir yöntemdir. Elektro üretim yöntemi için gerekli deney düzeneği (Şekil 5.1) temel olarak önemli üç ana parçadan oluşmaktadır.

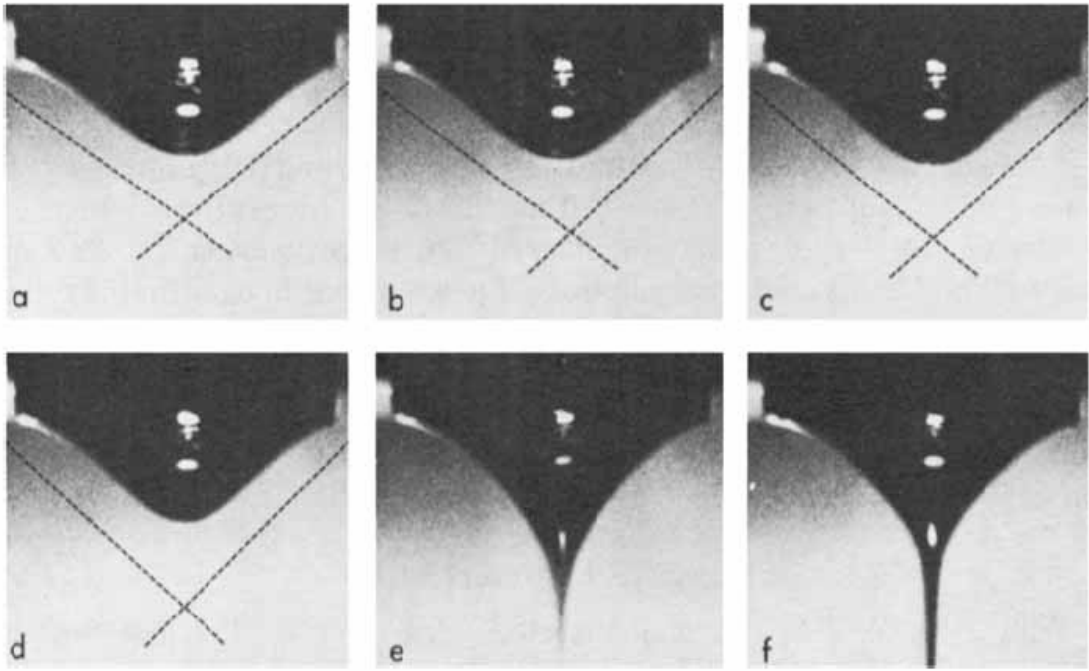


Şekil 5.1: Basit bir elektro üretim düzeneği

1. Yüksek voltaj güç kaynağı,
2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne v.b.),
3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir v.b.).

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha

arasına 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. Besleyici üniteadaki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye *Taylor konisi* denir. Şekil 5.2'de polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor'ın [40] koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı 49.3° dir.

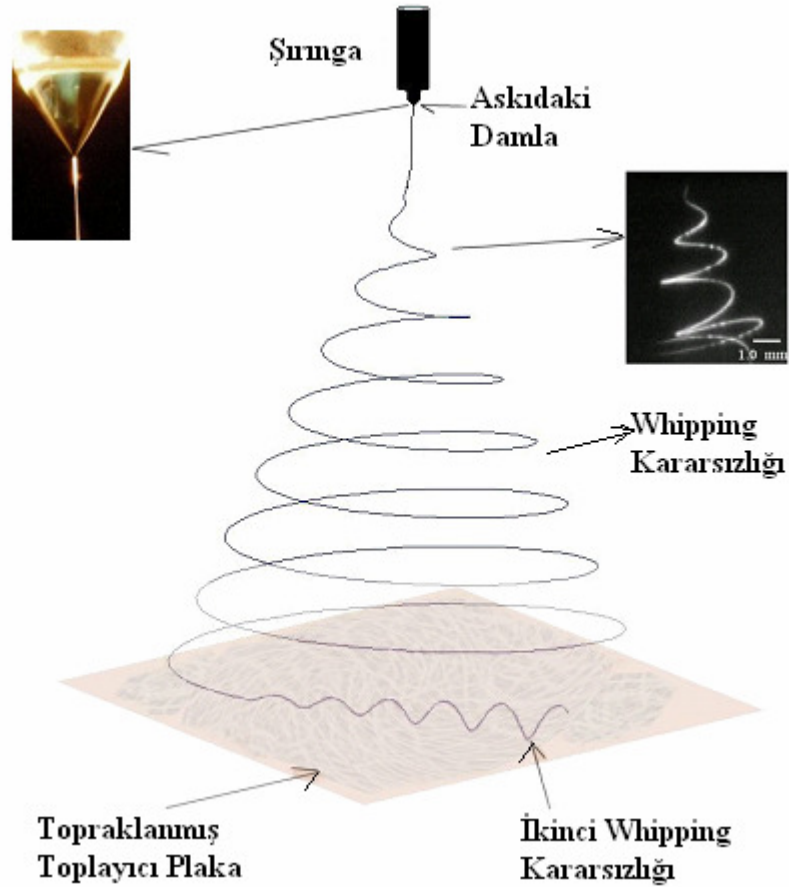


Şekil 5.2: Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100° [37-39]

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fişkirir (e). Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir [41]. Bu kararsızlık halleri; (i) klasik Rayleigh kararsızlığı, (ii) Eksenel simetrik elektrik alan

akımlanması, (iii) Whipping kararsızlığı olarak Shin [41] ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir.

Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir [42]. Jet yeterince incelmediğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

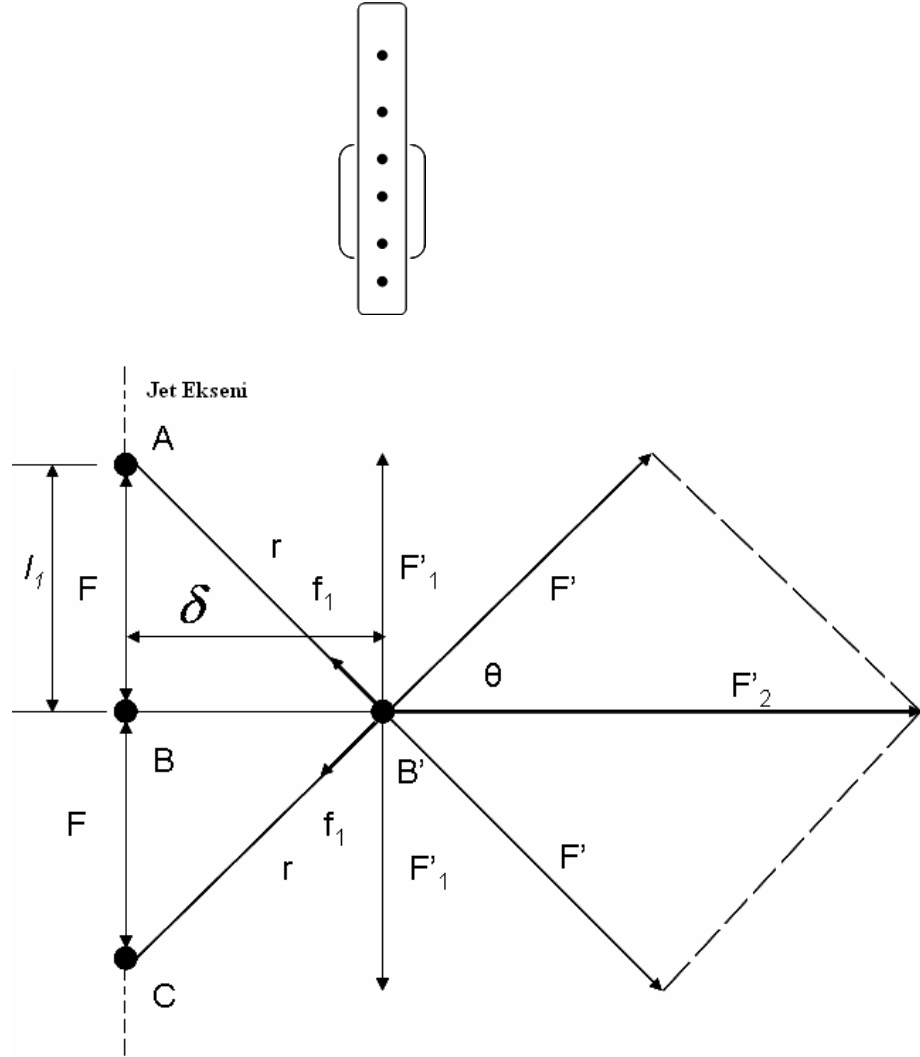


Şekil 5.3: Elektro Üretimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi

Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi aşağıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmaktadır [22,25].

Elektro üretim işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. İlki prosesin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi ise işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.

Şekil 5.4'de polimer sıvısının elektrik alan içinde modellenmesi görülmektedir. Polimer sıvısının lineer bir parçası A ve B boncuklarının dizilimi ile gösterilmektedir. Her parçacığın (boncuk) bir e elektrik yükü bir m kütlesi mevcuttur. Bu parçacık iki paralel plaka arasında V_0 'lık bir potansiyel fark olacak şekilde tutulmaktadır. Elektrik alan etkisi altında B parçacığına beş farklı kuvvet etki etmektedir;

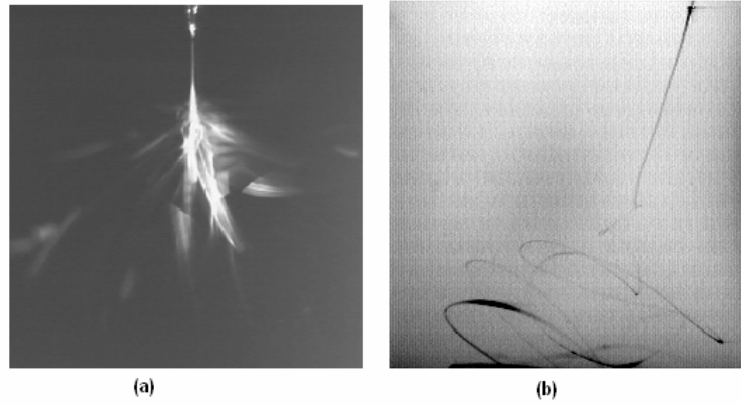


Şekil 5.4: Elektrik Alan İçinde Yüklenmiş Polimer Sıvı Jetinin Modellenmesi

1. *Dış elektrik alan içindeki elektrik kuvveti:* Bu kuvvet plakadan gelen yüklerden etkilenen her bir boncuğa etki eden kuvvettir. Polimer jeti toplayıcıya doğru $F=e*E=(e*Vo/h)$ kuvveti ile hareket ettirilir. Burada; h damla ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Elektro üretim işlemini sürdüren de bu kuvvettir.
2. *A parçacığından gelen Coulomb itme kuvveti (Fc):* Bu kuvvet A parçacığından B ye etki eden Coulomb itme kuvvetidir. Değeri ise $Fc=e^2/l^2$ 'dir. Burada; l iki parçacık arasındaki mesafedir. Bu kuvvet parçacıkların birbirini itmesini sağlayarak jetin uzamasını sağlar ve elektro üretim işlemindeki diğer ana kuvvettir.
3. *Yüzey gerilimi kuvveti (Fcap):* Bu kuvvet damlayı ve jeti sabitlemek isteyen kuvvet olup jetin uzamasını engeller ve yüzey geriliminden gelen toplam kuvvet $Fcap=\pi\alpha$ 'dır. α ise yüzey gerilimidir.
4. *Viskoelastik kuvvet (Fve):* Bu kuvvet polimer jetinin uzamasına ve akmasına engel olur. Gerilme kuvveti, σ B parçacığının A parçacığına doğru $\frac{d\delta}{dt} = G \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\mu} \sigma$ iter. Burada; t zaman, G elastiklik modülü, μ de polimerin viskozitesidir.
Sonuçta B ye etki eden net kuvvet $Fve = \sigma\pi a^2$ dir. Burada; a jetin yarıçapıdır.
5. *Yerçekimi kuvveti (Fg):* birim uzunluğa düşen yerçekimi kuvveti $Fg=\rho g\pi a^2$ 'dir. Burada; ρ sıvının yoğunluğu, g ise yerçekimi ivmesidir.
Sonuçta B parçacığına etki eden toplam kuvvet;

$$F_t = F_o + F_c + F_{ve} + F_{cap} + F_g = -m (dl/dt^2) \quad (5.1)$$

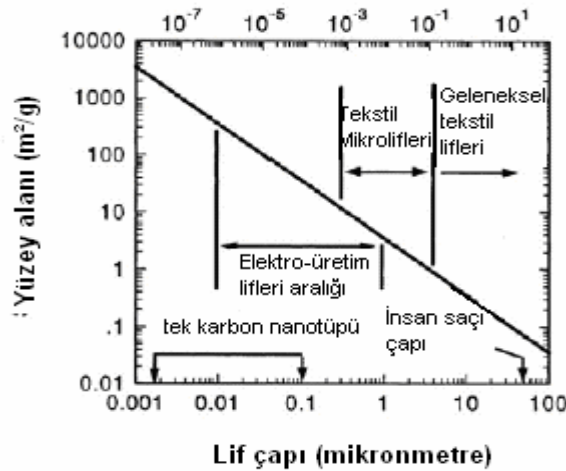
Geçmişte whipping olayı, çoğu araştırmacı tarafından gözlemlenemediğinden dolayı jetlerin parçalanarak toplayıcıya doğru ilerleyip böylelikle nanoliflerin oluştuğunu ifade edilmiştir. Esasında whipping olayı çok hızlı gerçekleştiği için yüksek hızlı fotoğrafı tekniği olmaksızın gözlemlenemez. Şekil 5.5'de aynı olayın hem 25 fps (frame per second: saniyede çekilen resim sayısı) hem de 4000 fps'de çekilmiş fotoğrafları gösterilmiş olup, fark açıkça ortaya çıkmıştır [43].



Şekil 5.5: a) 25 fps'daki Whipping Olayının Fotoğrafı b) 4000 fps'da Whipping Olayının Fotoğrafı [43]

Düzeden çıkan jet birinci ve ikinci whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler toplayıcı plaka üzerine rasgele bir şekilde nonwoven olarak toplanırlar. Toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 3 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir. Reneker [44] tarafından üretilmesi başarılan 3 nm çaplı liflerin kesitinde yalnızca 40 molekül bulunduğu gözlenmiştir. Bu sayının yarısı zaten lifin dış çeperini oluşturmaktadır [44]. Elektro üretim prosesi ile elde edilmiş lifler elektrostatik olarak yüklenmiş olabilirler veya yük üretebilirler [3].

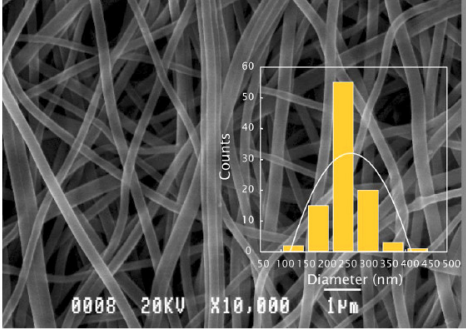
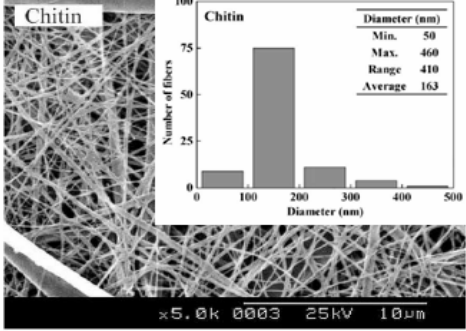
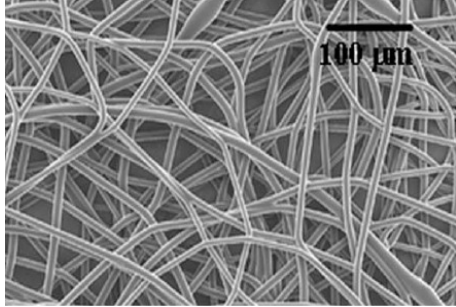
Nanolifin azalan çapı, özgül yüzey alanı doğrultusunda büyük artışlara neden olmuştur. Hatta 1 gram polimerden 600 m² alan oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Konvansiyonel sistemlerle üretilen ürünlerde ise 1 m²/g civarındadır. Şekil 5.6'da nanoliflerle konvansiyonel yollarla yapılan ürünlerin çap-yüzey alan ilişkileri verilmiştir [44].



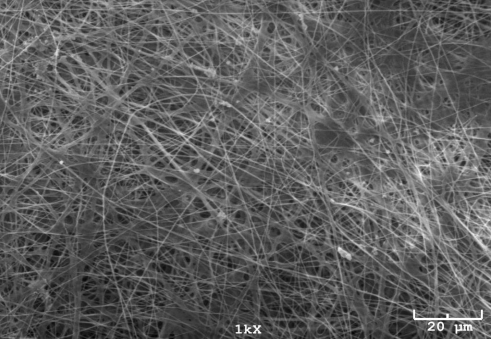
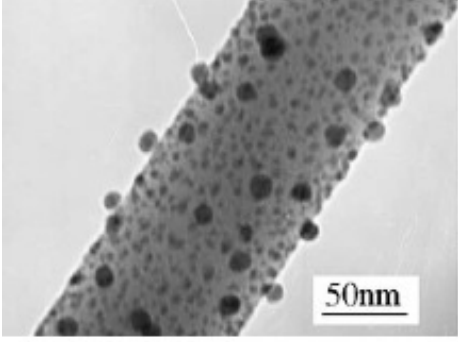
Şekil 5.6: Lif Çapının Yüzey Alana Etkisi

Toplayıcı levhaya toplanan nanoliflerin karakterizasyonları ve morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmektedir. Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerlerin ayrıntılı listesi Ek A’da Tablo A.1 ve Tablo A.2 olarak verilmiştir. Bazı SEM görüntüleri Tablo 5.1’de ortalama çapları ile verilmiştir.

Tablo 5.1: Bazı Polimerlerden Oluşan Nanoliflerin SEM Görüntüleri

| Polimer Adı ve Ortalama Çap (nm) | Sem Görüntüsü |
|----------------------------------|--|
| Polibenzimidazol-250 [45] |  |
| Kitin-165 [46] |  |
| Polipropilen 2500-3500 [47] |  |

Tablo 5.1: Bazı Polimerlerden Oluşan Nanoliflerin SEM Görüntüleri (Devamı)

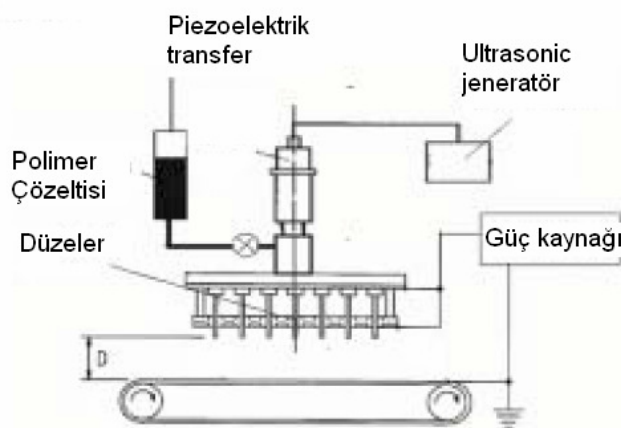
| | |
|---|---|
| <p>Polivinilalkol-400 [125]</p> |  |
| <p>Poliakrilonitril-gümüş parçacıkları [36]</p> |  |

6. ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİNDE KULLANILAN DÜZENEKLER

Elektro üretim yöntemiyle lif oluşturma metodunda, farklı kombinasyonlar ve konfigürasyonlar içeren değişik düzenekler, istenilen sonuçlara bağlı olarak kullanılabilir. Bu modifikasyonların içerisinde besleme ünitesinden, uygulanan voltajın doğru akım mı yoksa alternatif akım mı olduğu ve toplayıcı ünitenin değişmesine kadar birçok farklı düzenekler geliştirilmiştir. Üretim sisteminin endüstriyel başarı sağlaması, üretilen liflerin belli bir oryantasyon ve dış etkilere karşı dayanıklı olmasına ve istenilen farklı amaçlar için geliştirilmiş düzeneklere bağlıdır. Bu bölüm kapsamında 1990'lı yıllardan sonra kullanılan düzenek modifikasyonları ele alınacaktır.

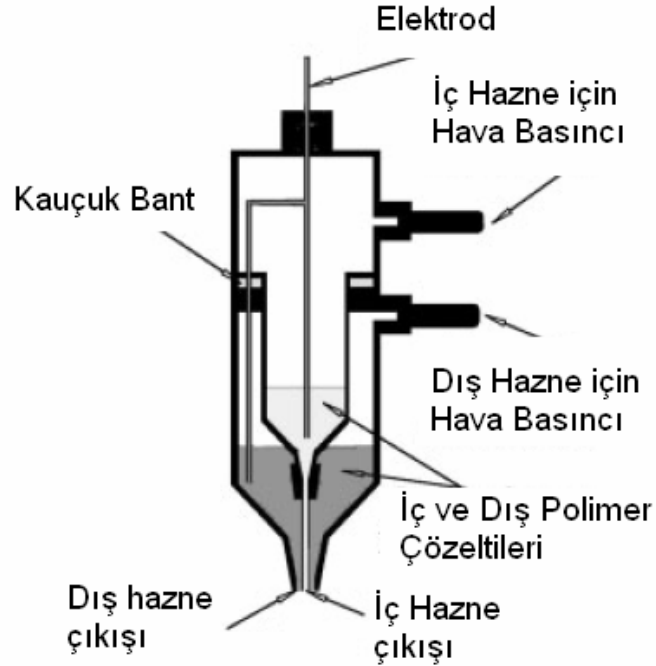
6.1 Besleme Ünitesindeki Modifikasyonlar

He [48] ve arkadaşlarının geliştirmiş oldukları elektro üretim düzeneğinde besleme ünitesi içerisindeki polimer çözeltisine titreşim uygulanarak polimer çözeltisinin veya eriyiğinin viskozitesi dramatik bir şekilde düşürülmüştür. Böylece düze ucundan jetin çıkışı için gerekli olan voltaj değeri de düşürülmüştür. Şekil 6.1'den de görüleceği üzere bir düze yerine bir çok düze kullanılmıştır. Bu da üretim hızını arttırmaktadır [6]. Burada titreşim teknolojisinin ana avantajları viskozitenin düşüşü ve frekansa bağlı olarak kontrol edilebilir jet uzunluğudur.



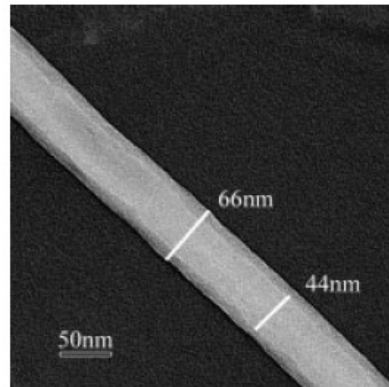
Şekil 6.1: Titreşimli Besleme Ünitesi Olan Elektro Üretim Deney Düzeneği [48]

Sun ve arkadaşlarının [49] öz-kabuk polimer nanolif yapmak için geliştirmiş oldukları polimer çözeltisi besleme ünitesi Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Öz-kabuk Polimer Nanolifi Üretimi İçin Geliştirilen Besleme Ünitesi [49]

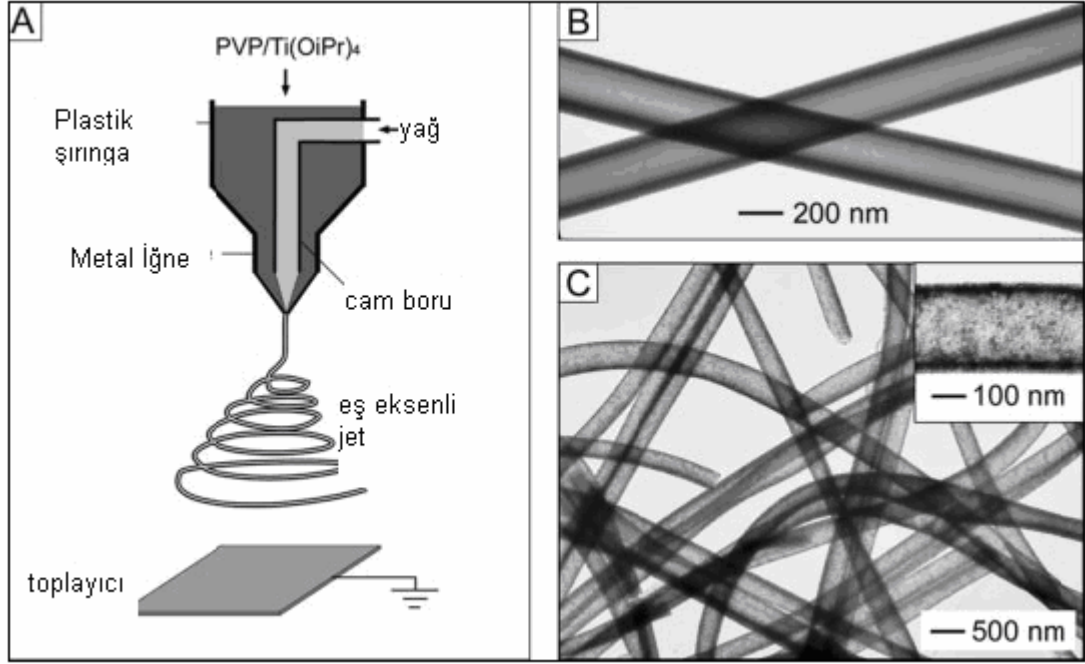
Şekil 6.2’deki besleme ünitesinde öz ve kabuk polimerleri aynı olabileceği gibi farklı konsantrasyon ve farklı tipte polimerlerde olabilmektedir. Sun ve arkadaşları polietilen oksit polimeri ile çalışmış olup, konsantrasyonları farklı PEO kullanmışlardır. Öz polimeri PDT, kabuk polimeride PEO olan lifler de yapmışlar ve özün çapı 150nm olurken kabuk 1000nm civarlarında olmuştur. Üretmiş oldukları özü PSU, kabuğu PEO olan lifin şekli Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.3: Öz-kabuk Polimer Lifinin SEM’de Çekilmiş Görüntüsü.

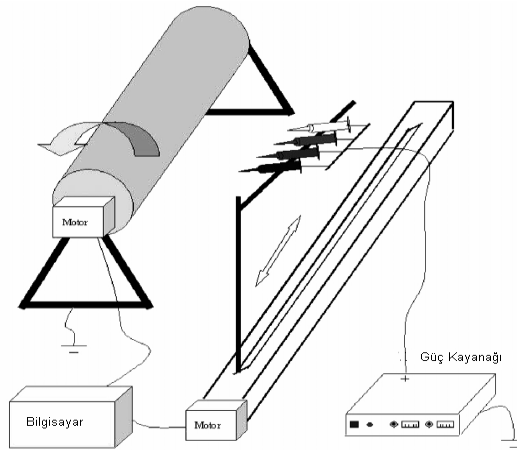
Yine Sun ve arkadaşlarının içi boş nanolif yapmak için geliştirdikleri besleme ünitesi yukarıda bahsedilen üniteye benzemekle birlikte şematik görünüşü Şekil 6.4’de

verilmiştir. Bu düzeneği başka araştırmacılar da kendi polimerlerini işleyerek kullanmışlardır [50-53].



Şekil 6.4: A) İçi Boş Nanolif Yapmak İçin Geliştirilen Düzenek ve Besleme Ünitesi B-C) Bu Düzenekten Yapılan İçi Boş Nanoliflerin SEM Görüntüleri [54]

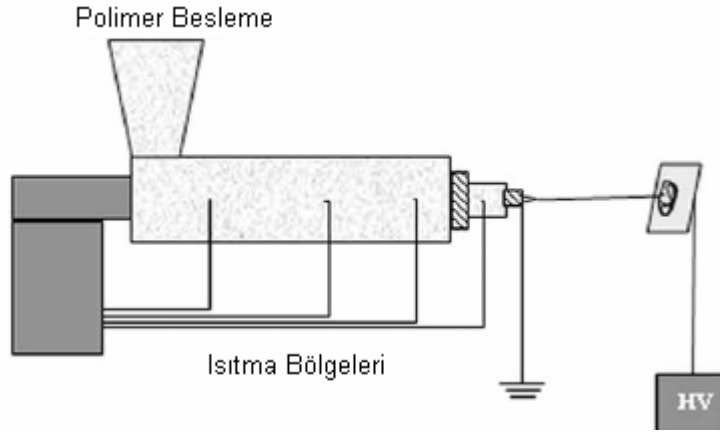
Ding ve arkadaşlarının [55] biyolojik olarak bozunabilen nanofibrilli yapıda nonwoven tülbent yapmak için geliştirdikleri, birden fazla jetin oluşabileceği çoklu şırınga sistemi, bir başka farklı besleme ünitesini göstermektedir (Şekil 6.5). Aynı zamanda Tsai de [56] buna benzer bir düzenek kullanmıştır.



Şekil 6.5: Ding ve Arkadaşları [55] Tarafından Geliştirilen Çoklu Besleme Üniteli Elektro Üretim Düzeneği

Bir başka farklı besleme ünitesi ise eriyikten elektrospinning yapmak için var olan ekstruder sistemini kullanmak ve düzeden çıkan eriyik polimeri yüksek voltaj

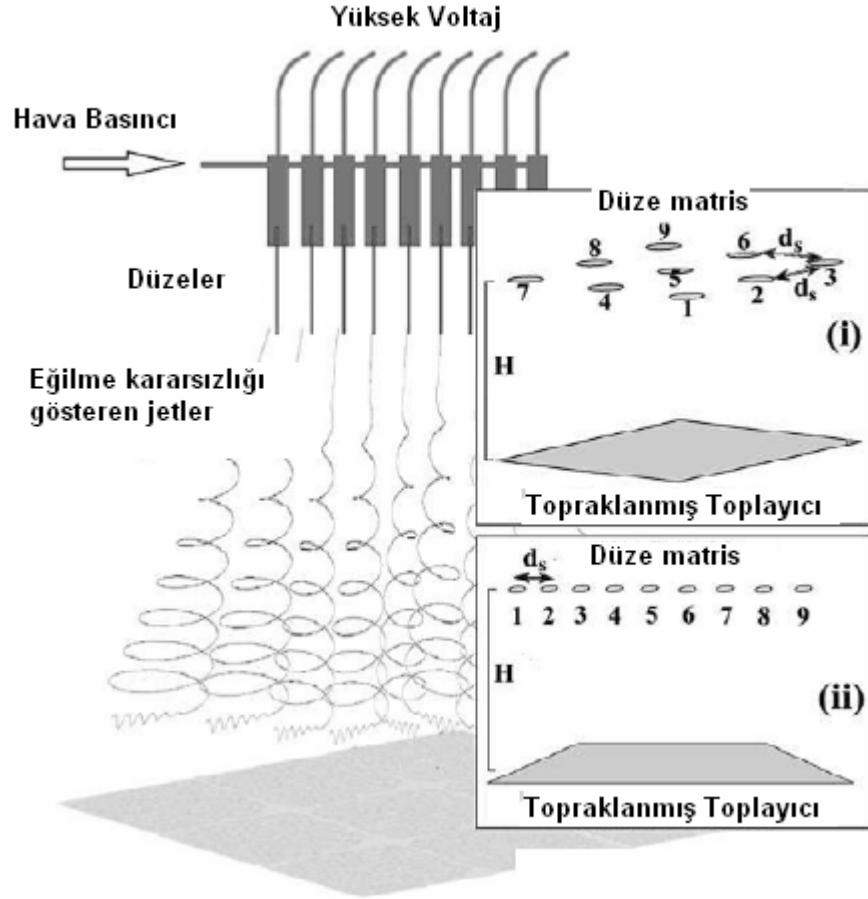
etkisinde inceltmek nanolif yapmaktır. Lyons 2004'te yayınladığı makalesinde [47] ve tezinde [57] bu düzeneğini Şekil 6.6'daki gibi göstermiştir.



Şekil 6.6: Eriyikten Elektro Üretim Düzeneği ve Ekstrüder Besleme Ünitesi [47]

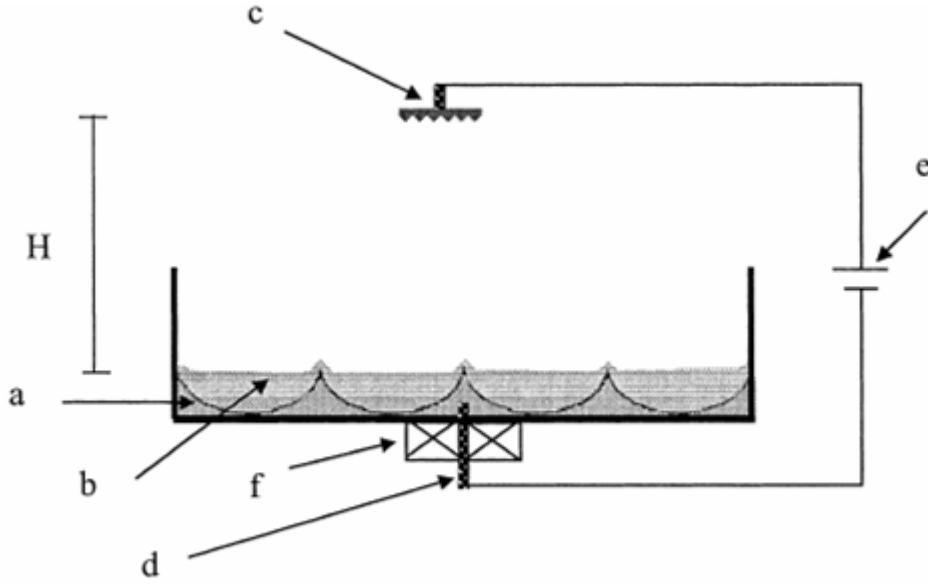
Lyons tezinde genel kabul görmüş olanın tersine katot ucu toplayıcıya ve anot kısmı yada toprağı ekstruder düzesine bağlamıştır [47,57].

Elektro üretim işleminin üretim kapasitesini arttırmak için bir çok araştırmacı çeşitli yollar izlemiştir. Bunlardan birisi olan Theron [58] ve arkadaşları, geliştirmiş oldukları düzenekte, birden fazla besleme ünitesinin aynı hizada veya bir düzlem içerisine farklı şekillerde olması ile besleme ünitelerini yerleştirmişlerdir (Şekil 6.7). Burada Theron'un amacı sadece üretim kapasitesini arttırmak değil aynı zamanda jetlerin birbiri ile etkileşimlerini de izlemek olmuştur. Jetlerin birbirini elektriksel itme kuvvetleriyle itmesinden dolayı dış jetler sapma eğilimi gösterirler. İç jetlerde ise, dış jetlerin itme kuvvetlerinden dolayı merkeze doğru bir çekilme eğilimi olur. Bu da iç jetlerin eğilme kararsızlıklarıyla beraber daha küçük koniler oluşturacak şekilde toplayıcıya gitmesine yardımcı olur.



Şekil 6.7: Theron'un Çoklu Jet Düzenekleri i) Düzlem Matrise Yerleştirilmiş 9 Adet Düzle Matrisleri ii) Bir Hiza Halinde 9 Adet Düzle.

Elektro üretim yönteminde kullanılan ilginç bir besleme ünitesi ise Yarin ve Zussman'ın [59] geliştirdikleri düzesiz elektro üretim sistemidir (Şekil 6.8). Bu sistemde bir kap içinde iki farklı tabaka oluşturulmuştur. İlk tabaka ferromanyetik süspansiyondur ve ikinci tabaka ise birinci tabaka üstüne konulmuş polimer çözeltisinden oluşmaktadır. Bu iki tabaka mıknatıslanmaya maruz bırakıldığında polimer çözeltisinde damlacıklar oluşturulmakta ve yüksek voltaj uygulandığında birçok jet aşağıdan, yukarıda bulunan toplayıcıya doğru hareket ederek, aynı zamanda çözücünün de buharlaşmasıyla toplayıcıda nanoliflerden oluşan bir tülbent meydana gelir.

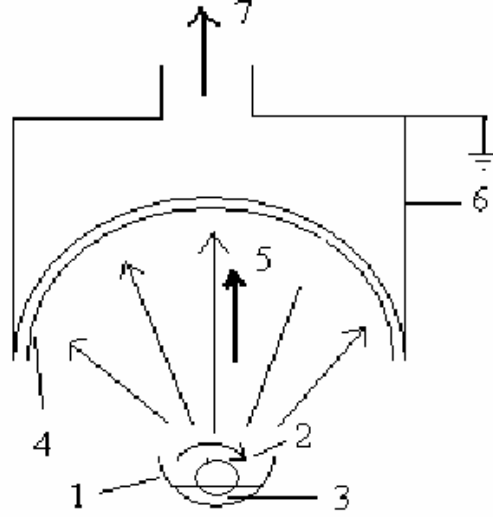


Şekil 6.8: Yarin ve Zussman'ın Deney Düzeneklerinde Kullandıkları Elektro Üretim Besleme Sistemi

Şekil 6.8'de;

- a) Manyetik sıvı tabakası,
- b) Polimer çözeltisi tabakası,
- c) Polimerin serbest yüzeyinden H kadar mesafede bulunan toplayıcı elektrod,
- d) Manyetik sıvıya yerleştirilen elektrod,
- e) Yüksek voltaj güç kaynağı,
- f) Güçlü sürekli mıknatıs veya elektromıknatıs.

Martinova [60] ve ekibinin yapmış olduğu bir düzenekte ise çözelti banyosuna batırılan bir silindirin dönmesiyle silindirin en üst bölgesinde oluşan damlalara potansiyel fark uygulanmış, üst bölgede bulunan toplayıcıya jetler hareket etmiştir. Üst taraftaki toplayıcının bir bant vasıtasıyla hareket ettirilmesiyle nanoliflerden meydana gelen nonwoven tülbent oluşmuştur (Şekil 6.9).



Şekil 6.9: Martinova ve Ekibinin Elektro Üretim Düzenegi ve Besleme Ünitesi [60].

Şekil 6.9’da elektro üretim düzenegini aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

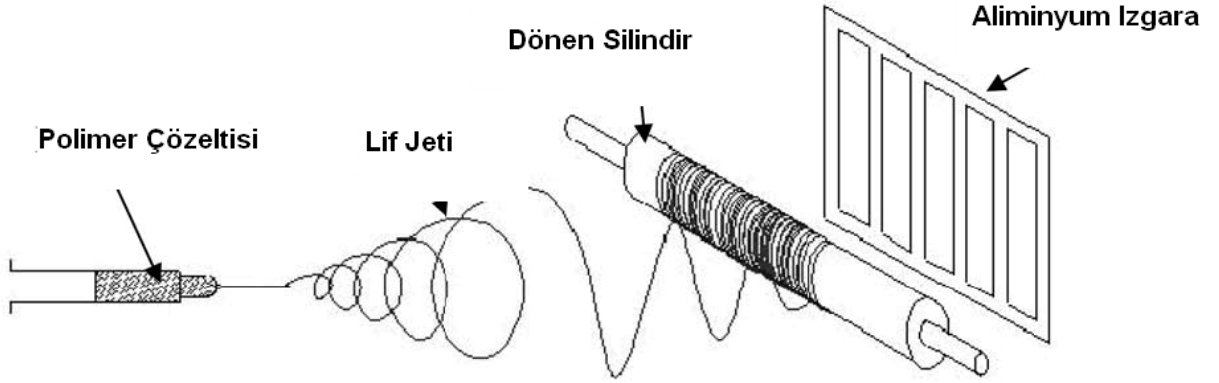
- 1) Metal elektrod silindir,
- 2) Polimer çözeltisi,
- 3) Rezervuar,
- 4) Tekstil tabakası
- 5) Lif oluşum yönü,
- 6) Topraklama,
- 7) Hava emişi.

6.2 Elektro Üretim İşleminde Besleyici ile Toplayıcı Arasındaki Modifikasyonlar

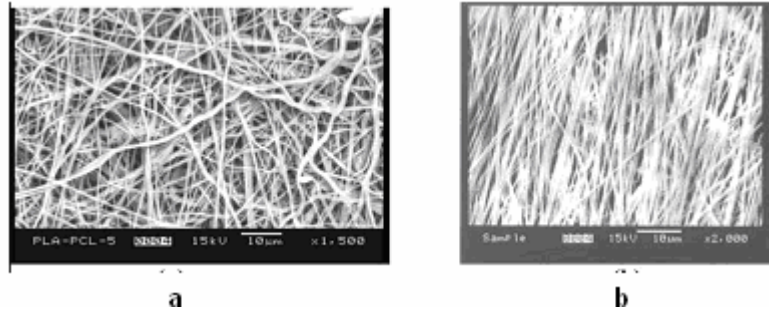
Elektro üretim işleminde besleyici ile toplayıcı arasında yapılan modifikasyonlar genellikle elektrik alan gücünü arttırmak, oluşan karasızlık hallerini en aza indirmek ve liflerin toplayıcıya istenilen şekilde toplanmasını sağlamak amacıyla yapılmıştır. Bu modifikasyonlar içinde, hava yerine vakum ve yardımcı elektrodlar örnek olarak verilebilir. Bu başlık kapsamında literatürde kullanılan sistemler ele alınacaktır.

İlk olarak Bornat’ın 1987 de almış olduğu “US Patent 4689186: Production of electrostatically spun products, 1987” pateninde Şekil 6.10’da gösterildiği gibi toplayıcı silindirin arkasına 8 cm uzağına yerleştirilen, 5 mm ene ve 30 mm uzunluğa

sahip, 55 mm kalınlığındaki alüminyumdan yapılmış yardımcı elektrot ızgarasına -8kV'luk bir gerilim verilmiştir. Polimer çözeltisine ise +12 kV gerilim uygulanmıştır. Daha sonra toplanan lifler incelendiğinde yardımcı elektrot sistemi olmaksızın yapılan nanoliflerin, olana oranla daha düzensiz bir yapı teşkil ettikleri gözlemlenmiştir. Lifler arasındaki fark Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Bu sistemi daha sonra farklı araştırmacılar da kullanmışlardır[61].

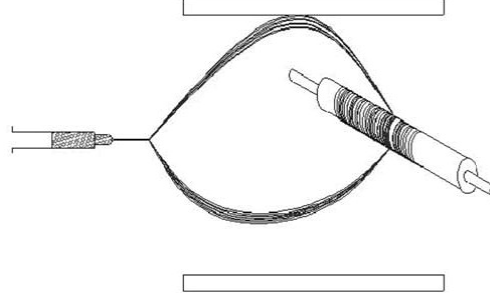


Şekil 6.10: Bornat'ın Yardımcı Elektrot Sistemli Deney Düzenegi [34]

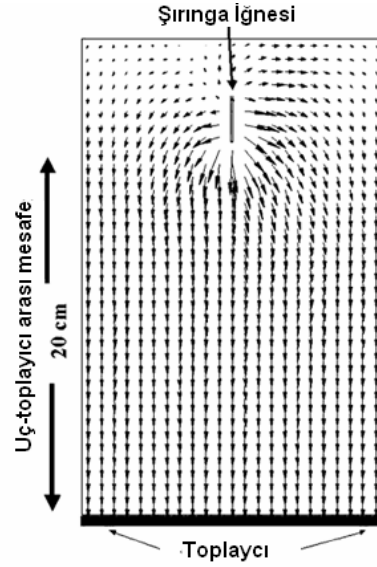


Şekil 6.11: a) Yardımcı Elektrod Olmaksızın b) Yardımcı Elektrot Sistemli Nanoliflerin Görüntüsü

İkinci olarak 1990 yılında Berry "US Patent 4965110" sisteminde simetrik bir şekilde iki plaka arasına yerleştirdiği toplayıcı silindir yardımıyla elektro üretim işlemini gerçekleştirmiştir (Şekil 6.12). Buradaki plakalar da elektriksel yüklenmiş yardımcı elektrot vazifesi görmektedirler. Burada oluşan çok ince çaplı lifler çevresel olarak uzunlamasına bir düzen gösterirlerken ince lifler rasgele bir dağılım gösterirler [34].



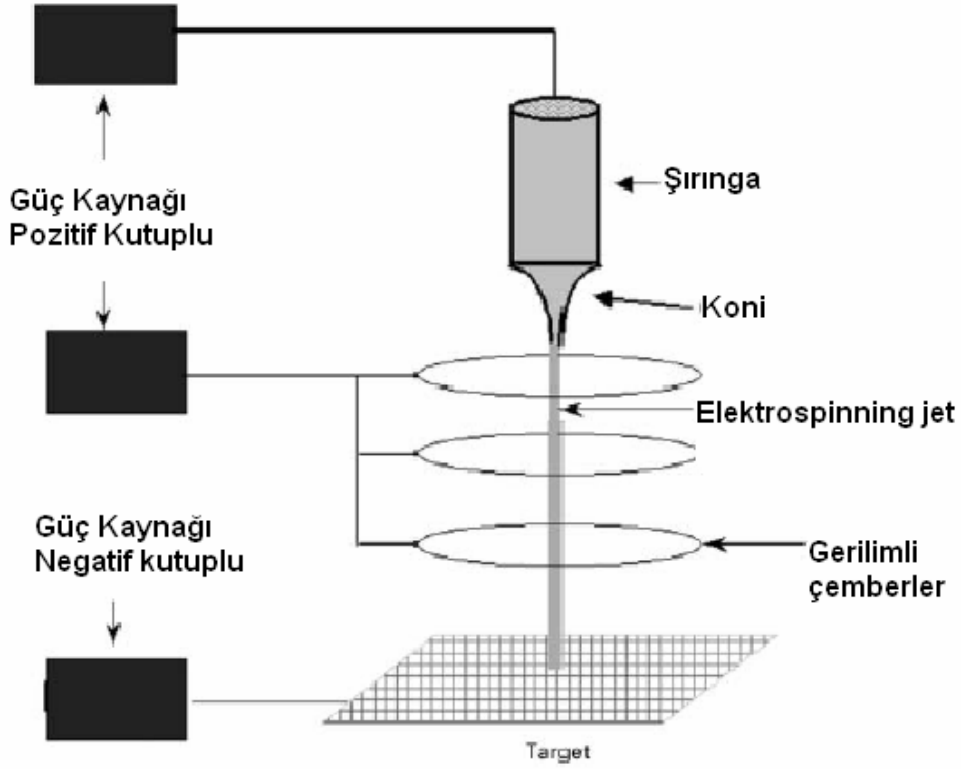
Şekil 6.12: Berry'nin Simetrik Yardımcı Elektrot Sistemli Elektro Üretim Düzenegi Deitzel ve ekibinin [62] çalışmasında iğne ile toplayıcı arasındaki elektrik alan çizgileri incelenmiş olup, normal düzenekteki sistemde elektrik alan güçleri oklarla gösterilmiştir (Şekil 6.13). Burada okların boyları elektrik alan güçlerinin ne kadar fazla olduğunu göstermektedir. Buna göre şırınga iğnesine yakın yerlerde elektrik alan güçlerinin en fazla olduğu gözlenmektedir. Şırıngadan uzaklaştıkça elektrik alan güçlerinin de azaldığı görünmektedir.



Şekil 6.13: Elektro Üretim Düzeneginde Elektrik Alan Çizgilerinin Gösterimi

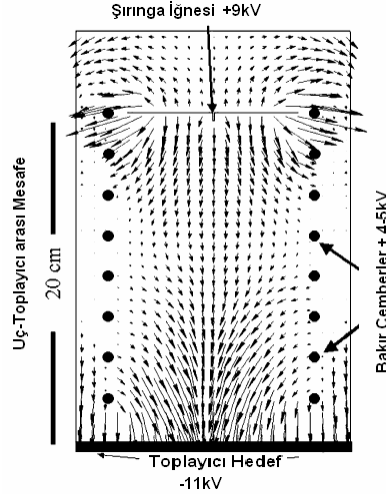
Bu nedenle Deitzel ve ekibi yeni bir sistem geliştirerek, elektrik alan içindeki yüklerin birbirleriyle elektrostatik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan eğilme kararsızlık durumunu en aza indirmek, kontrol edilebilir hale getirmek ve iki uç arasındaki elektrik alan gücünü arttırmak için, iki uç arasındaki mesafeye çok az gerilimle yüklenmiş çemberler yerleştirmişlerdir (Şekil 6.14). Bu şekilde birden fazla elektrik alan oluşmaktadır. Bu düzenek üç güç kaynağı içerir. Birinci güç kaynağı pozitif kutuplu olup şırınga iğnesine tutturulur. İşte bu jetin başlaması için gerekli gerilimi

sağlayacak güç kaynağıdır. İkinci güç kaynağı da pozitif kutuplu olup iki uç arasında yerleştirilmiş 8 adet çembere seri bir şekilde bağlanır. Üçüncü güç kaynağı ise toplayıcı hedefe bağlanır fakat negatif kutupludur. Çemberler 10 cm çapında olup aralarındaki mesafe yaklaşık 2 cm'dir. İki uç arasındaki mesafe 20 cm'dir. +9 kV iğneye, +4 ile +5 kV çemberlere ve -11 kV de toplayıcıya uygulanır.



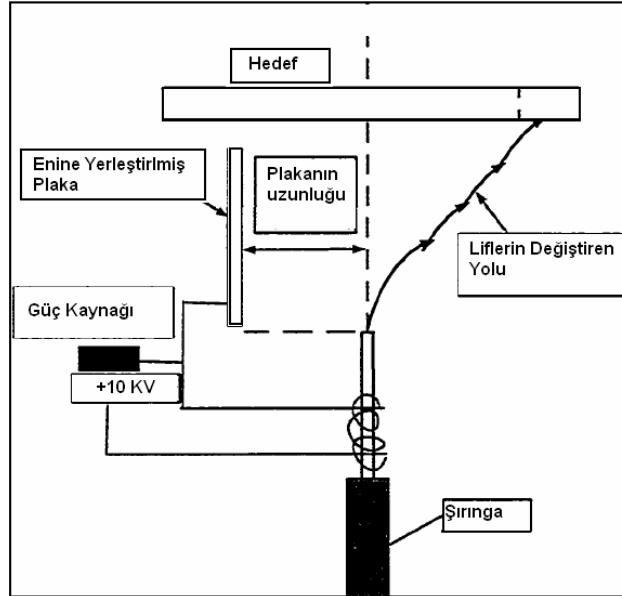
Şekil 6.14: Deitzel ve Ekibinin Çemberlerle Oluşturdukları Çoklu Elektrik Alanlı Elektro Üretim Düzenegi

Sonuçta Şekil 6.15'te iki uç arasındaki elektrik alan çizgilerine bakıldığında çemberlerden dolayı elektrik alan çizgilerinin düzenli bir halde merkezde yoğunlaştığı ve jetteki karasızlık halinin de aza indirildiği Deitzel'in çalışmasının sonuçlarında belirtilmiştir [34,62].



Şekil 6.15: Çemberli Elektro Üretim Düzeneginde Elektrik Alan Çizgileri

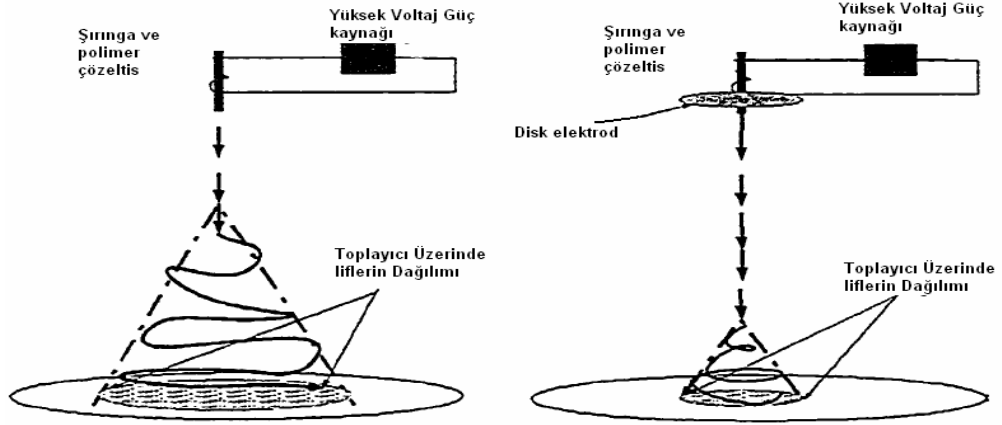
Ayrıca Navin Bunyan da [63] liflerin kontrol edilebilir bir şekilde toplayıcı üzerinde toplanabilmesi için çemberleri kullanmıştır. Bunyan, tezinde farklı elektro üretim düzenekleri üzerine çalışmıştır. Liflerin toplayıcı üzerinde istenilen yere toplanması için yüklü plakaları iğne ucu ile toplayıcı arasına yerleştirmiştir. Tek bir plakayı yerleştirdiğinde liflerin merkezden dışarıya doğru kaçtığını göstermiştir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16: Tek Plaka ile Liflerin Yolunun Değiştiğini Gösteren Elektro Üretim Düzenegi

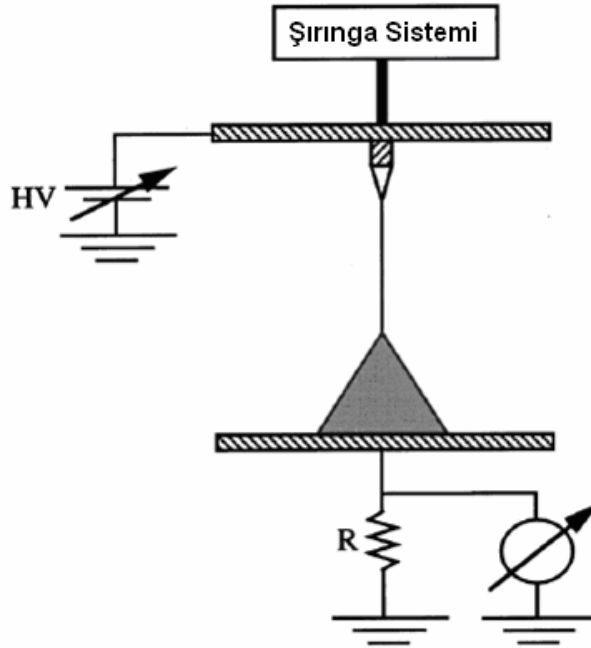
Bunyan, deneylerinde ayrıca şırınganın ucuna disk elektrot yerleştirerek liflerin dağılımının kontrol edilebileceğini ifade etmiştir. Sonuçta liflerin disk elektrotlu düzenekte, toplayıcıda daha küçük bir alanda toplandığını göstermiştir (Şekil 6.17).

Diskin döndürülmesiyle liflerin toplayıcıda merkez dışına sapmalar olduğunu da belirtmiştir.



Şekil 6.17: Elektro Üretimde Disk Elektrod Kullanımında Liflerin Toplayıcıda Toplanmasının Karşılaştırılması

Shin [41] ve ekibi ise iki paralel plaka arasında elektro üretim işlemini gerçekleştirmişlerdir. Böylece elektrik alan iki plaka arasında daha düzenli bir şekilde oluşturulmuştur (Şekil 6.1). Bu sistem üzerinde deneylerini bir çok araştırmacı da yapmıştır [51].




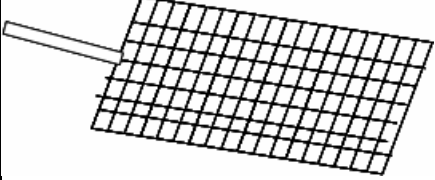
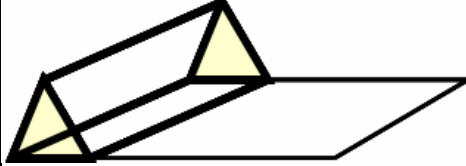

Şekil 6.18: Shin ve Ekibinin Paralel Plakalar Arasında Oluşturdukları Elektro Üretim Düzenliği

6.3 Elektro Üretim İşleminde Toplayıcı Modifikasyonları

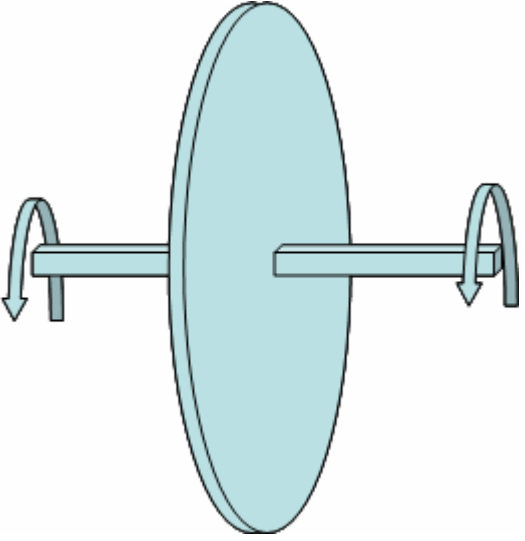
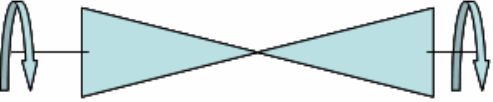
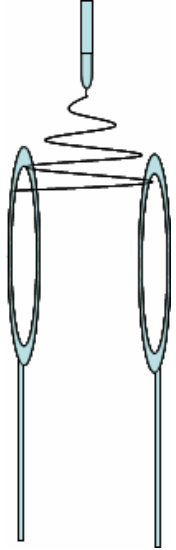
Elektro üretim işleminde üretilen lifler metal, yarı iletken ve yalıtkan toplayıcılara toplanabilirler. Elektro üretim toplayıcıları daha iyi bir lif serimi için birçok yoldan modifiye edilmişlerdir. Genel olarak düz plakalar, ızgara veya çerçeveler kullanılmaktadır.

Elektro üretim işleminde kullanılan toplayıcı tipleri Tablo 6.1’de sistematik olarak verilmiştir.

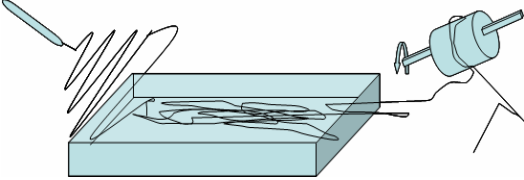
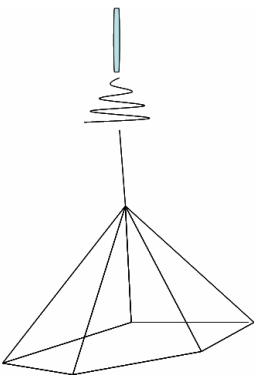
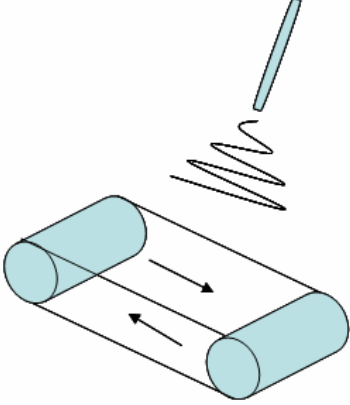
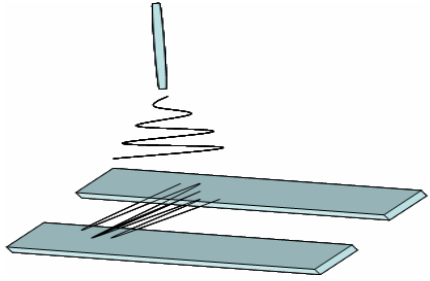
Tablo 6.1: Elektro Üretim Yönteminde Kullanılan Çeşitli Toplayıcı Tipleri ve Referansları

| Kullanılan Toplayıcı Adı | Toplayıcı Şekil | Referans |
|--------------------------|--|---------------------------|
| Düz Plaka |  | [25,33,41,47,51,56,73-92] |
| Izgara (grid) |  | [5,53,62,93-96] |
| Üçgen Çerçeve |  | [32] |
| Dönen Silindir (Tambur) |  | [30,45,55,61,88,97-109] |

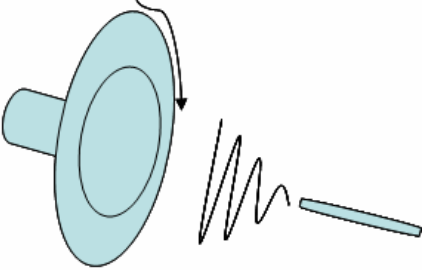
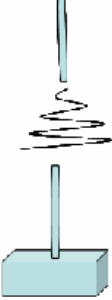
Tablo 6.1: Elektro Üretim Yönteminde Kullanılan Çeşitli Toplayıcı Tipleri ve Referansları (Devamı)

| | | |
|--------------------|--|---------|
| Dönen Disk |  | [63-65] |
| Dönen Koniler |  | [63] |
| Paralel Bilezikler |  | [66] |

Tablo 6.1: Elektro Üretim Yönteminde Kullanılan Çeşitli Toplayıcı Tipleri ve Referansları (Devamı)

| | | |
|--------------------------|--|---------|
| Sıvı Banyosu ve Sarıcı |  A diagram showing a rectangular liquid bath with a collector rod positioned above it. A motorized assembly is connected to the collector rod, and a wire is shown leading from the motor to the bath. | [67,68] |
| Piramit Şekilli Platform |  A diagram of a pyramidal platform with a vertical rod extending from its apex. A wavy line representing a collector is shown above the rod. | [69] |
| Taşıyıcı Bant |  A diagram of a conveyor belt system with two rollers. A collector rod is positioned above the belt, and a wavy line representing a collector is shown above the rod. Arrows on the belt indicate the direction of movement. | [48,70] |
| İki adet Paralel Frame |  A diagram showing two parallel rectangular frames. A collector rod is positioned above the frames, and a wavy line representing a collector is shown above the rod. | [71] |

Tablo 6.1: Elektro Üretim Yönteminde Kullanılan Çeşitli Toplayıcı Tipleri ve Referansları (Devamı)

| | | |
|--------------------|--|----------|
| Rotor |  | [72] |
| İnce İletken Çubuk |  | [29,110] |

Sonuç olarak elektro üretim düzeneğinde birçok farklı modifikasyonlar olabilmektedir. Bu düzeneklerden elde edilen nanoliflerin özellikleri birbirinden farklıdır. İstenilen özellikte nanolif üretmek için farklı düzenek türleri kullanılmaktadır. Bu modifikasyonların yanı sıra elektro üretim işlemi çevresel faktörlerin etkilerini en aza indirmek için vakum altında da yapılmaktadır. Chun [22] eriyikten elektro üretim işlemini hem vakum altında hem de hava ortamında yaparak sonuçları karşılaştırmış ve vakum altında yapılan işlemlerde uygulanan gerilimle ortaya çıkan elektrik alan gücünün daha efektif olduğunu ifade etmiştir. Fakat toplayıcıda toplanan liflerin tam olarak kurumadığını gözlemlemiştir.

7. ELEKTRO-ÜRETİM İŞLEMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER

Mevcut bilgilerden faydalanarak gerek elektro üretim gerekse de elektrospray olsun, son ürünün morfolojisi ve yapısı elektrostatik kuvvetlerin ve çözelti parametrelerinin sinerjik etkisinden etkilenmektedir. Elektro üretim yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir. Bu değişkenler iki kısma ayrılabilir[5, 34];

1. Çözeltiden nanolif üretimi sırasında etki eden parametreler,
2. Eriyikten nanolif üretimi sırasında etki eden parametreler.

Bu iki kısımda çoğu parametre aynı olmasına karşın eriyikten nanolif üretimi sırasında sıcaklık çok önemli bir değişken olarak yerini almaktadır.

Bu parametreleri de üç alt başlık altında incelenebilir;

1. Çözelti veya eriyik değişkenleri [34,111,112],
 - a. Moleküler ağırlık,
 - b. Moleküler ağırlık dağılımı,
 - c. Polimerin yapısı (lineer, dallı, ağ),
 - d. Çözelti özellikleri,
 - i. Viskozite,
 - ii. İletkenlik,
 - iii. Yüzey gerilimi,
 - iv. Elastiklik,
 - v. pH.
2. İşlem değişkenleri,
 - a. Kılcal boru ucundaki elektrik potansiyeli (uygulanan voltaj),
 - b. Kılcal boru içindeki hidrostatik basınç,
 - c. Akış hızı,
 - d. Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe,
 - e. Toplama plakasının hareketi.

3. Çevresel değişkenler

- a. Sıcaklık,
 - i. Eriyik sıcaklığı,
 - ii. Çözelti sıcaklığı,
 - iii. Çevre sıcaklığı,
- b. Bağlı nem,
- c. Hava akış hızı,
- d. Vakum,

Elektro üretim üzerinde son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu prosesin esasının anlaşılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Nanolif morfolojisinin, yapısının ve yüzey fonksiyonlarının kontrolünün kazanılması gerekir. Çeşitli polimer ve biyopolimerler için elektro üretim koşullarının belirlenme çalışmaları yapılmaktadır. Örneğin polimer çözeltisi polimer karışımlarına neden olacak kadar yüksek konsantrasyona sahip olmalıdır. Ancak, çok yüksek viskozite elektrik alanından kaynaklanan polimer hareketini önler. Çözeltinin yüzey gerilimi yeterince düşük olmalı, yük yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır.

Şırınganın kılcal ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılmasıyla morfolojik değişimler yapılabilir. Mesafeyi arttırarak veya elektrik alan gücü azaltılarak damla yoğunluğu azaltılır. Yüklü alanlar periyodik yollarla morfolojiyi etkileyebilir, yüzey şekillerinde değişikliğe sebep olabilir [34].

Elektro üretim de üretilen ideal nanolifleri üretmek için üç önemli işlem gerçekleştirilmelidir;

- Birbirine uygun ve kontrol edilebilir lif çapları,
- Lif yüzeyinde oluşacak hatasız yapı ya da kontrol edilebilir hata,
- Monofilament biçiminde nanolif toplanabilmeli,

Fakat araştırmacıların çalışmaları göstermiştir ki, bu üç hedefin başarıya ulaşması zordur [34]. Elektro üretim işleminde en önemli konu lifin çapının gerçekten nanometre seviyelerinde olmasıdır.

Fridrikh ve arkadaşları üretim sırasında lif çapının kontrol edilebileceğini göstermişlerdir [75]. Onlar lif çapı ile hacimsel yük yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için akışkan jetin elektrik alan içinde olduğu zamanki

modellemesini yaparak sunmuşlardır. Bunu yapmak için, elektrostatik alanının özelliklerini değiştirmişlerdir. Bunlar; malzeme iletkenliği (K), dielektrik geçirgenliği (ϵ), dinamik viskozite (μ), yüzey gerilimi (γ), yoğunluk, işlem karakteristiklikleri (debi (Q), uygulanan elektrik alan (E), ve elektrik akımı). Denklem 7.1 sonucunu ortaya koymuştur;

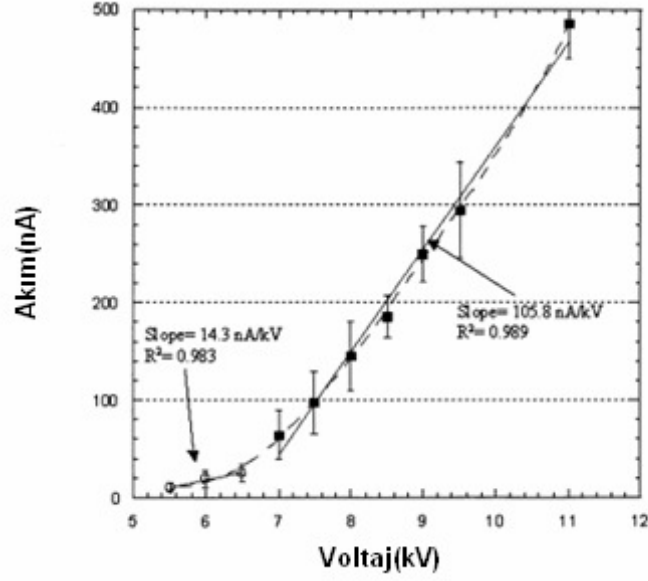
$$h_t = \left(\gamma \epsilon \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi(2 \ln \chi - 3)} \right)^{1/3} \quad (7.1)$$

Burada; h_t son çap, Q akış oranı, I elektrik akımı, ϵ dielektrik geçirgenlik, γ yüzey gerilim ve χ karasızlığın boyutsuz dalga boyu. Aynı grup akışkan parametrelerinin hepsinin bir fonksiyonu olarak teğetsel elektrik alan içindeki yüklü akışkan jetinin ilişkisini açıklamak için kararlılık teorisi üzerine de çalışma yapmışlardır.

Çözelti viskozitesinin, başlangıç damlacık şeklinin ve jet yörüngesini etkilediği tespit edilmiştir. Artan çözelti konsantrasyonunun daha büyük çapta lif üretimini sağladığı bulunmuştur. Baumgarten ise splaying olayının varlığı ile atmosfer şartlarını tanımlamıştır [5].

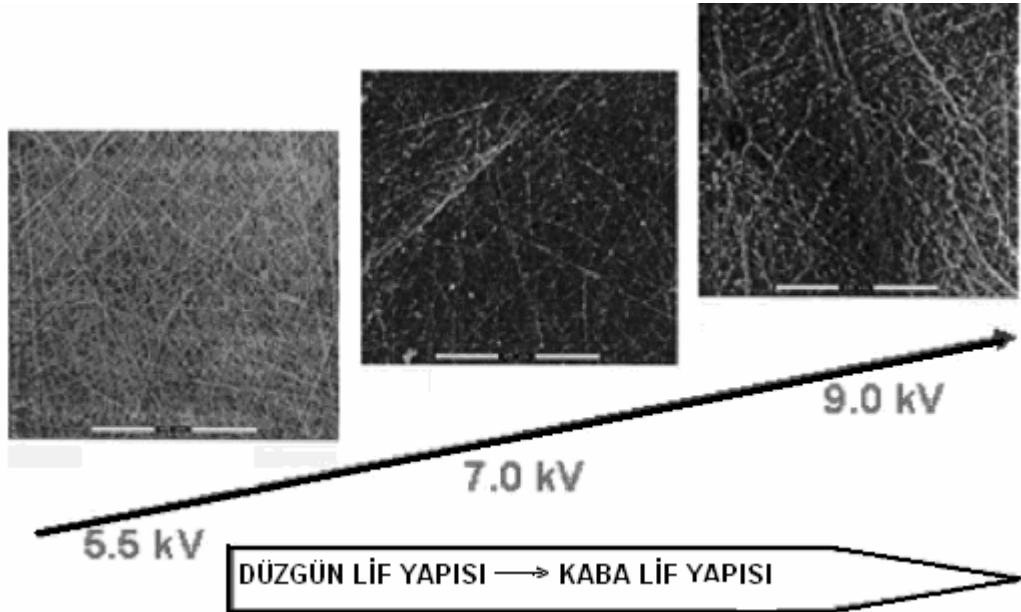
Deitzel [5] ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmadaki amacı voltaj değişiminin ve çözelti konsantrasyonunun lif yapısı ve morfolojisi üzerine etkisine sistematik olarak incelemektir. Bu işlemleri yaparken diğer proses parametrelerini ve çözelti parametrelerini sabit değerlerde tutarak deney çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.

Diğer değişkenler sabit tutulduğunda (iletkenlik, dielektrik sabiti, çözeltinin kılcal uca beslenme miktarı), PEO-su çözeltisi için işlem akımının artan voltaj ile beraber arttığı gözlemlenmiştir (Bakınız Şekil 7.1).



Şekil 7.1: Elektro Üretim İşleminde Voltaj-Akım İlişkisi

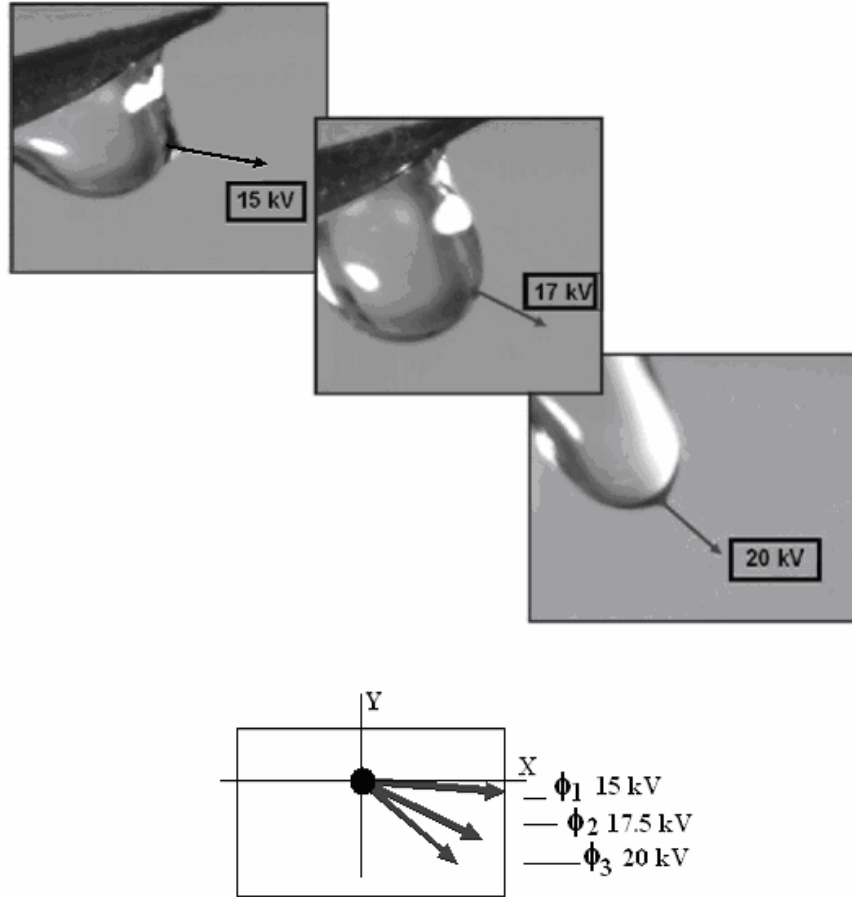
Voltajın artmasıyla lif çapı belli bir noktaya kadar azalırken, o noktadan sonra voltajın artması daha fazla polimer beslenmesine neden olur. Taylor konisi iğnenin ucunda olma eğilimi gösterirken, artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektro üretimde hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar [5,27,35,109,113]. Boncuk oluşumu ileride daha detaylı bir şekilde ele alınacaktır. Şekil 7.2 uygulanan gerilimin artmasıyla lif morfolojisinin nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 7.2: Voltaj-Lif Morfoloji İlişkisi

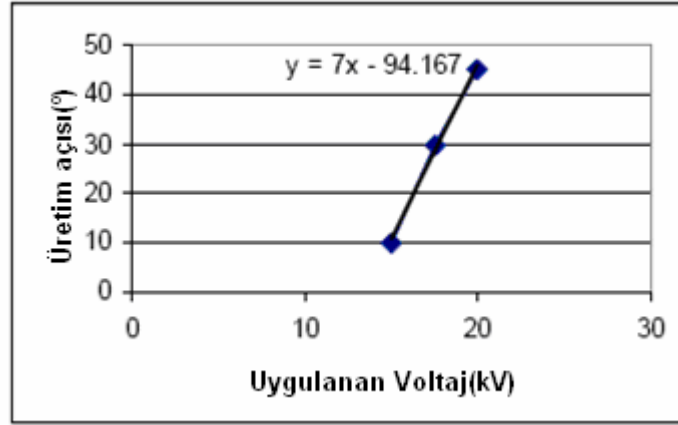
Chun [22-27] farklı polimerler kullanarak uygulanan gerilimin lif çapına olan etkisini incelemiştir. PET lifinin çapına uygulanan gerilimin etkisi diğer durumların sabit olup gerilimin artırılması ile gözlemlenmiştir. Bunun için sırasıyla uygulanan gerilim 0,75 kV/cm ve 0,92 kV/cm'dir. 0,92 kV/cm olan gerilimde lif çaplarının 0,75 kV/cm'ye göre daha ince olduğu gözlemlenmiştir. Bu teknikte elektriksel itici kuvvetlerin elektrik alanı ve uygulanan gerilimle orantılı olduğu görülmüştür. Bu işlem konvansiyonel üretim işlemindeki sarıncı silindirlerin hızların artmasıyla filamentlerin daha ince olmasına benzemektedir [22, 27].

Aşçıoğlu'nun [114] çalışmasında voltaj etkisi ile lif üretim açısı hesaplanmış ve fotoğraflanmıştır. 15 kV uygulanan voltaj değeri için üretim açısı -7° ve -10° ve 17,5 kV değeri için yaklaşık -30° ve 20 kV için açısı 45° bulunmuştur (Bakınız Şekil 7.3).



Şekil 7.3: Voltaj İle Üretim Açısı Arasındaki İlişki

Aşçıoğlu yaptığı deneylerin sonucunda üretim açısının uygulanan voltaj tarafından etkilendiğini ve şu sonuca ulaşmıştır. (Şekil 7.4)



Şekil 7.4: Uygulanan Voltajın Üretim Açısına Etkisi

Bu gözlemler sonucunda, denklem (7.2) aşağıdaki hali almıştır; Grafikten voltaj ile üretim arasındaki empirik ilişki şöyle elde edilir;

$$Y=7x-94.167 \quad (7.2)$$

Burada; x uygulanan voltaj, Y ise üretim açısı(°)

Sonuç olarak elektro üretim işleminde uygulana gerilimin lif çapı ve morfolojisine büyük etkileri mevcuttur. Çözelti veya eriyiğin jet halinde Taylor konisinden fışkırması için kritik bir gerilim değerine ihtiyaç duyar. Yapılan çoğu çalışmada incelen voltajın etkisi tek bir parametre olarak incelenememiş ve varsayımlar yapılmıştır.

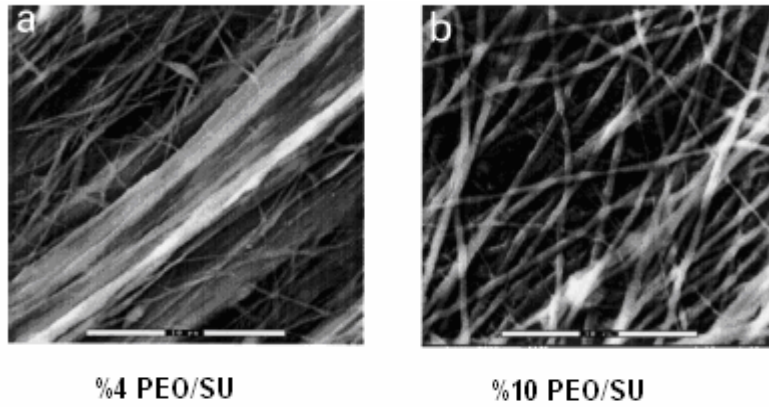
Lif morfolojisine etki eden diğer önemli parametre ise çözeltinin konsantrasyonu ya da eriyiğin viskozitesidir. Lif oluşumu için konsantrasyon değerinin veya viskozitenin belli değerleri aşması gerekmektedir. Aksi takdirde lif oluşumu yerine damla oluşumu meydana gelecektir. Aynı zamanda çözeltinin konsantrasyonu değişen viskozite ve yüzey gerilimlerinden dolayı elektro üretim yöntemi ile oluşturulmuş lifler için sınır oluşturmaktadır [31]. Düşük konsantrasyon yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluştururken, yüksek konsantrasyonlar ise yüksek viskoziteden dolayı lif oluşumunu engeller [22].

Elektrospray çalışmasında görüldüğü gibi, konsantrasyondaki değişimin lifin son boyutu ve dağılımına etkisi büyüktür. Çözelti yüzey gerilimi ve viskozite de sürekli liflerin üretilebileceği konsantrasyon aralığına etki eder ve ($\eta < 1$ poise) gibi düşük viskozitelere, yüzey geriliminin lif morfolojisi üzerine etkisi büyüktür. Belli bir konsantrasyon değerinin altında ise lif yerine damlacık yapısı oluşur. Yüksek

konsantrasyonlarda ($\eta < 20$ poise), işlem yüksek viskoziteye sahip çözeltilerin kohesiv doğaları ve polimer çözeltinin iğnenin ucuna transferinin güç oluşu nedeniyle bu deneylerde kullanılmazlar [5].

Deitzel'in çalışmasında 400000 molekül ağırlıklı PEO'nun %4-10'luk sulu çözeltilerinden lif elde edilmiştir. Bu çözeltiler 1-20 poise aralığında viskoziteye, 55-35 dyne/cm aralığında yüzey gerilimine sahiptir. %4'lük konsantrasyonların altında, elektro üretim işlemi lif ve damlacık karışımı bir yapı üretir. %10'un üzerindeki konsantrasyonlardaki çözeltilerin ise yüksek viskozitelerinden dolayı nanolif üretimi için uygun olmadıkları ileri sürülmektedir. Viskozitesi yüksek çözeltileri şırınga ucuna beslemek oldukça zordur. %15'lik ya da daha yüksek konsantrasyondaki çözeltilerde damlacık kılcalın ucunda çapı 0.5 mm olan kalın bir yapıya dönüşüp titreşim hareketi yaptı. Sonunda yerçekimi nedeniyle kılcaldan kopup zemin üzerine iner. Bu nedenle, devamlı bir jet eldesi oldukça zordur. Eğer diğer tüm değişkenler sabit tutulursa, lif üretilen konsantrasyon aralığı kullanılan polimer/çözücü sistemi, viskozite ve yüzey gerilimi kuvvetlerine bağlı olarak işlemin üst ve alt sınırını belirleyecektir [5].

Eğer lif üretim aralığında olsa bile, çözelti konsantrasyonunun değişmesi üretilen liflerin morfolojisini belirler. %4'lük ve %10'luk PEO'dan elde edilen liflere ait elektron mikrografları Şekil 7.5'de verilmiştir.



Şekil 7.5: Elektro Üretim Yöntemi İle Elde Edilen Liflerin SEM Görüntüleri; a) %4'lük PEO-su b) %10 'luk PEO-su

Bu resimler, alt ve üst sınırlarda gerçekleşen işlemlerden elde edilen liflerin morfolojisini göstermektedir. Düşük konsantrasyonlarda işlem aralığının sonunda, oluşan liflerin düzensiz yapılı oldukları ve lif boyunca çaplarının değiştiği tespit edilmiştir. Çok sayıda düzensizlik ve boncuğa rastlanır. Yüksek konsantrasyonda

işlem aralığının sonunda, lifler düzenli ve silindirik bir morfolojiye sahip ve ortalama olarak daha geniş ve daha uniform bir çapa sahip olurlar. %4'lük PEO çözeltisinden elde edilen nanolif tabakasında boncukların oluşması bu liflerin toplayıcıda toplandığında ıslak olduğunu göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, lifler düz silindirik ve göreceli olarak daha az boncuk barındıran bir morfolojiye sahiptir. Aynı zamanda, Toplayıcıya kuru bir şekilde gelir. Morfolojide görünen değişiklik belki düşük yüzey geriliminin ve yüksek konsantrasyonundaki çözücü içeriğinin bir göstergesi olabilir.

Konsantrasyonun lif çapı üzerindeki etkisi konsantrasyonun artmasıyla lif çapının da artacağı yöndedir. Konsantrasyonun lif oluşumu sırasında oluşan hatalarda da büyük etkisi vardır.

Bu hatalara boncuksu yapı veya tespih tanesi (bead) denmektedir. Bu konuyla ilgili çalışmaları Reneker ve grubu, Lee ve grubu ve Zuo ve grubu yürütmektedirler [25, 109, 115].

Bu hataların oluşmasında en önemli işlem faktörleri şöyle sıralanabilir;

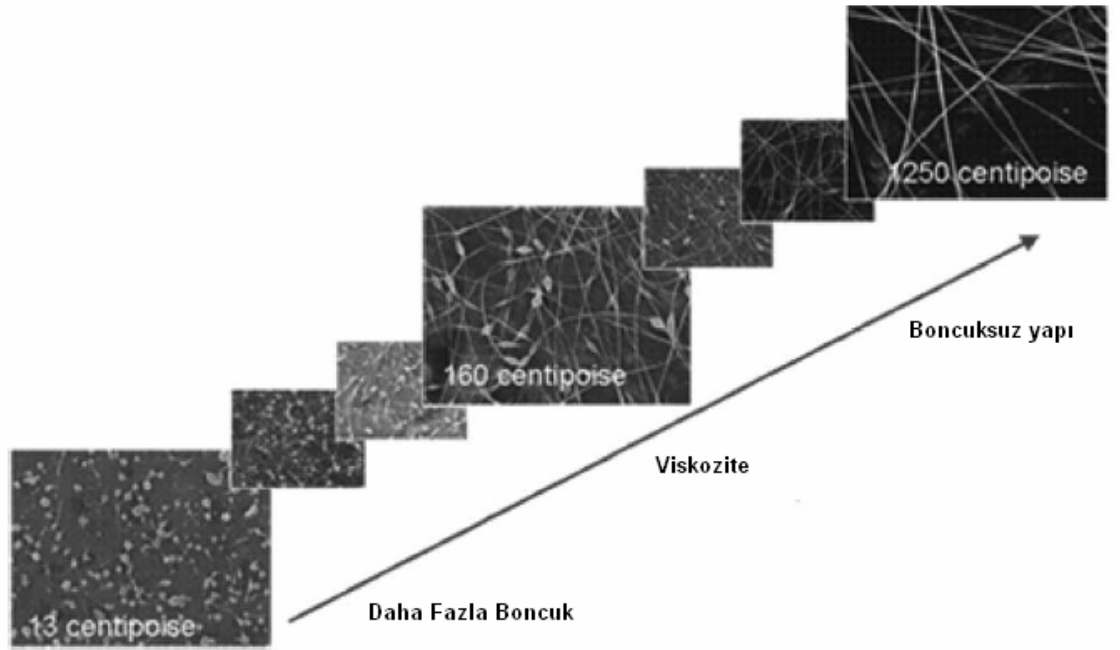
- Viskozite yüksek olursa boncuk oluşumu engellenebilir,
- Net yük yoğunluğu boncuk oluşumunu önlerken aynı zamanda daha ince lif oluşumuna da yardım eder,
- Yüzey gerilimi boncuk oluşumunu iten bir faktördür, fakat düşük bir yüzey gerilimi boncuk oluşumunu engelleyebilir.

Polimer konsantrasyonu değişimi çözelti viskozitesini değiştirir. Yüzey gerilimi ise polimer ve çözücüye bağlıdır. Net yük yoğunluğu da uygulanan elektrik alana ve kısmen de çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Mesela çözeltiye tuz (NaCl) eklenmesi net yük yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir. Birim hacimdeki yük miktarının (C/l) kullanılması net yük yoğunluğunun jet boyunca düzgün bir şekilde dağıldığını göstermez. Jetin şeklinin çok çabuk değişiyorsa net yükün yüzeye yakın yerlerde olduğu söylenir.

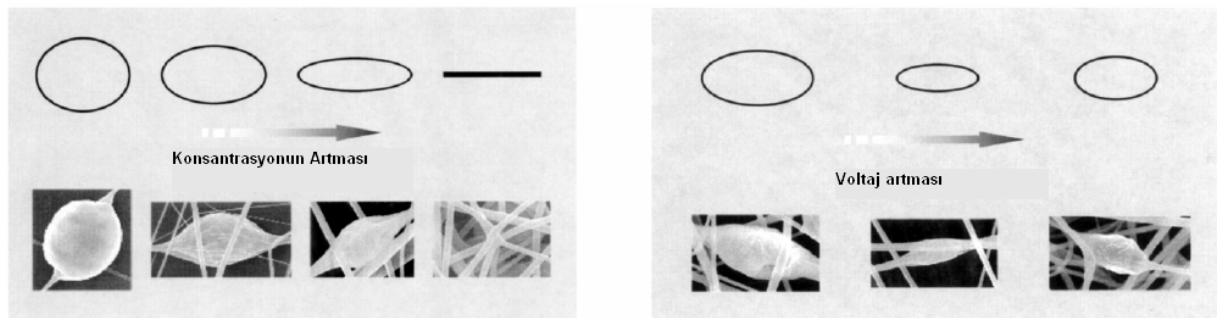
- Çözeltinin viskozitesi arttıkça boncuk büyür, boncuklar arasındaki mesafe artar, lif çapı artar ve boncuğun şekli küresel halden iğimsi hale gelir.
- Net yük yoğunluğu arttıkça boncuk küçülür ve iğimsi halini alır aynı zamanda lif çapı da azalır.

- Yüzey geriliminin düşürülmesi boncukları neredeyse görünmez yapar. Jet tarafından taşınan yükün nötralizasyonu boncuk oluşumunu teşvik eder çünkü lifteki gerilim net yük itmesine ve elektrik alan ile net yükün etkileşmesine dayanır.
- Çözeltiye etanol katılmasıyla viskozite artırılır ve yüzey gerilimi azalır. Bu etki de daha düzgün fakat daha kalın filament oluşumuna izin verir. Çapın artmasında net yük yoğunluğunun azalması bu da yük itme kuvvetinin azalmasına sebep olur. Etanol eklenmesiyle çözücü daha kolay buharlaşmakta, viskozite artmakta ve boncuk oluşum hızı azalmaktadır.

Lee'nin [109] çalışmasında polistren polimeri kullanılarak farklı türden çözücülerin boncuk oluşumuna etkisi incelenmiştir. Şekil 7.6.'da viskozite ile boncuk oluşumu arasındaki ilişki gösterilmiştir. Ayrıca boncukların şekilleri de konsantrasyon ve voltaja bağlı olarak değişim göstermektedir. (Şekil 7.7)



Şekil 7.6: Viskozite-Boncuklu Yapı İlişkisi



Şekil 7.7: Konsantrasyon ve Voltaj Etkisinde Boncuk Şekilleri

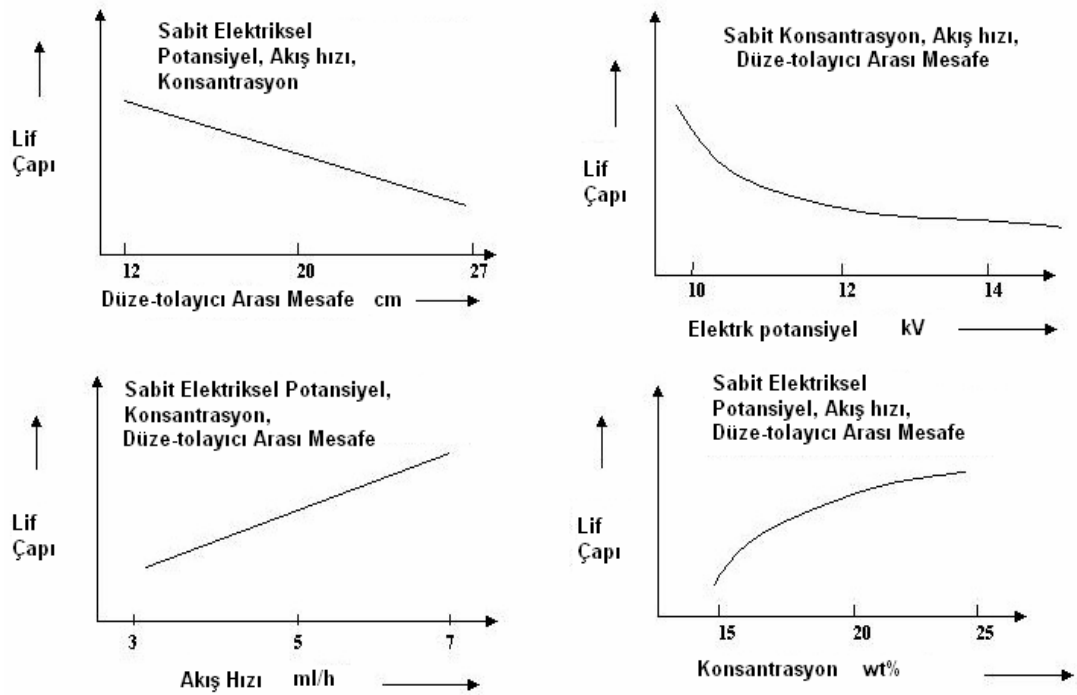
Yukarıda bahsi geçen önemli iki parametre dışındaki parametreler bu parametrelerle ilişkili olup onlardaki bir değişim dolaylı yollarla bu iki parametreyi değiştirecektir. Aşağıda diğer parametreler kısa olarak ele alınacaktır.

Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe lif morfolojisini etkileyen bir diğer önemli değişkendir. Bu mesafede lif oluşumu meydana gelir, çözücü uzaklaşır ve lif katılaşır, toplayıcıya lif depolanma zamanı bu arada gerçekleşir. Bu mesafenin artması jetin izleyeceği mesafe artacağından lifin inceliği artar ve lifler kuru bir şekilde toplanır.

Eğer mesafe düşük olursa konsantrasyon parametresi ihmal edilerek lifler ıslak olarak toplanacağına boncuklu yapılar meydana gelir. Aynı zamanda düşük mesafede Buckho'nun çalışmasında yuvarlak kesitten yassı kesite dönüşüm de gözlenmiştir [31].

Polimer akış hızı, jetin hızını ve malzeme transfer hızını etkileyen önemli bir parametredir. Akış hızındaki artış lif çapının kalın olmasını ve gözenek çapını büyük olmasına neden olur. Çünkü uygulanan gerilimin sabit kalmasında dolayı malzemeyi incelemek yeterli elektriksel kuvvetler azalmış olacaktır [34, 54].

Yukarıda ele alınan dört parametre nanolifin çapı üzerine etki etmektedir. Bu nedenle Şekil 7.8'de lifin çapına etki eden parametrelerin grafikleri verilmiştir [111].



Şekil 7.8: Lif Çapına Etki Eden Proses Parametreleri

Ele alınan parametrelerden ayrı olarak bazı parametrelerde araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Öncelikle çözeltilerin iletkenliğini ele alınacaktır.

Çözelti iletkenliği fazla olan polimerlerde iyonların fazla olmasından dolayı yük taşıma kapasitesi artar ve bu da uygulanan elektrik alan ile daha fazla gerilime sebep olur. Baumgarten jet çapının çözeltinin iletkenliğinin küp kökünün tersiyle orantılı olduğunu göstermiştir [31]. Zong ve arkadaşları [108] ise çözeltilere tuz ekleyerek çözeltinin iletkenliğini arttırmış ve jetin taşıyabileceği maksimum yükü taşımasını sağlamıştır. Polimer çözeltilisine NaCl gibi tuz katarak boncuksuz çapları 200 nm ile 1000 nm arasında değişen lifler elde etmişlerdir.

Çözücünün buharlaşma kabiliyeti de elektro üretim işleminde jetin katılaşmasında önemli bir faktördür. Diğer bir konu olarak çözeltilerdeki çözücünün çok kısa bir süre içinde nasıl bu kadar hızlı bir şekilde uzaklaştığı ve hedefe varan polimerin kupkuru lifler bıraktığı konusudur.

Bu konuda da iki farklı görüş vardır;

1. İlk görüşte polimer çözeltisi içindeki polimer çözücü elektriksel itme kuvvetlerinden dolayı uzaklaşması ki çözücülerin buharlaşması hızlandırdığı ifade edilmektedir. Fakat çözeltinin veya çözücünün pH değerinde hesaplanan moleköl sayısındaki azlıktan dolayı bu işlemin böyle izah edilmesinde yanlışlıklar doğuracağı ifade edilebilir. şöyle ki çözücü olarak kullanılan suyun pH değeri 7'dir. Hesaplamaların ardından 10^{-7} kadar molekölün yüklenebileceği ifade edilerek itme kuvvetlerinin az olduğu vurgulanmaktadır.
2. İkinci görüş ise, Thomson-Kelvin Kanunu olarak bilinen kimyasal potansiyel etkisidir.

$$\Delta U = 2\sigma/rc \quad (7.3)$$

Burada; ΔU : kimyasal potansiyel, σ : yüzey gerilimi, r : jetin yarıçapıdır.

Yarıçapın azalmasıyla ve yüzeye gerilim etkisiyle de kimyasal potansiyelin arttığı ve böylece çözücünün buharlaştığı iddia edilmektedir [125].

Lee ve arkadaşları çözücü oranının PVC polimerinden üretilen lif çapına etkilerini incelemiştir. Ortalama lif çaplarının THF/DMF içindeki DMF oranı arttığında azaldığı ifade edilmektedir [31].

Chun ve Reneker'in yaptığı eriyikten elektro üretim işleminde eriyik polimer önce hava ortamında üretilirken daha sonra bir vakum sistemi geliştirilerek vakum ortamında işlemler yapılmıştır. Vakum altında yapılan üretimde lif çapına etki tam olarak gözlenmezken liflerin toplayıcıya ulaştığında yeterli kurumanın sağlanamadığı gözlenmektedir. Vakum ortamında yapılan elektro üretim işleminde uygulanan gerilim verimli bir şekilde kullanıldığı ve aynı çapı üretmek için daha az bir gerilim gerektiği ortaya çıkmaktadır. Yine aynı çalışmada eriyik sıcaklığı önemli bir parametre haline gelmekte ve sıcaklık arttıkça viskozitedeki azalmadan dolayı hem daha az gerilim uygulanma ihtiyacı ortaya çıkmakta ve aynı zamanda lif çapları azalmaktadır. Vakumlu sistemde çevre etkileri en aza indirgenmektedir [22].

Bir başka farklı uygulama ise uygulanan gerilimin genelde elektro üretimde DC (doğru akım) yüksek güç kaynakları kullanılmakta iken bu çalışmada AC (alternatif akım) güç kaynakları kullanılmaktadır. Karboksimetilselüloz (CMC) kullanılarak yapılan kaplama işleminde hem DC hem de AC potansiyeli kullanılmaktadır. Fakat AC kullanıldığı zaman yalıtılmış alt tabakaya kaplama daha verimli olmaktadır buradaki neden ise yüzey yüklerinin toplamının azaltılması olduğu söylenebilir. Ayrıca AC kullanılarak yapılan elektro üretim de whipping kararsızlığının ortadan kaldırılabılır veya etkisi azaltılabilir. AC kullanıldığı zaman net yük yoğunluğu azalmakta ve bu da elektrostatik kuvvetlerin kararsızlığının azaltmaktadır. Ayrıca toplanan liflerin oryantasyonu daha iyi olmasına rağmen çözücü fazlası olmaktadır. Her iki sistemde de lif çapı inceliği polimer konsantrasyonu ile yakından alakalıdır [116].

Elektro üretim işleminde çözelti kullanıldığı zaman çözeltinin bir pH değeri vardır ki bu da işlemin parametreleri içerisinde yer almaktadır. PVA polimerinden üretilen elektro üretim yöntemi ile üretilmiş nanoliflerin pH etkisi altında çaplarını ve morfolojileri incelenmiştir. Burada %7'lik PVA çözeltisi kullanılırken pH değerleri ise 2.0 dan 12.9 aralığındadır. pH değeri 7.2 iken ortalama lif çapları 290 nm'dir. Elektro üretim ile üretilen PVA nanoliflerin artan pH değerlerinde yani bazik durumda daha düz ve ince olduğu fakat çözeltinin sürekliliğini kaybettiği ve liflerde boncuklu yapıların meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ise asidik durumlarda PVA'nın proton fazlalığından kaynaklandığıdır [100].

Bunlara ek olarak ortamın bağıl nemi de elektro üretim işlemini etkileyen bir başka parametredir. Bu çalışmada polistiren nanoliflerin %10'dan %70'e kadar değişen

aralıklarda bağıl nem değerlerinde lif çapına etkisi incelenmiştir. Sonuçta bağıl nem arttıkça lif çapının da arttığı deneylerden gözlenmiştir ve Tablo 7.1’de bu açıkça görülmektedir.

Tablo 7.1: Bağıl Nemin Lif Çapına Etkisi

| Bağıl Nem (%) | Ortalama Çap (nm) |
|---------------|-------------------|
| 10 | 130 |
| 30 | 240 |
| 50 | 290 |
| 70 | 380 |

Bağıl nem arttıkça lif çapının da artmasının sebebi olarak, polimer çözeltisinin yüzeyinde oluşan elektrostatik yüklenmeye olduğu vurgulanmıştır. Bir başka ifadeyle lifin incilmesi için gerekli olan elektrik alan gücünün bağıl nem dolayısıyla azaldığı veya tam olarak yüzeye etki edememesidir [117].

Sonuç olarak, elektro üretim işleminde süreci etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler içerisinde en önemli iki parametre konsantrasyon ve uygulanan gerilimdir. Diğer parametreler dolaylı yollarla bu iki parametreye etki etmektedirler.

8. NANOLİFLERİN MUHTEMEL KULLANIM ALANLARI

8.1 Giriş

Nano yapılar, nanokapsüller, nanotüpler ve nanolifler olmak üzere üç gruba ayrılır [3].

Nanokapsüller, milimetrenin binde biri büyüklüğünde ince, içi boş kapsüllerdir. Bu kapsüller içerisinde ilaç veya kozmetik ürünleri hapsedebilir ve kumaş içerisine bu kapsüllerin yerleştirilmesiyle giyim sırasında giyene ilacın veya kozmetik ürünün uygulaması söz konusu olabilir [3].

Nanotüpler, birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardır. Karbon, elmas ve grafit gibi kristalin, siyah karbon ve pirokarbon gibi amorf formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptirler. Karbon nanotüpleri grafit yapılı bir silindirdir. Bunun ötesinde karbon nanotüpleri iyi mekanik özelliklere sahiptir, çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafiftir. Bu yüzden geleceğin yüksek performanslı liflerini oluşturabilirler [3].

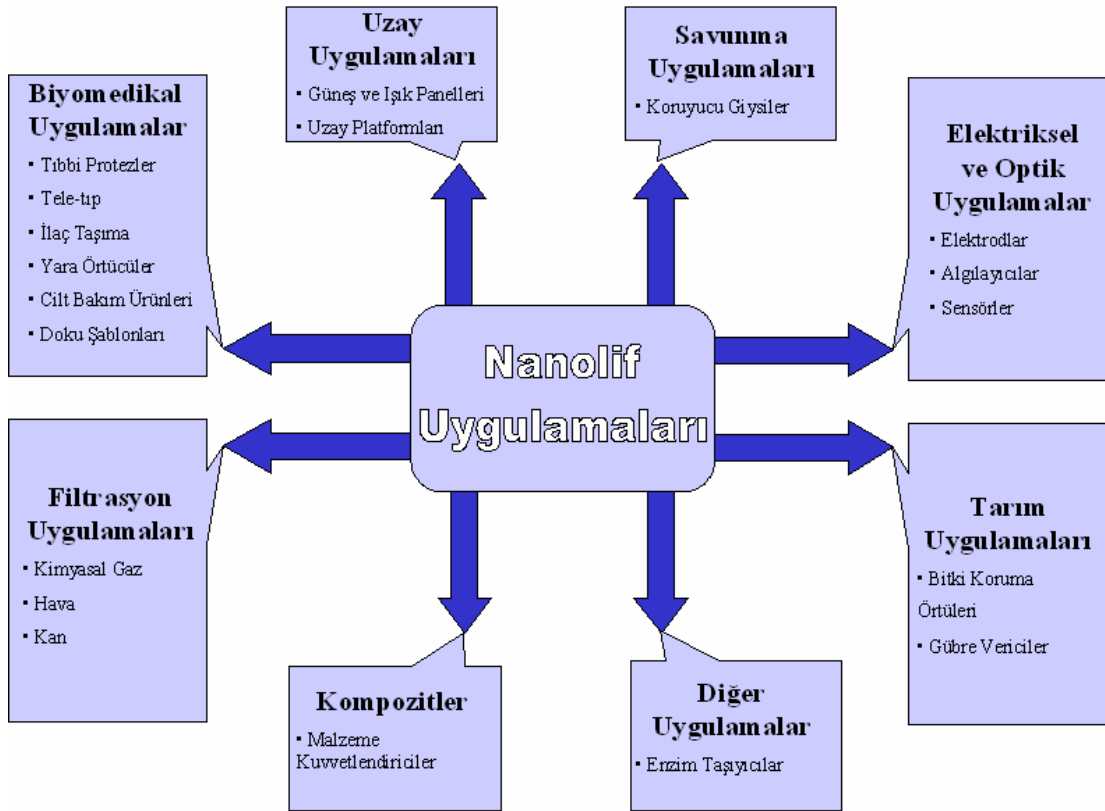
Nanolifler ise bir mikrondan daha küçük çapa sahip lifler olarak adlandırılırlar [3]. Basit donanımlar ile imalat yapılabilmesi ve üretimleri için az enerji gerektirmesi nanolifleri cazip hale getirmektedir.

Nanoliflerin üretimi için en uygun yöntemin elektro üretim yöntemi olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu yöntem ile oluşturulabilecek materyallerde kullanılan polimer çeşidinin çok fazla oluşu, çok çeşitli malzeme üretimine olanak sağlar. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanoliflerin kullanım alanı da oldukça geniş olacaktır. Elektro üretim işlemi ile üretilen nanoliflerin uygulama alanları Şekil 8.1'de özet olarak verilmiştir.

Bunun yanında nanoliflerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, yumuşak tutumu, iyi mukavemet/birim ağırlık özelliği ve mikroorganizmalara ve ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi özellikleri,

nanoliflerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleridir. Bu avantajlar, nanoliflerin birçok endüstri alanına rahatlıkla girmesine ve kendisine potansiyel kullanım alanı sağlamasına izin vermektedir.

Nanoliflerin endüstriyel üretimi üzerine çalışmaların ve buna verilen önemin artmasının yanında, daha önemli bir nokta kullanım alanlarının araştırılıp tespit edilmesidir.



Şekil 8.1: Nanolif Uygulama Alanları

Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler Tablo 8.1'de sıralanmıştır [118]. Tekstil ve nanoteknoloji alanlarında yaşanan gelişmelere paralel olarak günümüzdeki giysiler yeni fonksiyonlar kazanmıştır. Bu fonksiyonların içinde hem nanolif kullanılarak kazandırılan özellikler hem de diğer nano uygulamalarla kazandırılan özellikler birlikte tartışılmaktadır[4].

Tablo 8.1: Tekstil Giysilerinde Nanoteknoloji Kullanılarak Kazandırılan Önemli Özellikler

| | |
|------------------------------------|--|
| Giysi kullanım konforu; | Antimikrobiyal, Koku gidericilik, Vücut klimasını düzenleme, Kolay temizlenme (kir tutmazlık). |
| Vücut sağlığını koruma | Antistatik giysiler, UV ışınlarından koruma, Parfümlü giysiler, Tıbbi koruyucu giysiler, Manyetik alanlara karşı koruma, |
| İletişim ve bilgi teknolojileri; | Giyilebilir elektronik, GPS sistemleri, Fotovoltaik giysiler, |
| Güvenlik ve dış etkilerden koruma; | Kendinden ışıklı giysiler, Bebek elbiseleri, |

8.2 Nanoliflerin Kompozit Uygulamaları

Nanolif teknolojisinin oldukça küçük ve hafif ürünler oluşturabilmesi, kompozit endüstrisinde yaygın kullanımına olanak sağlamaktadır [119]. Özellikle kevlar, karbon, cam gibi mühendislik lifleri kompozitlerde güçlendirme olarak kullanılırlar [76]. Bu güçlendirmelerle kompozitler;

- Yüksek elastiklik modülü, ve
- Mukavemet/ağırlık oranı gibi önemli özellikler kazanırlar.

Nanolifler bazı malzemelerin mikro liflerinden daha iyi mekanik özellikler gösterir ve bu da kompozitlerde süper yapısal özellikleri artırır. Bunun yanında nanolifle güçlendirilmiş kompozitler geleneksel mikrolifli kompozitelerde görülmeyen artı bazı niteliklere sahiptir. Mesela matris ile lif arasındaki yansıma indekslerinde bir fark var ise, oluşan kompozitte ışık dağılması yüzünden saydam olmayan bir yapı olur. Fakat bu sınırlamadan görünen ışığın dalga boyundan daha küçük çaplı lifler kullanılarak kaçınılabılır [34].

Şu anda çalışılan nanolifli kompozitlerin önemli bir kısmı karbon nanolifler veya güçlendirilmiş nanotüplerdir. Bu nanolifler veya nanotüpler elektro üretim

kullanılarak yapılmazlar. Bu konu ile ilgili çalışmalar pek çok gözden geçirme makalesinde özetlenmiştir [34]. Ancak, elektro üretim yöntemiyle yapılan polimer nanolifler kompozit malzeme uygulamalarında birkaç araştırmacı dışında kullanılmamıştır.

Kim ve Reneker [34,45] PBI (polybenzimidazole) elektrospun nanoliflerini epoksi ve kauçuk matrislerde güçlendirme amaçlı araştırmalar yapmışlardır. PBI polimeri nonwoven kumaş olarak elektro üretilmiş ve sıvı sülfürik asitle maruz bırakıldıktan ve diğer işlemler uygulanarak kompozit malzeme elde edilmiştir. Örneklerin normal testleri yapıldıktan sonra lif içeriği artırıldıkça epoksi nanokompozitin Young modülüsü ve çatlak direnci marjinal bir şekilde artmaktadır fakat çatlama enerjisi önemli bir şekilde artmaktadır. Fakat kauçuk nanokompozit için, Young modülüs on kat ve yırtılma direnci de iki kat lifle dolmamış kauçuk malzemeye oranla daha fazladır. Bergshoef ve Vancso, poliamid 4.6 nanoliflerini kullanarak epoksi matris ve nonwoven zar içeren bir nanokompozit üretmişlerdir[34]. Elektro üretimden sonra, zarlar etanol ile yıkanır ve oda sıcaklığında atmosferik basınçta kurutulur ve daha sonra seyreltilmiş resin için damlama yoluyla epoksi resin doyurulur. Daha sonra kompozit film oda sıcaklığında muhafaza edilir.

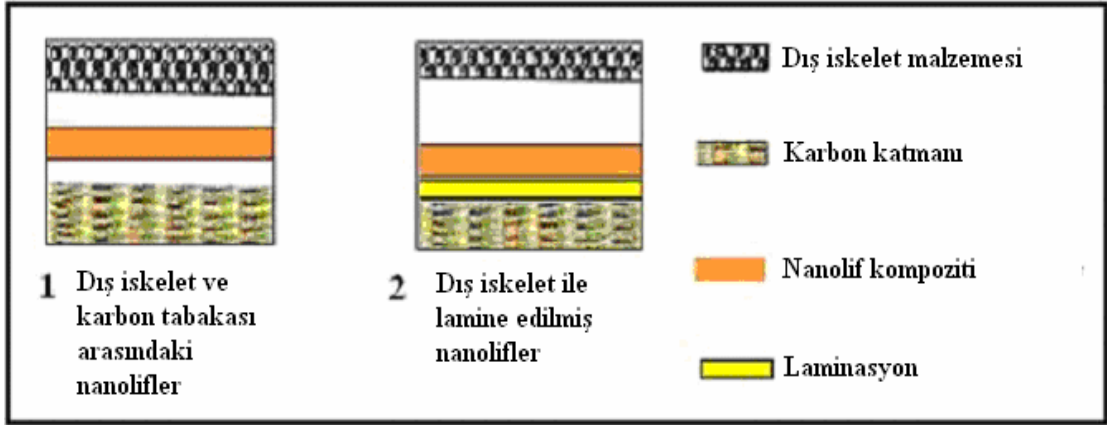
Sertliğin ve mukavemet geliştirmelerinin yanı sıra, araştırmacılar kompozitlerin diğer mekanik özelliklerini modifiye etmek için elektro üretilmiş ultra ince nanolifleri kullanmaya çalışmışlardır. Mesela bu liflerin çok yüksek yüzey hacim oranlarından dolayı bu lifler yüksek performanslı kompozit kaplamasının ara kaplama sertliğini geliştirmek için kullanılır. Dzenis ve Reneker [27,120] tarafından yapılan patent çalışmasında kaplamalar arasına polimer nanolif uygulayarak delaminasyon direncini artırmaktadırlar. Onlar PBI nanoliflerini kaplamalar arasına sererek kat kalınlığını ve ağırlığı artırmadan laminasyon işleminin daha kuvvetli olmasını sağlamışlardır. Nanolif tülbendindeki liflerin inceliği ise yaklaşık 300-500 nm'dir. Şekil 8.2'de nanolif kompoziti kullanılmış bir kumaş tasarımı örneği verilmiştir.

Bir başka örnekte [34], 30-200 nm'lik poliamid 4.6 nanoliflerinden oluşmuş epoksi kompozitlerde karakteristik bir transparanlık göstermişlerdir. Bunun sebebi ise lif çaplarının görülen ışığın dalga boyundan küçük olmasıdır.

Kompozitlerin yanı sıra karbon nanolifleri de uygulama alanları bakımından önemli bir yere sahiptir. Yine karbon nanolifleri de gaz ve sıvılardan küçük parçaları

ayırmak için filtreleme uygulamalarında, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, yarı iletken ve uçak gereçlerinde ısı malzemesi olarak, küçük elektronik eşyalarda, şarj edilebilir pillerde ve süper kapasitörlerde kullanılmaktadır[34].

Polimer nanolif kompozitleri, kimyasal ajanlara, mikro damlalara, biyolojik aerosollere, radyoaktif tozlara ve benzeri maddelere karşı korumayı artırıcı rol oynar [124]. Kompozit yapının sağlamlılığı ve performansı malzemenin yapısına bağlıdır.



Şekil 8.2: Nanolif Katmana Sahip Kompozit Kumaş Tasarımı

8.3 Filtrasyon Uygulamaları

Filtrasyon pazarının 2020'de 700 milyar ABD Dolar'ına çıkması beklenmektedir. Filtrasyon için kullanılan fibrilli materyallerin avantajları yüksek filtrasyon verimlilikleri, düşük hava dirençleridir. Filtrasyon verimliliği lif inceliği ile yakından alakalıdır ve filtre performansını belirleyen en önemli özelliktir [3].

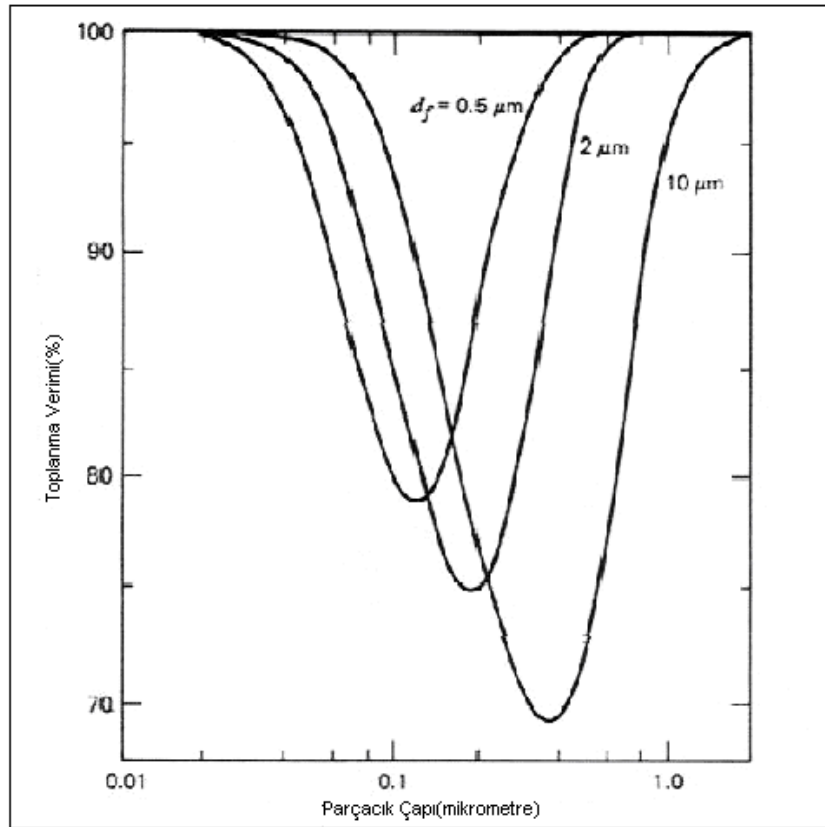
Yüksek yüzey alanı ve düşük ölçekteki gözenekli yapısı sayesinde nanoliflerden oluşturulmuş dokusuz yüzeylerin filtrasyon için kullanılması birçok yenilik ve avantaj sağlamakta olup bu yüzeyler hava, su, kan gibi akışkanlardan, 1 mikrondan küçük parçacıkların filtrelenmesine olanak sağlamaktadır.

İnce partiküller ($<0.3\mu\text{m}$ boyutunda olanlar) nanolif yapılarında kolaylıkla tutulabilirler ve filtrasyon verimliliğini geliştirebilirler [3]. Nanolifler ile elde edilen kumaş yapısı 100 nm'den daha küçük parçacıkları veya damlacıkları sıvıdan veya gazlardan uzaklaştırılabilir. Bu da nanoliflerin filtrasyon amaçlı kullanımını sağlar [4].

Nanolif uygulamaları uzun filtre ömrü ve yüksek tutuş kapasitesi nedeniyle tercih edilmektedir [7]. Azalan lif çapı filtreyi daha dolgun hale getireceğinden akışa karşı

koyan çarpma ataletleri ve engel olma isteği artacak, bu yüzden partiküller daha sık yakalanacaktır.

Endüstride bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık 0,5 μm boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekir. Elektro üretim yöntemi ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifler elde edildiği için bu parçacıkların uzaklaştırılması kolaydır [121]. Şekil 8.3’de toplama verimi (%) ile parçacık çapı arasındaki bağıntı verilmiş olup ince çapa sahip filtre malzemelerinden daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür.



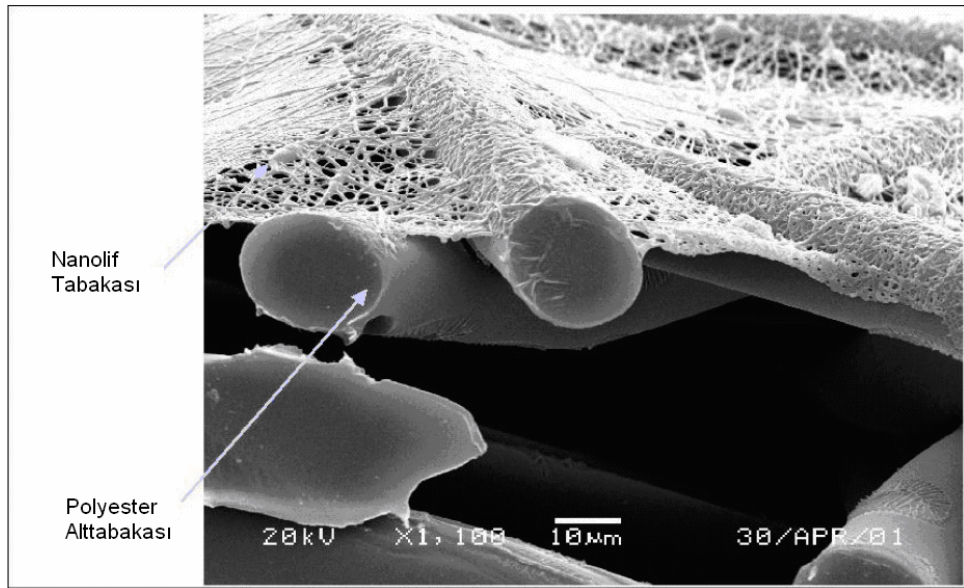
Şekil 8.3: Filtreleme İşleminde Parçacık Çapı ile Toplanma Verimliliği Arasındaki İlişki [121]

Yakın zamandaki bir Amerikan patenti, nanolifli nonwoven bir tabaka ve taşıyıcı malzeme tabakasından oluşan çok tabakalı bir toz filtreleme çantasının icadını duyurmuştur. Yine nanoliflerin kullanıldığı maden araçlarının hava filtrelemesinde kullanılan bir filtre malzeme kabini yapılmıştır [121]. Polimer nanolifleri elektrostatik olarak yüklenebildiği için filtreleme verimini artırmak için basınç farkında bir artma olmadan parçacıklar elektrostatik çekim ile tutulurlar. Bu

bağlamda elektro üretim tekniği tek basamakta hem nanolif üretir hem de liflerin elektrostatik olarak yüklenmesini sağlar [34, 76].

Filtrasyonda geleneksel amaçların dışında nanolif membranlar kullanılarak özellikle özel polimerlerin kullanılmasıyla kimyasal ve biyolojik ajanlara karşıda filtreleme yapılabilir. Şekil 8.4’de bir filtre tülbendi görünmektedir. Filtrelemede nanotülbentler kullanılmasından dolayı ne kadar ince lif, o kadar ince ağ demektir. İnce nanotülbent geleneksel metotlarla filtreye aktarılamaz. “Zemin tabaka” denilen lif tabakası kullanılır. Ezmeye, seri üretime, kullanım dayanımına ve bazı örneklerde temizlemeye uygun yapıda tabakalar kullanılır. Zemin tabaka, filtreye mekanik özellikler sağlarken, filtre performansı ağ sayesinde.

Yapılan deneylerde bu numunenin sadece poliester spunbond filtre kumaşına göre 2.5 kat daha çok toz kütlesi tuttuğu görülmüştür. Bu toz tutma kapasitesinin artmasındaki gelişim lif çapının azalmasına yani yüzey alan/birim ağırlık oranının artmasına bağlıdır [3].



Şekil 8.4: Spunbond Poliester Dokusuz Yüzey Üzerine Yerleştirilmiş Nanoliflerden Oluşan Filtre [121]

Filtrasyon uygulamalarında, nanoliflerden oluşturulmuş dokusuz yüzeylerdeki elyaf boyutları ve birim ağırlıktaki (g) yüzey alanı (m^2) Tablo 8.2’de verilmiştir.

Tablo 8.2 Farklı Elyaf Çaplarından Oluşmuş Dokusuz Yüzeylerin Birim Ağırlıktaki Yüzey Alanları [124]

| Lif Tipi | Lif Çapı (μm) | Birim Ağırlıktaki Yüzey Alanı (m^2/g) |
|------------|----------------------------|---|
| Nanolif | 0.05 | 80 |
| Spunbond | 20 | 0.2 |
| Melt blown | 2.0 | 2 |

Diğer dokusuz yüzeyler ile birleştirilmiş nanoliflerden oluşturulmuş dokusuz yüzeyler, aerosol filtrelerinde, yüz maskeleri gibi filtrasyonun gerekli olduğu uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [124].

Endüstride bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekmektedir. Elektro üretim süreci ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifler elde edildiği için bu partiküllerin uzaklaştırılması kolaydır [3].

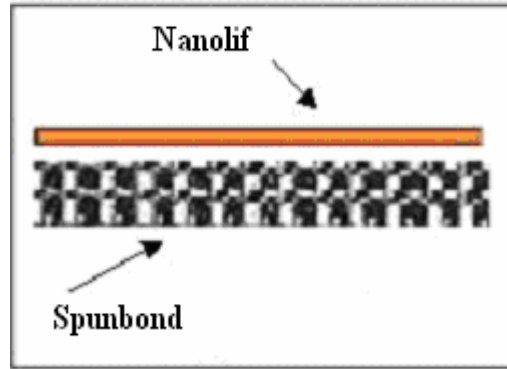
E-Spin Teknolojileri Şirketi, aktifleştirilmiş karbon nanolifinden oluşturulmuş bir prototip üretmiştir. Bu prototipte, PAN tabanlı nanolifler elektro üretim yöntemiyle oluşturulmuştur. Daha sonra bu tülbentler sağlamlaştırılmış, karbonize işlemine tabi tutulmuş ve aktifleştirilmiştir. Bu aktifleştirilmiş nanolifler, hem aerosol hem de kimyasal filtrasyonda mükemmel sonuçlar vermişlerdir [124].

Elektro üretim yöntemiyle üretilmiş nanoliflerden oluşan tülbentler çok özel filtrasyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. Donaldson, gaz tirübünleri, kompresörler ve jeneratörler için elektro üretim ile üretilmiş poliamid elyaflarını bir araya getirerek, filtreleme malzemesi oluşturmuş ve bu malzemeleri pazarlamıştır (Bakınız Şekil 8.5) [124].



Şekil 8.5: Nanolif Kullanılarak Üretilmiş Hava Filtresi [121]

Nanoliflerden oluşturulmuş filtre malzemelerinde, spunbond (SB) veya meltblown (MB) tülbentleri, nanolif tülbenti filtrasyon verimliliğini artırırken, mekanik mukavemetin, stabilizasyonun, kat oluşturmanın sağlanmasında kullanılır [124]. (Bakınız Şekil 8.6)



Şekil 8.6: Spunbond ve Nanolif Tülbentinden Oluşturulmuş Dokusuz Yüzey

8.4 Biyomedikal Uygulamaları

Son yayınlara göre, biyoteknoloji ve tıptaki nano yapıdaki materyallerdeki payının, 2015 yılında 180 milyar Amerikan Dolar'ı seviyesinde olacağı tahmin edilmektedir [27].

Biyolojik açıdan insan doku ve organları nanofibrinli yapıda bulunurlar. Kemik, diş, kallogen, deri ve kıkırdak dokuyu örnek olarak verebilir. Tümü nanometre ölçeğindeki fibrinli yapılardır. Bundan dolayı nanoliflerin şimdiki araştırmaları da onların biyomühendislik alanındaki uygulamaları yönündedir [3].

Araştırmacılar, kan içerisinde bulunan bir bileşimden elyaf oluşturmuşlardır. Bu nano ölçekteki elyaflar, tamamıyla vücut içerisinde çözülebilen bandajlarda ve dikişlerde kullanılmakta olup yaralanma oranını, kan kaybını ve yaradaki enfeksiyon olasılığını düşürmektedir [124].

Multi-jet elektro üretim yöntemini kullanarak biyolojik olarak bozulan nanofibrilli nonwoven tülleri polivinilalkol ve selüloz asetat kullanılarak yapılmıştır. Bu tüller filtre ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [55].

Bilindiği gibi gümüş iyonu ve gümüş kristalleri yıllardır antimikrobiyal eleman olarak tıpta kullanılmaktadır. Özellikle deri yanmaları gibi vakalarda anti bakteriyel özellikleri sayesinde kullanılmışlardır. Medikal uygulamalarda kullanılmasının sebeplerinden bir diğeri de gümüş metalinin istikrarlı olması ve insan derisi ile tepkimeye girmemesidir. Bununla birlikte, yara sargısı içerisinde nem oluşursa veya yara kanamaya başlarsa gümüş iyonları serbest kalacaktır ve sadece bakteri DNA'larını yok etmekle kalmayıp bunun yanında yararlı deri hücrelerini de öldürecektir.

Bu problemi çözebilmek için bir deneme yapılmıştır. Özel bir gümüş kompleksi hazırlanmış. Bu gümüş kompleksinden beklenen daha iyi bir iyon salınımı ve daha iyi bir bakteriyel yok etme etkisidir. Yapılan deneylerde kompleksin iyi bir bakteriyel yok etme etkisine sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat gümüş kompleksinin gümüş iyonunu bırakması çok hızlı olmuş ve ayrılan iyonlar hemen katılışp iyi bir iyonlaşma işlemi gerçekleşmesini engellemiştir. Dolayısıyla gümüş kompleksinin tek başına kullanımı pek çok pratik uygulamada mümkün olmamıştır [32].

İyonların gümüş kompleksinden ayrılmasını yavaşlatmak için gümüş kompleksi elektro-üretim ile elde edilmiş Tecophilic lifleriyle kapsüllenmişlerdir. Tecophilic bir çeşit termoplastik-alifatik poliüretan ve kendi ağırlığının 1,5 katı kadar nem çekebilme özelliğine sahiptir. Gümüş kompleksi bu polimerin içinde olduğu takdirde polimerin yüksek hidrofil özelliği sayesinde düzgün bir iyonlaşma işlemi gerçekleşecektir. Ayrıca, tecophilic polimeri yara üzerinde sabit bir nem oranı

sağlayacak ve yaranın iyileşmesini hızlandıracaktır. Bu amaçla polimer ve gümüş kompleksi etanol içerisinde homojen karışım oluşturacak şekilde çözülmüş ve oluşan karışım elektro üretime tabi tutulup gümüş kompleksi kapsüllenmiş lifler elde edilmiştir. Lifler incelendiğinde 20 nm çapında gümüş parçacıklarını içerdikleri görülmüştür. Elde edilen gümüş parçacıklı polimer lifleri antimikrobiyal testlere sokulmuş ve yaygın olarak kullanılan gümüş-nitrat ve gümüş sulfadiazine (SSD) gibi maddelerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre; gümüş kapsülleyen lifler, gümüş-nitrat ve SSD'ye nazaran daha iyi bir bakteri yok etme etkisine, çok daha az gümüş metali kullanarak ve daha iyi bir iyon salınımı sağlayarak ulaşımlardır [32].

Nanolifler, biyomedikal alanda tıbbi protezlerde (yapay kan damarlarında, yapay organlar), teletıp malzemelerinde, ilaç transferinde, yara örtücü malzemelerde, cilt bakım ürünlerinde (ve tıbbi yüz maskeleri) ve doku şablonlarında kullanılmaktadır.

8.4.1 Tıbbi Protezler

Kan damarları, göğüs gibi yumuşak doku uygulamalarının pek çoğu için elektrostatik çekim ile üretilen nanolifler önerilmektedir. Yine biyolojik uyuma sahip nanolifler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilirler ve insan vücudu içine implante edilebilirler. Bu kaplama film insan dokusu ile protez aleti arasında bir ara faz olarak çalışır ve doku ile alet arasındaki katılık uyumunu sağlar[3].

8.4.2 Teletıp

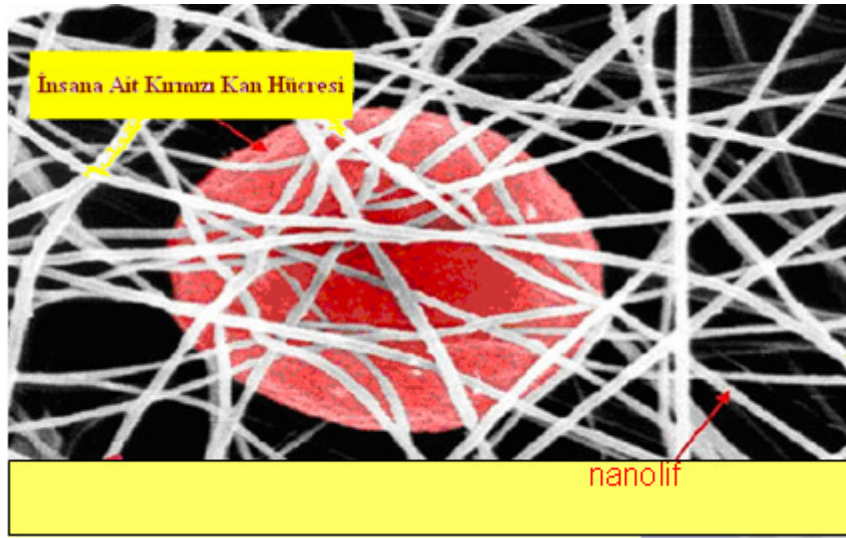
Teletıpta tıbbi tekstiller sensörlere ve telekomünikasyon sistemlerine dayandırılmaktadır. Nanosensörler giysilerin içine entegre edilebilir, hastanın tıbbi verilerini toplayabilir, doktora veya hastaneye ulaştırabilir. Alınan veriler değerlendirilmektedir. Yaşam gömleği olarak bilinen ve sağlık gözetimi için temel fonksiyonlara sahip olan giysi ile kalp sesi, solunum hızı, bedenin genel duruşu veya kasılması kaydedilebilmektedir. Tüm bilgi toplanır ve gönderilir. Sağlık durumunun değişiklikleri rapor edilebilmektedir. Bu elektrik iletkenliğine sahip olan liflerin elektro üretim süreci ile üretilmesi sonucunda oluşturulan nanoliflerle sağlanabilmektedir [3].

8.4.3 İlaç Dağılımı

Polimer nanoliflerle ilaç dağıtımının temeli hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile parçacıkların çözünme hızının artırılması

prensibine dayanır. Nanolif ürünlerin içerisine yerleştirilmiş olan ilaç çeşitli yapılarda bulunabilir [3];

- Nanolif formunda taşıyıcı yüzey üzerine tutunmuş parçacıklar şeklinde olabilir,
- Hem ilaç hem de taşıyıcı nanolif formunda olabilir,
- Her iki bileşeni de içeren lif çeşidi ile birleştirilmiş ilaç ve taşıyıcı madde karışımları şeklinde olabilir,
- İlaçların içine hapsedildiği tüp formunda taşıyıcı materyaller şeklinde olabilir.



Şekil 8.7: Kırmızı Kan Hücresi ile Nanoliflerden Oluşmuş Tülbentin Boyutsal Karşılaştırılması [124]

Nanolifler ve nanoliflerden oluşmuş tülbentler, ilaçları doğrudan iç dokulara besleyebilme kapasitesine sahiptirler. Şekil 8.7’de ilaçları kan hücresi içerisine taşıyan bir tülbent gösterilmiştir.

8.4.4 Yara Örtücüler

Nanolifler insanın derisindeki yara ve yanıkların tedavisinde kullanılabilir. İnsan yarası sürekli akıntılar üreten bir hüviyete sahip olduğundan, bu tarz liflerin gözenekli yapıya sahip olmaları büyük avantaj sağlar. Böyle bir yüzey yaranın kurumasını önlerken, yaranın akan sıvısını dışarı alınmasını ve tabaka altında birikmemesini de sağlar. Bunlara ilaveten, mükemmel oksijen ve hava iletimi, enfeksiyon yapıcı bakterileri engellemesi gibi önemli özelliklere sahiptir [20]. Belli özelliklerle hemostatik aletler için tasarlanabilir. Elektrik alan yardımıyla biyolojik

olarak parçalanabilen polimerlerin ince lifleri yaralı yüzey üzerine doğrudan spreyledir veya püskürtülür (Şekil 8.8). Yüzey üzerinde bir fibrilli tabaka oluşturur. Bu da yaraların iyileşmesine yardımcı olur, normal cilt büyümesini geliştirir.



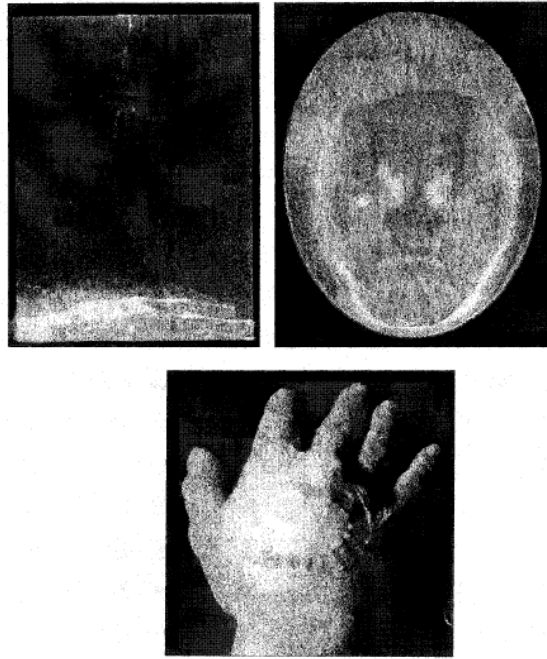
Şekil 8.8: Yara Örtücü Olarak Kullanılan Nanoliflerin Uygulanması [34]

Konvansiyonel yöntemle yapılan tedavi sonrasında iz kalırken, bu uygulamadan sonra iz kalmaz. Dokusuz yüzey nanolif yapılarından yara örtücü olarak kullanılanların gözenek boyutları 500 nm ve 1 μm arasındadır. Bunlar yarayı bakteri nüfuziyetine karşı korur, parçacık yerleşmesini engeller. 5-100 m^2/g civarında olan yüksek yüzey alanı değerleri de sıvı emilimi için oldukça verimlidir [3].

Nanoliflerin inceliğinden dolayı ağ çok gözenekli ve birim kütlede elde edilen yüzey alanın fazlalığından dolayı ağ gözenekliliğini hesaplamakta önemli iki özelliktir. Böyle sarıcalar oksijen ve su buharının atmosferle yara yüzeyinde değişimi için yeterli gözenekliliği sağlamaktadır.

Elektro üretim ile elde edilmiş lifler direkt olarak insan derisine toplanabilir. Ve ağ yüzeyin şekline göre kendisini deri yüzeyine konforlu bir şekilde toplayacaktır. Şekil 8.9 insan vücuduna elektro üretim işlemini göstermektedir [20].

Yara örtücü olarak kullanılan polimerlerin başında kitin polimeri gelmektedir[46, 98, 99,78-80,102]. Kitin, antibakteriyel, antimetstatik, ve antiosteroprotik ajanı olarak aktiftir. Kitin insan enzimleri varlığında biyolojik olarak parçalandığından zehirli olmadığına ve insan vücuduna faydalı olduğuna dair birçok bilimsel kanıt bulunmaktadır. (Bakınız ABD patentleri; Unitika Ltd. Japon: US48322404,1990; US4431601, 1984) son zamanlarda Chitomed projesi çerçevesinde, kitinin bir esteri olan ve lif ve film olma özellikleri barındıran, insan vücuduna biyolojik olarak uygunluğu ve organların iyileştirilmesinde desteklendiği bilinen dibütirilkitin (DBC) sentezi [98] geliştirilmiştir. Bu nedenle özellikle derideki yanıklarda DBC polimeri yara örtücü malzeme olarak kullanılmaktadır. DBC polimerinden film eldesi için son kullanılan yöntem olarak elektro üretim metodu önerilmektedir. Elektrik alanı ile lif çekimi tekniğinin kullanılması tülbendi oluşturan liflerin enine boyutlarını iki kat azalmasına olanak tanır. Bu boyutların nanometre bölgesine inmesi demektir.



Şekil 8.9: El Üstüne Elektro Üretim İşlemi ve Yara Kaplama

8.4.5 Cilt Bakım Ürünleri

Şu anki cilt bakım maskeleri; kremler, merhemler veya losyonlar şeklinde uygulanmaktadır. Bunların uygulaması sırasında, göz, burun gibi hassas bölgelere migrasyonu kullanıcıya zarar verir. Nanolifler cilt iyileştirici, temizleyici olarak ve diğer tıbbi özellikleri sağlayacak şekilde hiçbir katkı maddesi içermeden cilt bakım maskesi olarak uygulanır. Gerekli polimer elektro üretim işlemi ile üretilir ve

nanolifler elde edilir. Bu nanolif yapıları cilt bakım maskesi yüksek yüzey alanı sayesinde daha verimlidir, cilde maddenin transfer hızı yüksektir [3].

8.4.6 Doku Şablonu

Elektro üretim tekniği ile elde edilmiş nanoliflerden meydana gelen yüksek gözenekliliğe sahip nonwoven kumaşlar üretmek mümkün hale gelmiştir. Yeni bir kemik dokusu gelişimi için gözenek ebatlarının 100 ile 350 nm arasında olması gerektiği ve gözenekliliğin %90 seviyelerinde bulunması gerekmektedir [73].

İnsan vücudundaki doğal matrisin biyolojik fonksiyonlarını ve yapısını taklit edebilmek için sentetik matrislerin ve yapı malzemelerinin ideal tasarımı gereklidir. Bu da doku mühendisliği ve biyomateryallerin uygulama alanına girer. İnsan hücreleri çok küçük çaplarda lif şeklinde yerleşebilirler. Bu açıdan nano ölçekli fibrinli yapılar hücrelerin tohumlanması, büyümesi ve migrasyona uğraması için optimum şablonlardır. Hücreler bu şablonlar üzerinde depolanır ve hızla çoğalır. Doku mühendisliğinde yeniden üretilebilir ve biyolojik olarak uyumlu üç boyutlu yapılar hücre büyümesi için biyomatris kompozitlerinde çeşitli dokuların onarımı ve yer değiştirmesinde kullanılır [3].

Nano ve mikro yapıları biyolojik olarak bozunabilen poly(L-lactide-co-caprolactone) (PLCL) kumaşlar elektro üretim ile hazırlanmış ve bunlar kardiyovasküler ve kas dokusu mühendisliğinde geçici fonksiyonel doku şablonu olarak kullanılmaktadır. Bu kumaşların gözenekliliği lif çaplarının azalmasıyla gözeneklilik de azalmaktadır fakat lif yoğunluğu ve mekanik mukavemeti artmaktadır [122].

Elektro üretim tekniği doku mühendisliği uygulamalarında sentetik ve doğal liflerden yapılan biomimetik doku şablonları için lider bir tekniktir. Bu çalışmada [122] jelatin ve kollogen kullanılarak nanolif yapılmıştır bu ikisinin çapları boncuksuz bir yapı oluşturarak 200-500 nm'lik ölçülere varmıştır. Son zamanlarda araştırmacılar bu yönde sentetik biyopolimerlerle biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden nanolifler elde ederek, bu nanoliflerle biyolojik yapı malzemesi üretmeye başlamışlardır.

Elektro üretim işleminden sonra üretilen nonwoven nanolif ağları biyolojik olarak bozulabilen doku şablonları yapmak kolay olmaktadır ve bunlar yarayı sarmak ve iyileştirmek için kullanılmaktadır. Ve bu ağların özellikleri sırasıyla;

- Yüksek su buharı geçişi,
- Geçirgenlik,
- Yüzey rahatlığı,
- Bakteri koruyuculuktur.

Son zamanlarda araştırmacılar bu yönde sentetik biyopolimerlerle biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden nanolifler elde ederek, bu nanoliflerle biyolojik yapı malzemesi üretmeye başlamışlardır [3].

Ayrıca nanoliflerin bir diğeri kullanım alanı proteinin elektro üretim ile elde edilmiş lifler içerisinde korunmasıdır. Biyolojik materyallerin korunmasında dondurarak kurutma yöntemi kullanılmakla beraber bu yöntemin getirdiğı birçok dezavantaj da tespit edilmiştir. Bu sistem zaman ve pahalı donanımlar gerektirir. Aynı zamanda proteinin yapısının bozulma ihtimali oldukça yüksektir. Bu bozulma pH'daki ya da biyolojik maddelerin konsantrasyonlarındaki değışimden kaynaklanan denatürasyon ile sonuçlanmaktadır. İşte elektro üretim işlemleri biyolojik materyallerin uzun nakil işlemleri için gereken zamanı ortadan kaldırırken, bunu soğutma gerektirmeden yapmaktadır. Böylece oda sıcaklığında uzun süreli korumayı sağlayacak şartlar temin edilmiş olur [20].

8.5 Elektriksel ve Optik Uygulamalar

Tekstil kumaşlarının iletkenliğini geliştirme konusunda yapılmış ilk yaklaşım metalik tellerin ve ince metalik bantların kullanılmasıdır. Metalik teller kumaş yapısı içerisine bir ağ gibi örülürler ve kumaşa gerekli elektriksel iletim özelliğini kazandırır [4].

Elektrik iletkenliğine sahip polimerlerden nanolifler üretilebilmesi pek çok avantajı beraberinde getirmiştir. İletken nanoliflerin küçük elektronik aletlerin veya makinelerin imalatında kullanımı söz konusudur. Elektrodun yüzey alanı ile elektro kimyasal reaksiyon hızı orantılı olduğu için iletken nanoliflerden yapılmış membranların yüksek performanslı bir pil geliştirmede gözenekli elektrot olarak kullanılması oldukça uygundur. İletken membranlar elektrostatik dağılma, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli uygulama alanları için potansiyel teşkil ederler [3].

8.6 Savunma Uygulamaları

Askeri uygulamalarda koruyucu giysilerden öncelikle hayatta kalabilme ihtimalini en yüksek seviyede tutması, uzun süre koruma sağlayabilmesi, güç üretebilmesi ve zor hava koşullarına dayanıklı olması, nükleer, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dayanıklı olması ve verimliliği arttırması beklenir. Halen kullanımda olan koruyucu giysiler aşırı ağırlık katılmış kumaşlardan yapılmışlardır. Hafif ve nefes alabilen kumaşlar, hava ve su buharı geçirebilen kumaşlar tam çözücülerde kolaylıkla çözülür ve gazlarla, diğer kimyasallarla yüksek reaktiviteye sahiptir. Nanoliflerden yapılmış kumaşlar ise yüksek yüzey alanları sebebiyle kimyasal maddenin nötralizasyonunu gerçekleştirebilir. Su buharı ve hava geçişine de izin verir. Nanolifler yüksek gözenekliliğine sahip ama gözenek boyutu çok küçük olan bir yüzey üzerine yatırılarak kimyasal maddenin kumaş içine nüfuziyetine karşı iyi bir direnç sağlanmış olur [3].

Askeri uygulamalarda iz bulma işlemi için nanosensörlerden, çeşitli kontroller için nano elektroniklerden, hafifliğin gerektiği platformlar için nano kompozitlerden faydalanılır. Nano-ölçekli materyallerle genel bilgisayara bağlı iletişim aletleri yapılabilmektedir. Bunlar kafaya yerleştirilebilmekte, bileğe takılabilmekte ve gömlek apoletleri içerisine bütünleştirilebilmektedir. Bu şekilde savunma alanında kullanılmak üzere askeri üniformalara kullanıcı destekli bilgisayarlar yerleştirilebilmektedir [3].

Askeri uygulamalarda, insanın yerini alacak robotların yapımında çalışmalar sürdürülmekte olup bu robotların dış yüzey kaplamalarında kullanılmak üzere uygun polimer kullanılarak, karbon gibi, nanoliflerin bu alanda kullanımı planlanmaktadır. (Şekil 8.10)



Şekil 8.10: Askeri Amaçlı Robot Yapımı

8.7 Tarım Uygulamaları

Nanoliflerden oluşmuş tülbent ile kaplanmış bitkiler zararlı kimyasallara ve böceklere karşı korunmuş olur. (Bakınız Şekil 8.11) Aynı zamanda bu nanoliften oluşmuş tabaka sayesinde bitkiye, daha önceden nanoliften oluşmuş tülbente enjekte edilmiş gübrenin zamanla sağılması da sağlanabilir.



Şekil 8.11: Bitkinin Böceklere Karşı Korunması İçin Elektro Üretim ile Üretilmiş Nanoliften Oluşan Yüzey ile Kaplanması [123]

8.8 Uzay Uygulamaları

Özellikle karbon tabanlı nanoliflerin, yüksek mukavemet, çelikten yüzlerce kez daha mukavim olması, düşük ağırlıkları gibi muhteşem özellikleri sayesinde uzay araç ve gereçlerinde yoğun bir şekilde kullanılması söz konusudur. Ayrıca gelecekte

karbon, cam ve seramik benzeri nanoliflerinden oluşturulabilecek uzay yapıları çıkabilecektir.

Uzayda kurulan güneş ve ışık panellerinde de nanoliflerden oluşturulmuş yüzeyler kullanılmaktadır [4].

8.9 Diğer Uygulamalar

Elektro üretim ile üretilmiş nanoliflerin diğer potansiyel kullanım alanları arasında;

- Enzim transferi; elyaf çapının düşük olması sayesinde, enzim ağırlığının elyaf ağırlığına oranı diğerlerinden fazladır ve bu da nanoliflerle enzim transferini avantajlı hale getirir.
- Yüksek sıcaklık ve yüksek modül gereken yerlerde kullanılan seramik ve karbon nanolifleri [4].
- Yüksek derecede yumuşak tutuma sahip ve kirlenmeye karşı dirençli yeni kumaşların üretimi.

9. DENEY DÜZENEKLERİ VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1 Deney Düzenegi

Elektro üretim düzeneginin kurulumu sürecinde, öncelikle literatür araştırması esnasında erişilen yayınlanmış makaleler ve kaynaklardan yararlanılmıştır. Görsel olarak ise, Sabancı Üniversitesi'nde [126] kurulu bulunan düzenek incelenmiştir. Daha sonra Çekoslovakya'da bulunan ve elektro üretim çalışmalarının yoğun bir şekilde yapıldığı tespit edilen Liberec Üniversitesi'ne gidilerek buradaki deney düzenegi incelenmiştir [125].

Sonuç olarak elektro üretim işlemi için gerekli dört ana eleman tespit edilmiştir;

- Yüksek voltajlı güç kaynağı,
- Polimer besleme ünitesi,
- Toplayıcı plaka,
- Polimer.

9.1.1 Yüksek Voltajlı Güç Kaynağı

Yapılacak deneylerde kullanılmak üzere, Gamma (ES100) marka [127], 100 kV'a kadar voltaj uygulayabilen, DC güç kaynağı temin edilmiştir. (Bakınız Şekil 9.1) Kademesiz olarak voltaj ayarlama imkanı mevcut olup elektro üretim deney düzenegi içerisinde, besleme ve toplama ünitelerine bağlanan pozitif (+) ve negatif uçlar (-) ile voltaj uygulanır. Bu voltaj elektro üretim işleminde polimerin besleyici üniteden toplayıcı üniteye hareketini sağlar. Bu hareket esnasında ise lif incelik.



Şekil 9.1: Yüksek Voltajlı Güç Kaynağı (Gamma ES100)

9.1.2 Besleme Ünitesi

Elektro üretim işleminde, termoplastik polimerlerin üretimi esnasında besleme ünitesi olarak işlev görmesi planı ile Melt Flow Index (MFI) (ATS-MAN-1038) (Eriyik akış hızı indeksi) test cihazı temin edilmiştir. (Bakınız Şekil 9.2)

MFI test cihazı termoplastik polimerleri belirlenen sıcaklık derecelerinde eritir. Standartlar tarafından belirlenmiş bir zamanda akan polimer eriyiğinin kütlesini hesaplayarak, o polimerin MFI değerinin ölçümünü sağlar. Termoplastik lifleri istenen derecede eritmesi nedeniyle elektro üretim ünitesinde besleyici olarak kullanılmıştır.



Şekil 9.2: Polimer Eriyiği Besleme Amaçlı Kullanılacak MFI Test Cihazı (ATS Faar)

9.1.3 Toplayıcı plaka

Toplayıcı plaka olarak alüminyum folyo (5 cm, 10 cm, 15 cm, 20 cm çaplarında) ile kaplanmış kartonlar kullanılmaktadır. Yine alüminyum folyo ile kaplanmış silindirik kartonlar kullanılmıştır.

9.1.4 Materyal

9.1.4.1 Su ve Tuzlu Su

Deneysel çalışmalara öncelikle suyun elektrik alan etkisi altındaki davranışının gözlemlenmesi ile başlanılmıştır. Bu nedenle Zeleny'nin [125] deney düzeneğine benzer bir düzenek kurulmuştur.(Şekil 9.3) Ayrıca bu düzende suyun iletkenliğini artırmak amacıyla suya tuz ilavesi de yapılmıştır.

9.1.4.2 Duvar Boyası (Plastik Boya)

Deney çalışmasında ikinci olarak kullanılan malzeme ise sentetik inceltici ile inceltilmiş plastik boyadır.

9.1.4.3 Polivinilalkol (PVA)

Elektro üretim işlemindeki temel amaç lif elde etmektir. Bundan önce kullanılan materyaller bu işleme bir giriş olarak düşünülebilir. Bu nedenle lif elde etmek için kullanılan polimer olarak Polivinilalkol polimeri seçilmiştir. PVA polimeri Bereket Kimya'dan [Eminönü/İstanbul] alındığı gibi kullanılmıştır. PVA polimeri oda sıcaklığında saf su katılarak çözelti haline getirilebilmektedir. Fakat deney işlemleri için farklı bir çözelti hazırlama yoluna gidilmiştir. PVA çözeltisi hazırlık aşamasında PVA polimerleri belli ağırlıklarda hassas tartı kullanılarak tartıldı. 5, 10 ve 15 g tartımlar alındıktan sonra beherlerdeki 80°C'deki saf suya yavaş yavaş konularak aynı zamanda karıştırıldı. Çözeltinin optimum homojenlikte olması için karışım 20-30 dakika güçlü bir karışım yapıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi.

9.1.4.4 Polipropilen (PP)

Elektro üretim işleminde hem çözelti hem de eriyikten lif eldesi için kullanılan nadir polimerlerden birisi de polipropilen (PP) dir. Polipropilen polimeri Aker Tekstil'den [Topkapı/İstanbul] granül şeklinde temin edilmiştir. Erime akış hızı 230° de ve 2.16

kg ağırlık altında 25 ve 35 g/10dakika olan (25 ve 35 MFI) iki farklı PP polimeri kullanılmıştır. PP polimeri deney sırasında hem çözelti şeklinde hem de eriyik şeklinde kullanılmıştır. PP çözeltisi behere konulan Ksilen 5-10 dakika arasında kaynatıldıktan sonra belli ağırlıktaki PP granülleri çözücüye konarak karıştırıldı. Karışım süresi 10-15 dakika arasında değişti. Bu çözelti sıcak olarak deneyde kullanılmıştır. Çünkü 30-45 dakika sonra tekrardan çözeltinin soğumasıyla PP katılaşmaya başlamıştır. Ayrıca PP polimeri MFI cihazında eriyik haline getirilerek hem de sıcak tabaka (hot plate) üzerinde eriyik haline getirilerek elektro üretim işlemlerinde kullanılmıştır.

9.1.4.5 Polietilen (PE)

Polietilen polimeri de Renko Tekstil San. ve Tic. Şirketi'nden [Tuzla/İstanbul] temin edilmiştir. Erime akış hızı 190° de ve 2.16 kg ağırlık etkisi altında 17-29 g/10dakika (17-29 MFI) arasında değişmektedir. Yoğunluğu ise 0.917-0.921 g/cm³'dir. Bu polimerler de granül şeklinde temin edilmiştir. Polietilen polimerini çözmek için ise karbonditriklorür (CCl₄) ve Ksilen kullanılmıştır.

9.1.4.6 Poliüretan (Elastan)

Poliüretan polimeri de Renko Tekstil San. ve Tic. Şirketi'nden [Tuzla/İstanbul] temin edilmiştir. Yoğunluğu 1.1 g/cm³'dir. Bu polimer hem granül şeklinde hem de sıvı şeklinde temin edilmiştir. Fakat sıvısı ile lif eldesi mümkün olmamıştır.

9.1.4.7 Silikon

Silikon, silisyum-oksijen (...-Si-O-Si-O-Si-...) zincirine çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen polimer ailesinin üyelerine verilen genel addır. Silikonlar suya dirençli, elektrik iletkenliği çok düşük, kimyasal aşındırıcılara, oksidanlara ve sıcaklık değişikliklerine dayanıklı olmaları nedeniyle yalıtımda, yapıştırıcı ve kayganlaştırıcı ürünlerin yapımında yaygın olarak kullanılırlar [129]. Deneylerde kullanılan silikonlar genelde yapıştırıcı olarak kullanılan ve yaygın olarak bilinen silikon tabancalarında eritilerek uygulanan silikon mumlarıdır.

9.1.4.8 Poliakrilikasit (PAA)

Poliakrilikasit(PAA) polivinilalkol(PVA)'ün çapraz bağlamasında (crosslink) kullanılmak üzere İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde Filiz Şenkal tarafında sentezlenerek hazırlanmıştır.

9.1.4.9 Boraks(Disodium tetraborate Decahydrate, Na₂B₄O₇·10H₂O)

Moleküler ağırlığı 381,22 g/mol olan boraks suda çözünebilir bir kimyasal olup Bereket Kimya'dan [Eminönü/İstanbul] temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. Bu kimyasal da PAA gibi PVA'nın çapraz bağlamasında (crosslink) kullanılmak üzere alınmıştır.

9.1.4.10 Ksilen(Xylene)

Yoğunluk değeri 0,865-0,875 g/ml olan ksilen polipropilenin çözücü kullanılarak sıvı hale getirilmesi için kullanılmıştır. İTÜ Tekstil Teknolojileri ve Tasarım Fakültesi Kimya Laboratuvar'ından temin edilmiştir.

9.1.5 Diğer deney malzemeleri

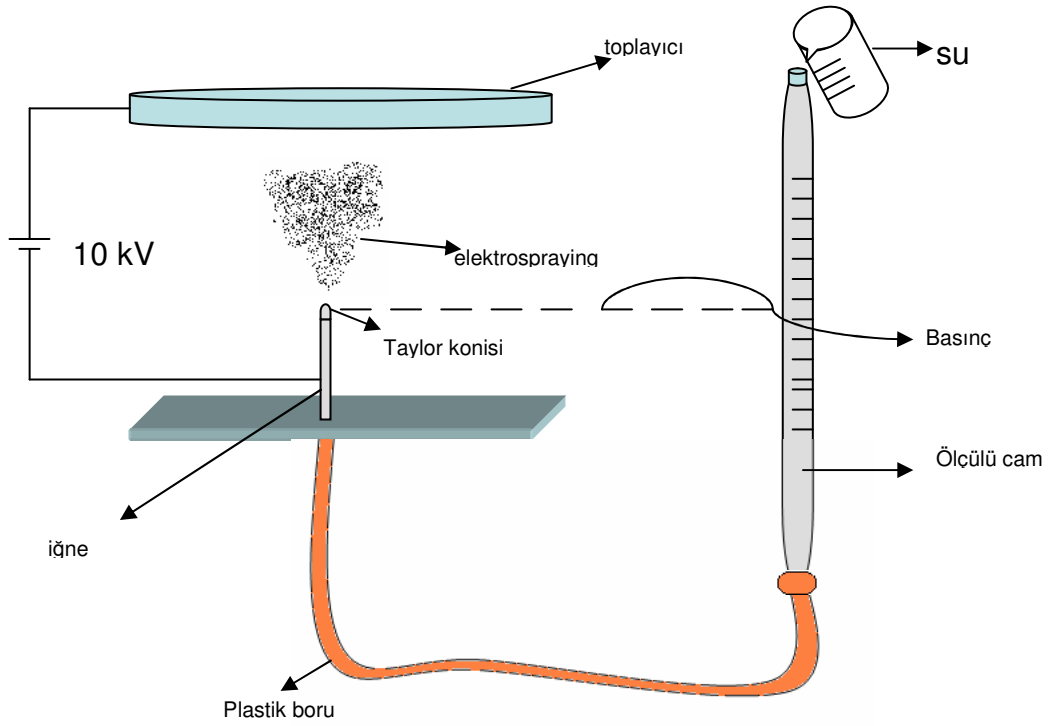
Deneylerde kullanılmak üzere aşağıda listesi verilmiş deney malzemeleri de temin edilmiştir.

- Cam pipetler (1 ml, 2 ml, 20 ml hacminde): Çözücü ile kullanılan polimerlerde besleyici olarak kullanılmakta.
- Şırınga: Çözücü ile kullanılan polimerlerde besleyici olarak kullanılmakta.
- Hortum: Cam pipet ile ayarlanabilir tutucu arasında sıvı taşımada aracı olarak kullanılıyor.
- Ayarlanabilen ayaklı tutucular
- Klipsler
- Bakır çubuk ya da tel

9.2 Deneylerde Kullanılan Deney Düzenekleri

Bu çalışmada birden fazla deney düzeneği kullanılmıştır. Bu düzeneklerin şekilleri gösterilecek ve hangi amaç için yapıldıkları anlatılacaktır. Sonuçları daha sonraki bölümlerde ele alınacaktır.

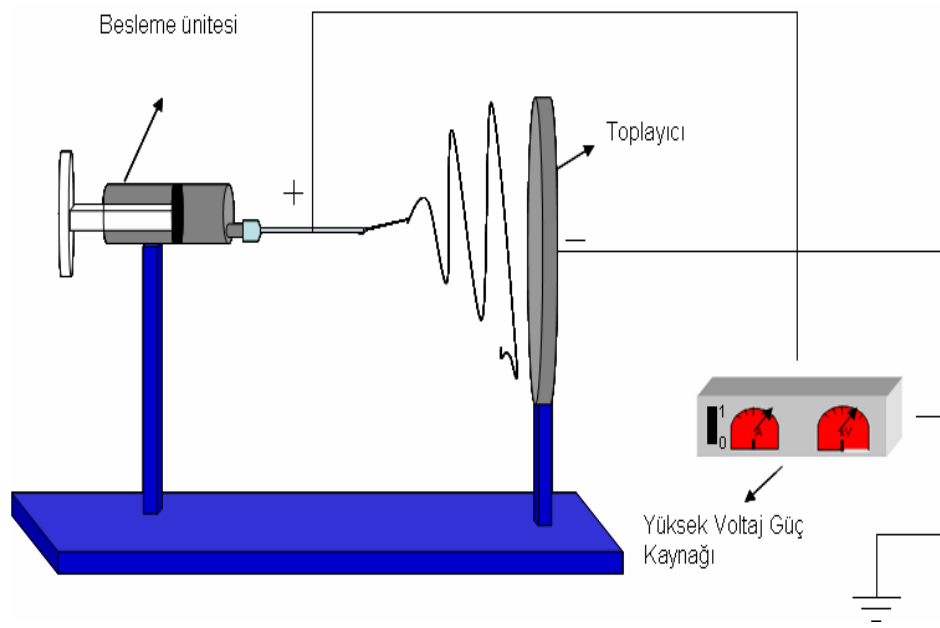
9.2.1 Elektrospray Düzeneği



Şekil 9.3: Elektrospray Deney Düzeneği (su ve tuzlu su)

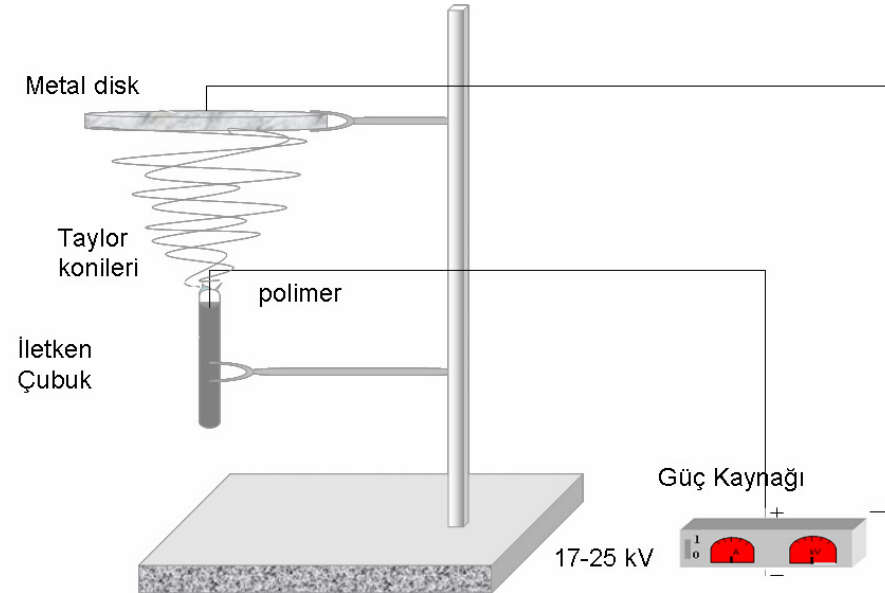
Şekil 9.3'deki düzenek su ve tuzlu su deneyleri için kullanılan düzeneğin basit bir gösterimidir. Su şekilde de görüldüğü gibi cam bir pipetin içine konur ve plastik boru sayesinde ucunda iğne bulunan mekanizmaya ilerler. Su damlası iğnenin ucunda görüldüğünde su ilavesine ara verilir ve sistem güç kaynağının çalıştırılmasıyla başlar.

9.2.2 Elektro Üretim Düzeneği (şırınga ve çubuk sistemi)



Şekil 9.4: Şırınga Beslemeli Elektro Üretim Düzeneği

Şekil 9.4'teki düzenekte polimer çözeltisi şırınga içine yerleştirilir. Katot uç bazı durumlarda iğneye verilirken bazı durumlarda da şırınga içine yerleştirilen bakır elektroda bağlanır ve sonrasında voltaj uygulamasıyla mekanizma çalışır.

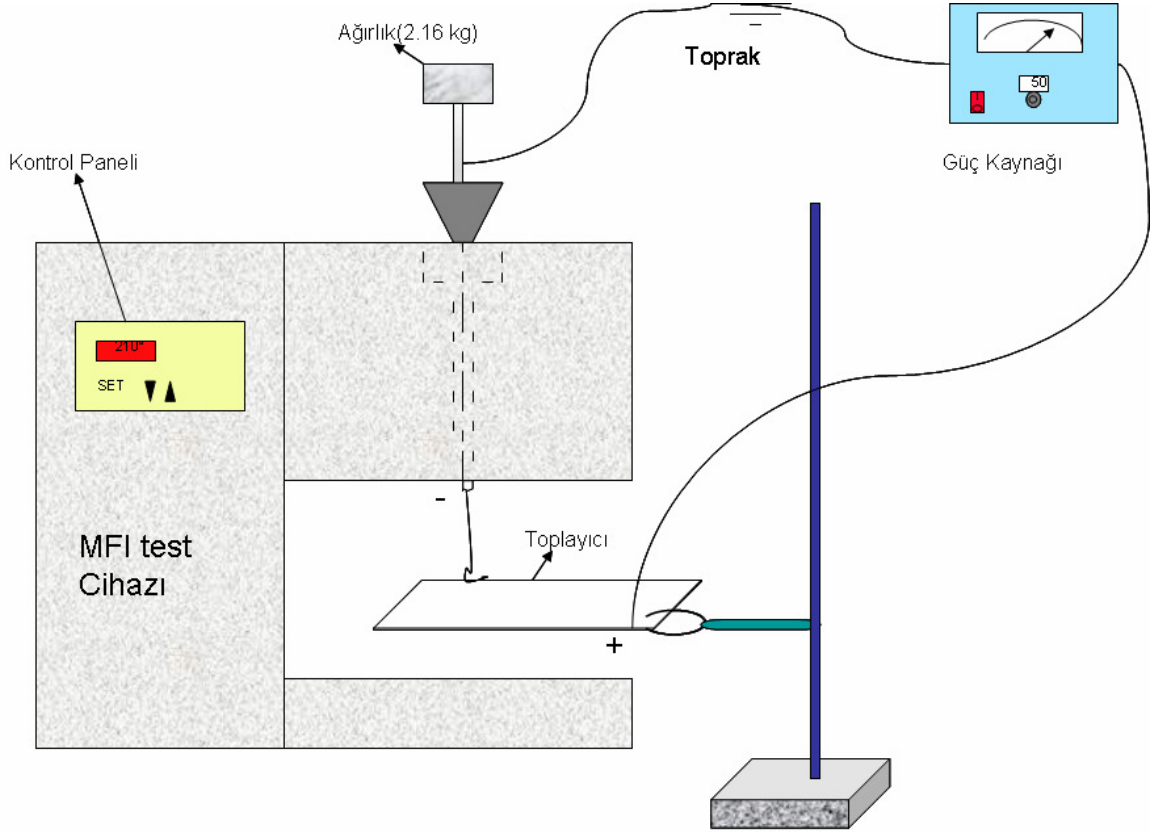


Şekil 9.5: İletken Çubuklu Deney Düzeneği

Şekil 9.5'teki düzenekte polimer damlası iletken çubuk üzerine damlatılır. Damla orada sabit bir şekilde yarı küre şeklinde durur. Katot uç iletken çubuğa bağlanır.

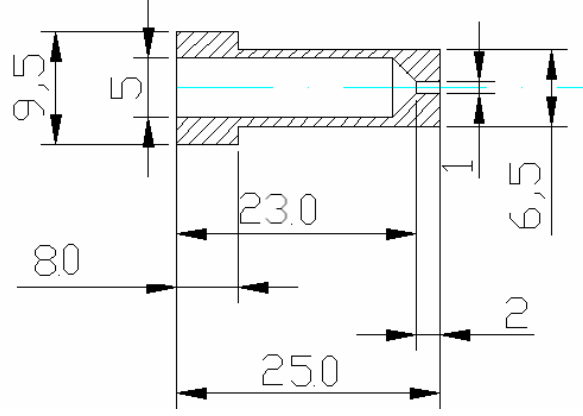
Güç kaynağı çalıştırılır. Bu düzende Taylor konisi çok iyi bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

9.2.3 MFI Sistemli Elektro Üretim Düzeneği



Şekil 9.6: MFI Sistemli Elektro Üretim Düzeneği

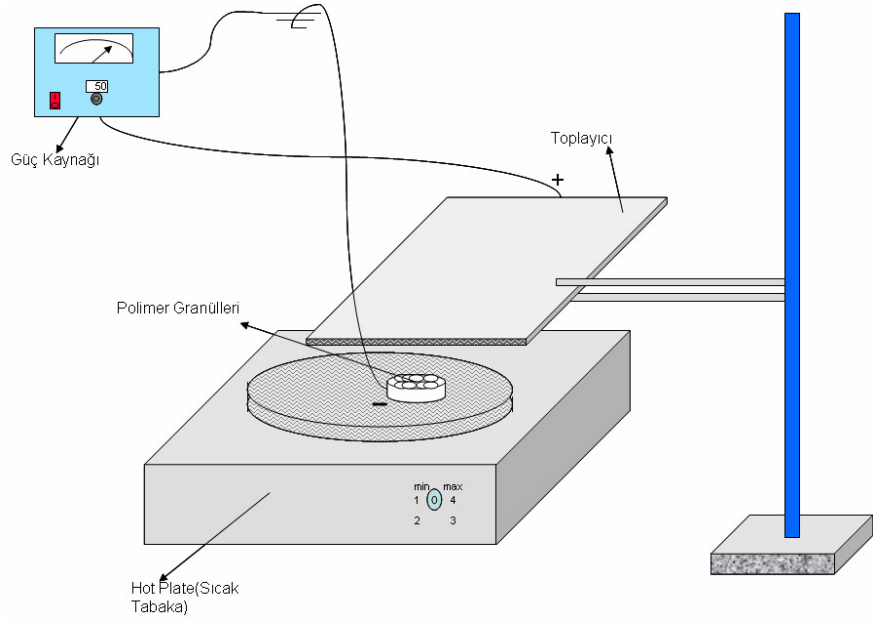
Şekil 9.6'daki sistemde termoplastik polimerler (PP, PE, PU) MFI cihazının besleme hunisine yerleştirilir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında polimer eriyiği düzeden çıkar ve orada bir damla şeklinde durur. Bu sistemin ilk üç sitemden ayıran temel özellik katot ucun toplayıcı aparatına bağlanmasıdır. Sistem güç kaynağının çalıştırılmasıyla devreye girer. Ayrıca MFI sistemindeki düzeninin çapının 2 mm olması besleme oranını arttırdığı için yeni bir düze tasarlanarak sistemin efektif hale gelmesi sağlandı. Yeni düzenin çapı 1 mm ve uzunluğu da 25 mm'dir. (Şekil 9.7)



Şekil 9.7: Tasarlanan ve İmal Ettirilen MFI Sistemi Düzesi

9.2.4 Sıcak Tabakalı Elektro Üretim Düzenegi

Sıcak tabakalı düzenekte esas amaç polimerleri eritip sıvı hale getirmektir. Bunun için sıcak tabaka üzerine yerleştirilen küçük bir kap üzerine polimer granülleri yerleştirildi ve ısıtıcının çalışmasıyla polimerler eritildi. Fakat eriyik üzerinde sistem çalıştığı anda bir Taylor konisi gözlemlenmedi. Katot uç toplayıcıya bağlandı.

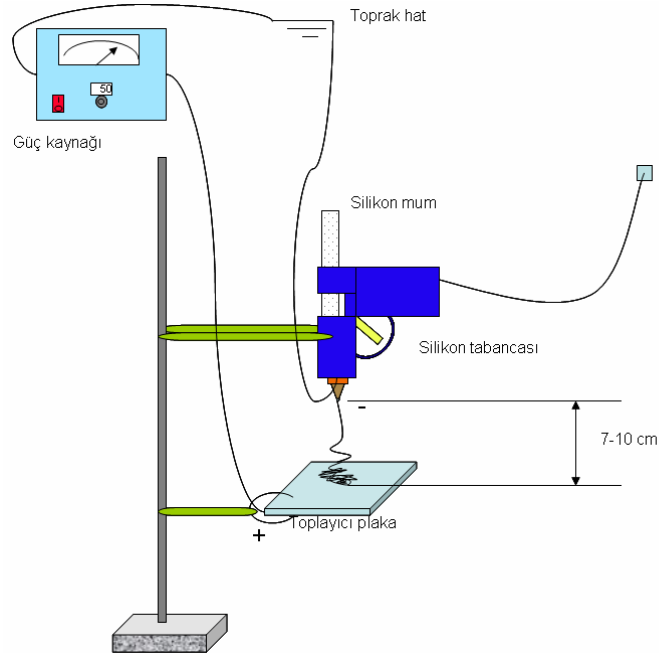


Şekil 9.8: Sıcak Tabakalı Elektro Üretim Düzenegi

9.2.5 Silikon Tabancalı Elektro Üretim Düzenegi

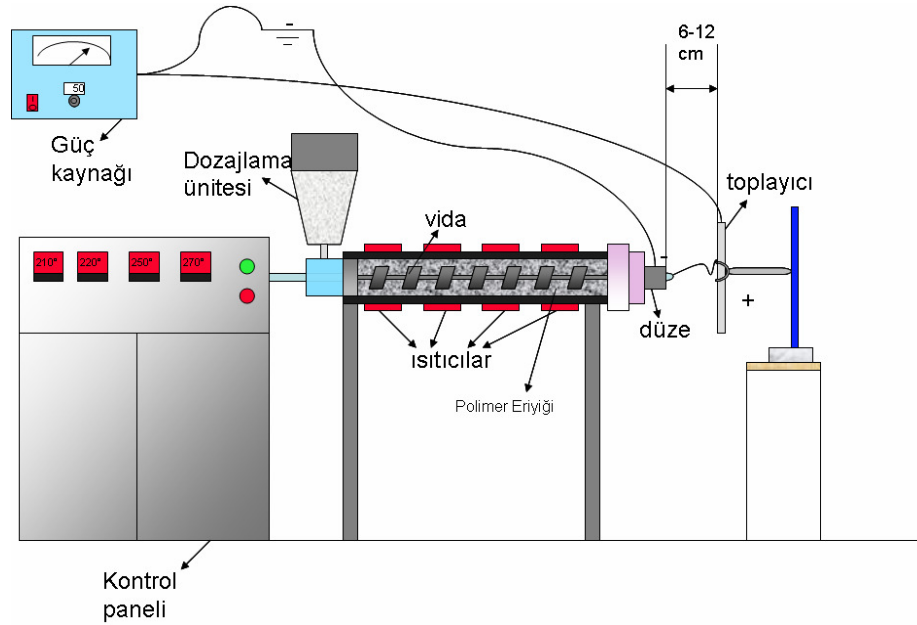
Bu düzenekte kullanılan silikon tabancası silikon mumu ile yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde silikonun yerine ilk önce PP, PE ve poliüretan polimer granülleri yerleştirildi ve eritmeye çalışıldı fakat damla hava ile temasında çok

abuk bir Şekilde kuruma olduğu için lif üretimi mümkün olmamıştır. Fakat silikon ile lif eldesi mümkün olmuştur. Düzenek Şekil 9.9’de gösterilmiştir. Katot uç yine toplayıcı aparata monte edilmiştir.



Şekil 9.9: Silikon Tabancalı Elektro retim Düzenegi

9.2.6 Ekstruderli Elektro retim Düzenegi



Şekil 9.10: Ekstruderli Elektro retim Düzenegi

Bu düzenekte İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde buluna Polimer İŞleme Laboratuvarı’nda bulunan dört ısıtma bölgesi, 20 mm çapında vida, dört adet 3

mm'lik çapa sahip olan delikli düzesi olan ekstruder kullanılmıştır. Bu sistem endüstriyel manada kullanılması düşünülen bir düzenek olup polimer olarak polipropilen kullanılmıştır. Güç kaynağının katot ucu diğer eriyikten sistemlerde olduğu gibi toplayıcı levhaya monte edilmiştir.

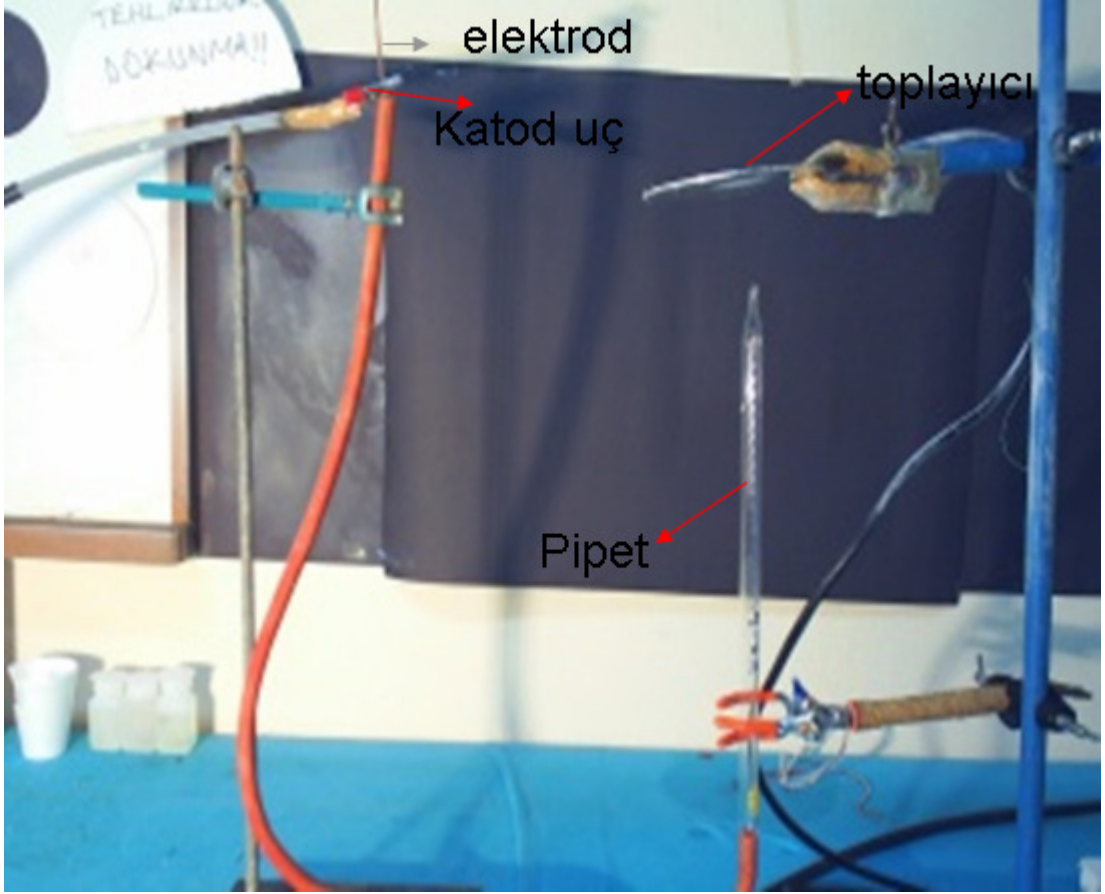
Sonuç olarak, düzeneklerden de anlaşılacağı üzere iki farklı sistem mevcuttur. İlk sistem çözeltiden elektro işlemi için gerekli olan sistem, ikincisi ise eriyikten elektro üretim işlemi için gerekli olan sistemdir. Bu düzenekler ile yapılan deneylerin sonuçları ileriki bölümlerde işlenecektir.

10. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneylerden ortaya çıkan sonuçlar tartışılacaktır. Elde edilen bu sonuçlar, genel olarak sistem parametreleri ve lif morfolojileri adı altında iki başlık altında incelenecektir. Sistem parametreleri içinde uygulanan voltaj, besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafe, toplayıcının hareketi vb. gibi değişkenler yer almaktadır. Lif morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobundan (SEM) alınan fotoğrafların incelenmesiyle açıklanacaktır. Nanolif üretim teknolojisinde üretilen liflerin çapları büyük önem arz etmektedir. Yapılan deneyler sonucunda sadece PVA polimerinden nanolif üretilmiş olup elektrospaying yöntemiyle hem suyun hem de sentetik duvar boyasının işlem gördüğü sonuçları ortaya çıkmıştır. İlk olarak suyun ve duvar boyası ile yapılan deneylerin sonuçları tartışılacaktır.

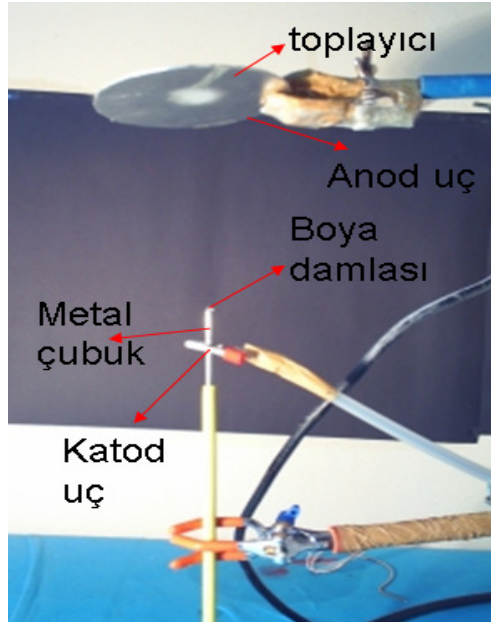
10.1 Su ve Sentetik Duvar Boyasının Elektrospaying İşlemi ve Sonuçları

Suyun elektrospaying işlemi için 9. Bölüm'de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenek Şekil 10.1'de gösterilmiştir. Su ile yapılan deneyler sonucunda pipetin ucundaki su damlasının pipet ile toplayıcı arasındaki mesafenin 10 cm olduğunda kritik voltaj değeri denilen ilk Taylor konisinin oluşum değeri 16-17 kV arasında değişmiştir. Bu değer aşılması durumunda damladan damlacıklar çıktığı gözlemlenmiş olup toplayıcı yüzeyi ıslanmıştır. Daha sonra su içine yaklaşık %3'lük çözelti oluşturacak şekilde NaCl ilavesi yapılmıştır. Böylece çözeltinin iletkenliği artırılmış olup işlemin oluşması için gerekli olan gerilim değeri 10 kV değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Buradan çözeltinin iletkenliği ile kritik voltaj değeri arasında ters orantının mevcudiyeti ortaya çıkmıştır. Sistemin aşağıdan yukarıya doğru yapılmasının amacı ise koni oluşumunu gözlemlemektir. Tam tersi sistemlerde sürekli bir akış olduğu için damla ucundaki koni oluşumu tam olarak belirlenmemektedir. Bu nedenle yapılan deneylerin çoğu aşağıdan yukarıya doğru gerçekleştirilmiştir.



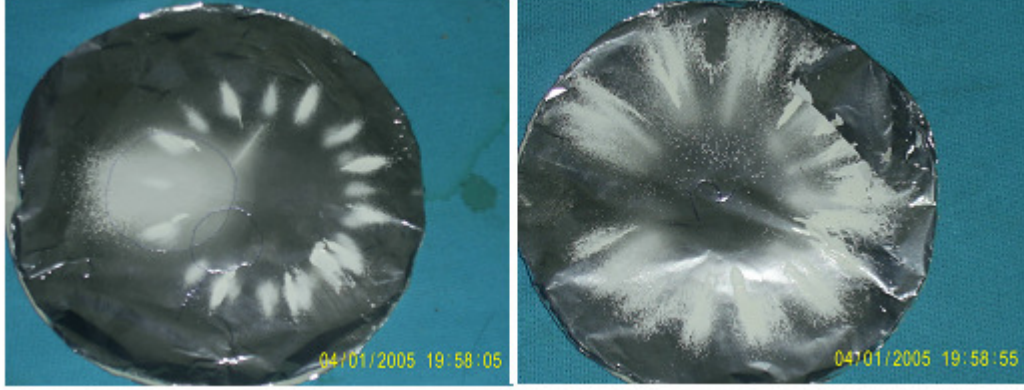
Şekil 10.1: Suyun Elektrospraying İşlemi

Sentetik duvar boyası ile yapılan elektrospraying işleminde Şekil 10.2'deki gibi düzenek kullanılmıştır.



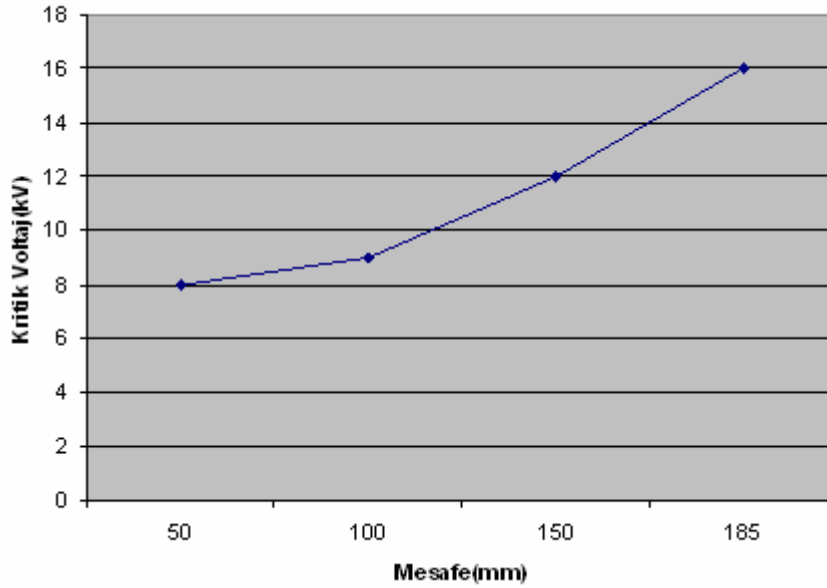
Şekil 10.2: Sentetik Duvar Boyasının Elektrospray İşlemi

Boya ile yapılan deneylerde metal çubuğun çapı ve çubuk ile toplayıcı arasındaki mesafe değiştirilerek kritik voltaj değerleri belirlendi. Ayrıca çubuğun çapı arttıkça damla üzerinde birden fazla koni oluşarak multijet sistemi meydana geldi. (Bakınız Şekil 10.3)



Şekil 10.3: Toplayıcı Üzerindeki Multijet Sistemi

3.5 mm'lik çubukta çubuk ile toplayıcı arasındaki mesafenin değiştirilmesiyle kritik voltaj değerinin değişim grafiği Şekil 10.4'de verilmiştir.



Şekil 10.4: Boyanın Elektrospraying İşleminde Kritik Voltaj ile Toplayıcı Arası Mesafe Değişimi

Beslemenin yapıldığı çubuğun çapı artırıldığında işlemin gerçekleşmesi için gereken potansiyel gerilim değeri de artmaktadır. Çünkü metal çubuğun çapı arttıkça üzerine konulan damlanın da miktarı artmaktadır. Buradan çıkarılan sonuç belseme oranındaki artışın işlemin gerçekleşmesi için gereken gerilim değerinin de artması

gerektiği yönündedir. Toplayıcı ile metal çubuk arasındaki mesafe 5 cm' den daha az olduğu durumlarda elektrik boşalması meydana gelmiştir. Elektrik boşalması meydana gelmeden önce havadaki oksijen(O₂) parçalanarak ozonlaşma ya da korona yük boşalması meydana gelmektedir.

10.2 Polivinilalkol (PVA) Polimerinden Nanolif Üretimi İşlemi ve Sonuçları

Polivinilalkol (PVA) polimerinden çözelti hazırlama işlemi 9. bölümde açıklanmış olup bu bölümde üretilen nanoliflerin çaplarının SEM fotoğraflarından hesaplanması, sistem parametreleri ve çözelti parametrelerinin lif çapına etkileri ele alınacaktır.

10.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

10.2.1.1 Tanımı ve Çalışma Prensibi

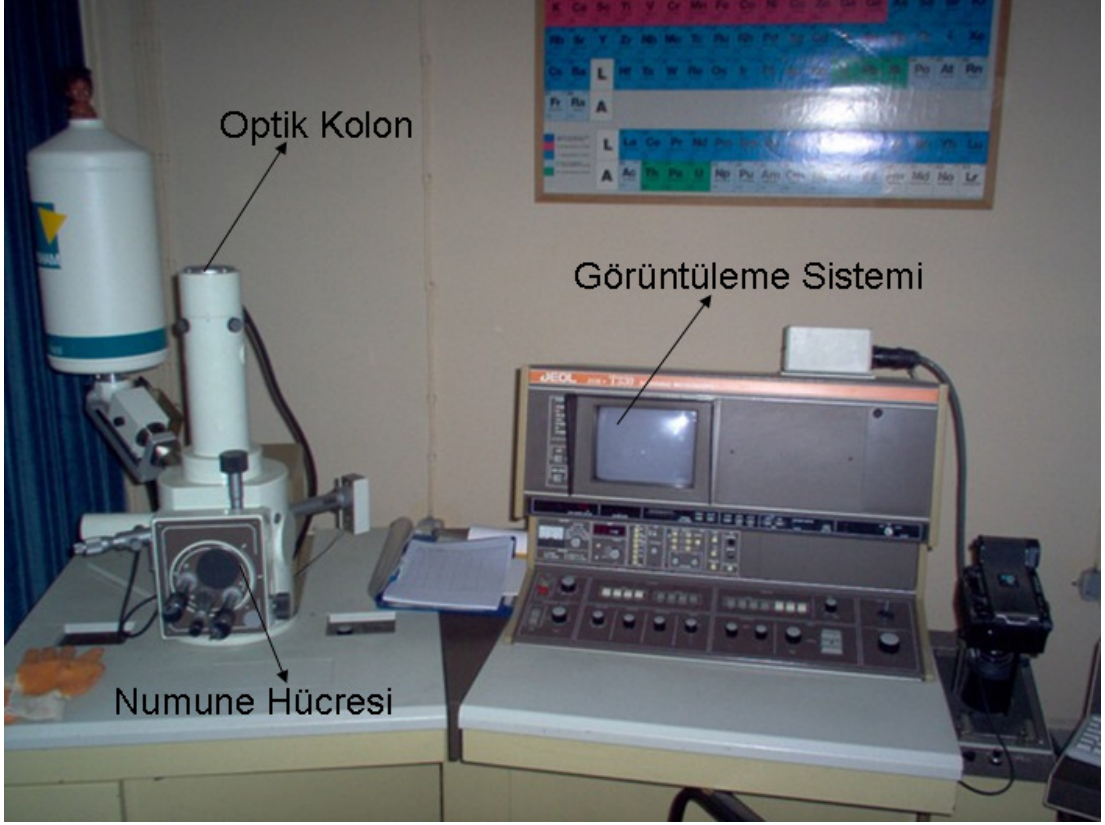
Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [128].

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 10.5).

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10⁻⁴ Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [128].



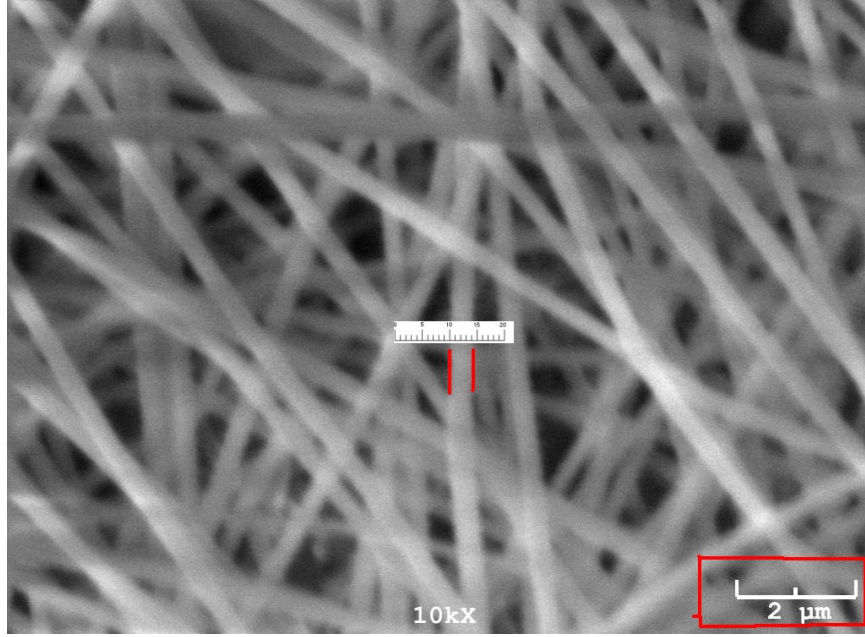
Şekil 10.5: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (second electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [128].

Nanolifler SEM için siyah kartonlar üzerine depolanır. Ve bu kartonlardan 2X2 mm'lik karton parçacıkları kesilir, daha sonra bunlar iletken olması için altın kaplama işlemi yapılarak numune hazırlanır.

10.2.2 Polivinilalkol (PVA) Nanoliflerin Çaplarının Hesaplanması

SEM resimlerinde bulunan sağ alt köşedeki uzaklık baz alınarak cetvel yardımıyla bir katsayı belirlendi. Daha sonra resim üstünde rasgele 10 adet lif çapı cetvelle hesaplandı ve katsayı ile çarpılarak gerçek değere ulaşıldı. (Bakınız Şekil 10.6)



Şekil 10.6: Nanoliflerin Çapının Hesaplanması

Örnek:

Resim sağ alt köşedeki uzunluk 2000 nm bu uzunluğun cetveldeki karşılığı 25 mm dir. $k=2000/25 =80$ 'dir. Resimden alınan herhangi bir lifin uzunluğu 6 mm olsun. Sonuçtaki lif çapı: $80*6=480$ nm dir.

Resim sağ alt uzunluğa **X** denirse cetveldeki karşılığı ise **Y** ise katsayı $k=X/Y$ dir.

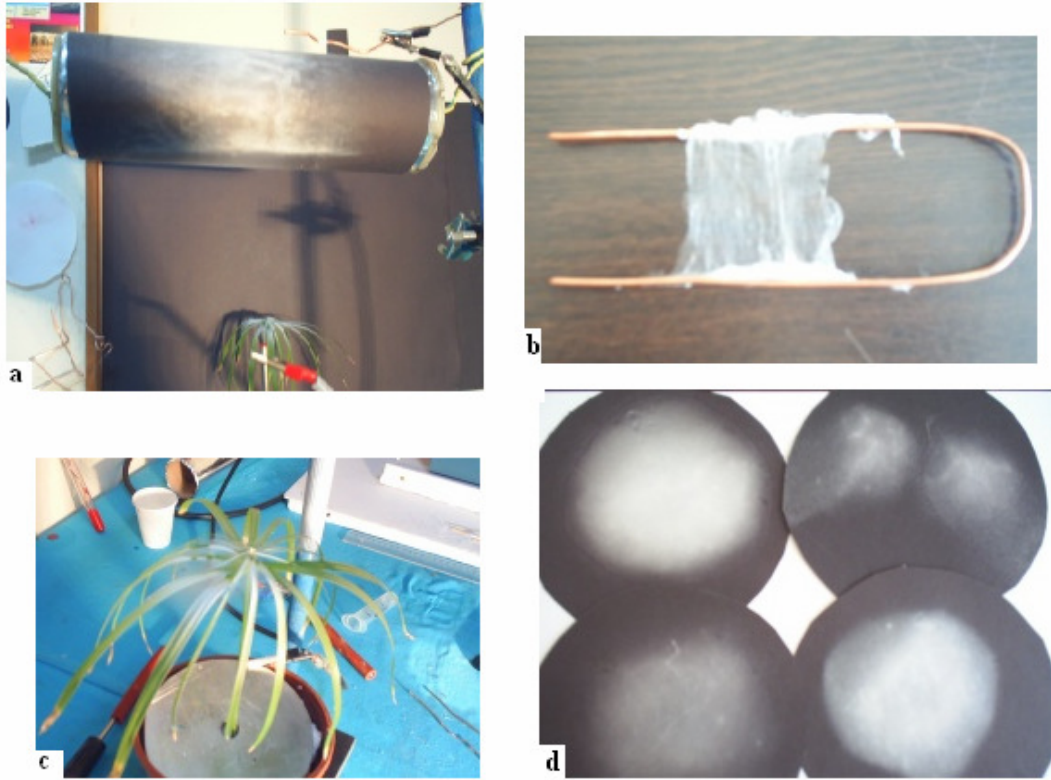
Hesaplanacak lif çapı **a** ile gösterilirse cetveldeki karşılığı ise **b** ile gösterilirse

$a=k*b$ dir. PVA nanoliflerin SEM fotoğrafları Ek B' de verilmiştir.

10.2.3 Polivinilalkol (PVA) Nanolif Üretimi İşlemi

Polivinilalkol (PVA) polimeri ile elektro üretim yöntemi kullanılarak nanolif üretimi farklı düzenekler kullanılarak yapılmıştır. Bu düzenekler bir önceki bölümde

aktarılmış olup genel kullanılan sistem duvar boyasında kullanılan sistemle aynıdır. Fakat lif oluşumunda farklı toplayıcılar kullanılmıştır. Silindir toplayıcı, paralel bakır elektrotlar, bitki, ızgara (Bakınız Şekil 10.7) vb. Elektro üretim işlemi polimer damlasının metal çubuk üzerine bırakılması ile başlamaktadır. Damla metal çubuk üzerinde yarı küre şeklinde durmakta iken metal çubuk katot uç ile bağlanır toplayıcı plaka da anot uç veya toprak hat ile bağlanır. Toplayıcı ile metal çubuk arasındaki mesafe istenilen uzunluğa ayarlanır. Güç kaynağını açılır ve gerilim yavaş yavaş artırılmaya başlanır. Bu arada damlanın ucunda deformasyon meydana gelmeye başlar ve Taylor konisi gözlenir bu sırada gerilim artırılması durdurulur ve sabitlenir. Bu arada Taylor konisinin ucunda bir jet belirir ve toplayıcı üstünde rasgele bir şekilde nanolifler toplanır. (Şekil 10.2)



Şekil 10.7: Farklı Tipte Toplayıcılar a) Silindirik top. b) İletken bakır tel c) Bitki d) Kağıt yüzey

İşlem sırasında voltaj arttırılırsa lifler sadece toplayıcıya değil etraftaki nesnelere de gitme eğilimi gösterir. Bu nedenle düzeneğin etrafı çevresel etkileri minimuma indirmek için pleksiglas ile kaplanarak odacık oluşturulmuştur. (Şekil 10.8)

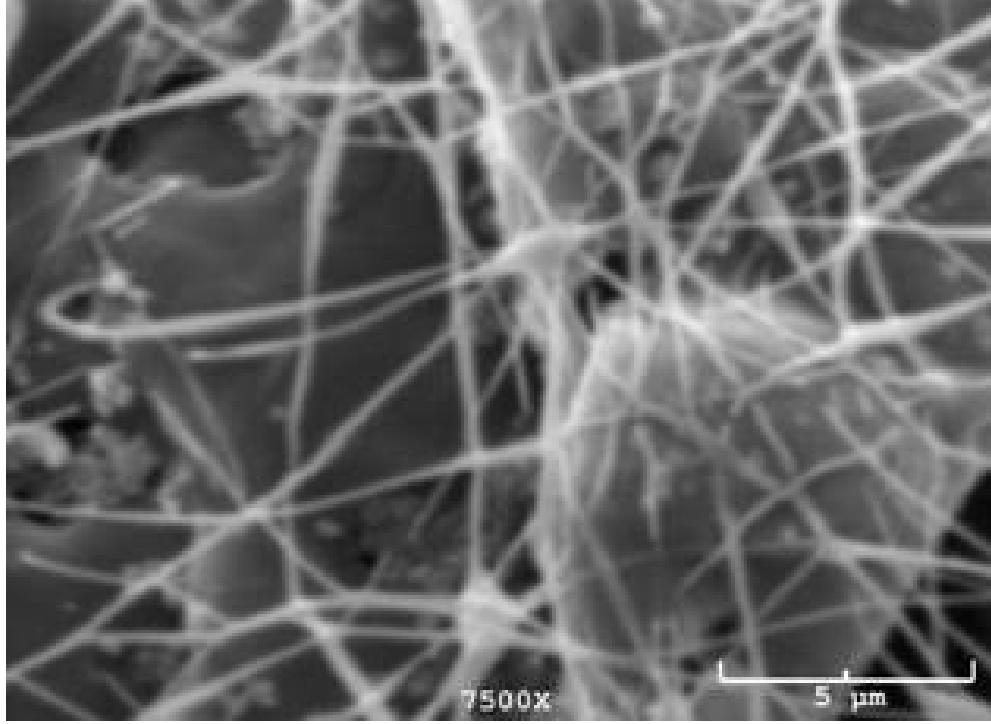


Şekil 10.8: Pleksiglas Odacık

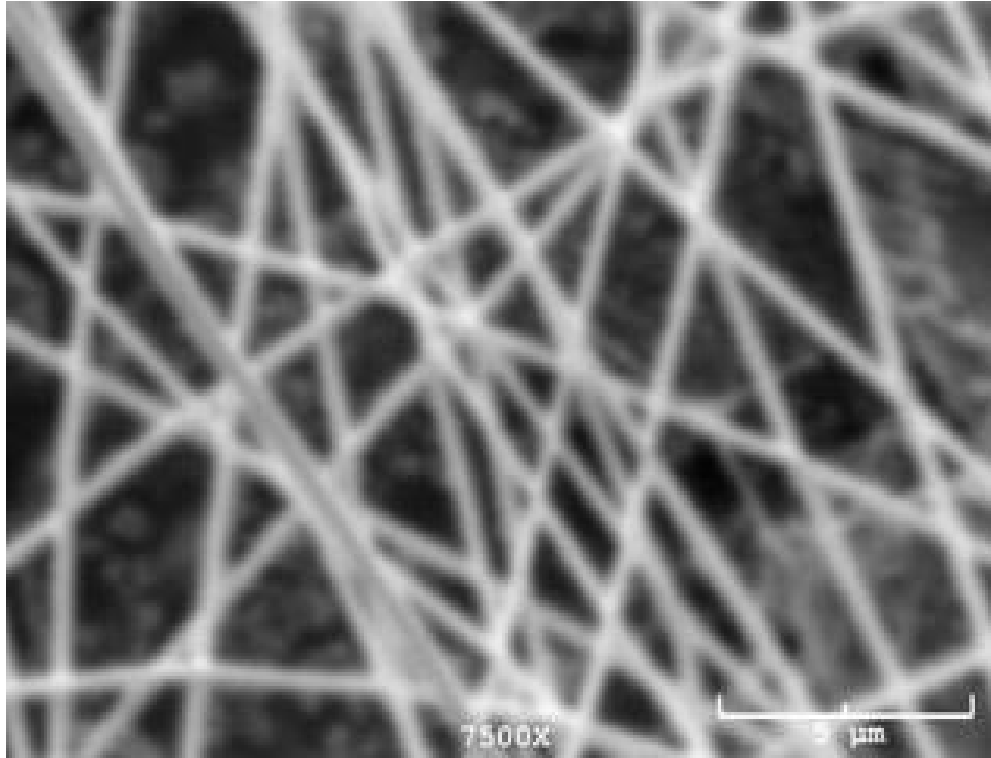
Yapılan deneylerde konsantrasyon, uygulanan gerilim ve toplayıcı ile besleme sistemi arasındaki mesafe değiştirilmiş olup bunların lif morfolojisine etkileri incelenmiştir. Ayrıca konsantrasyon ile kritik voltaj değeri arasındaki ilişkide incelenmiştir.

10.2.3.1 Çözelti Konsantrasyonunun Lif Morfolojisine Etkisi

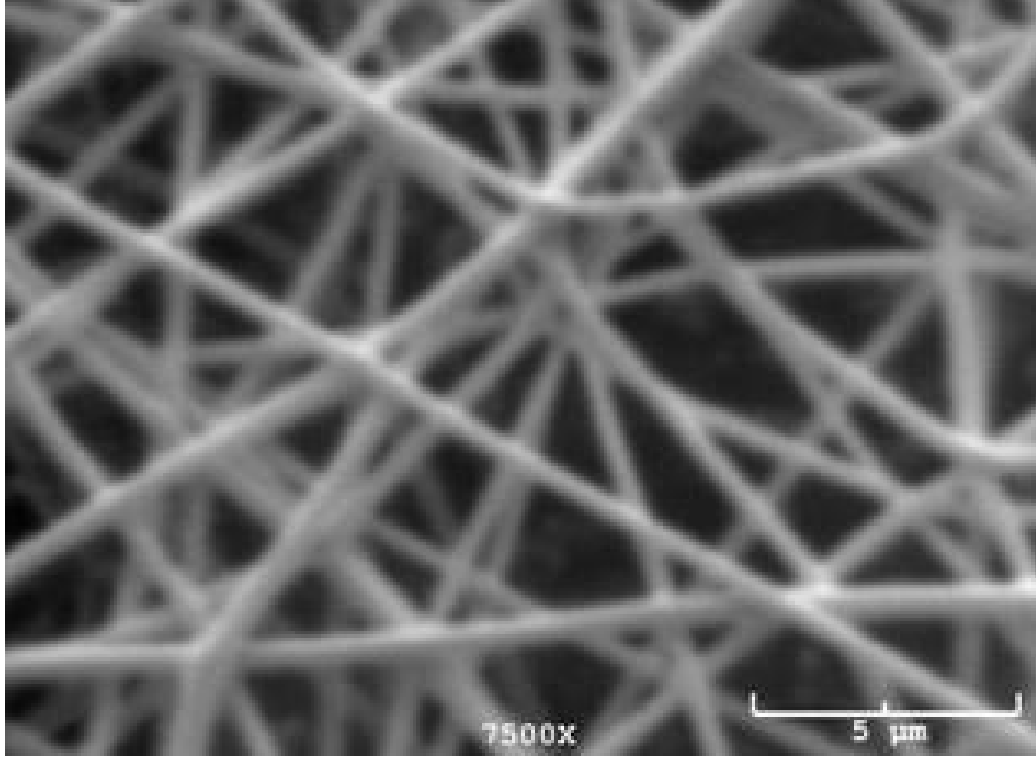
Yapılan literatür araştırmasında konsantrasyonun artmasıyla lif çapının arttığı ve konsantrasyonun azalmasıyla oluşan liflerdeki hata denilen boncuk yapısının arttığı önceki bölümlerde vurgulanmıştır. Yapılan deneylerde üç ayrı konsantrasyon değerine sahip PVA çözeltisi kullanılmıştır. Bunlar %5'lik, %10'luk ve %15'lik PVA çözeltileridir. Literatüre benzer bir ilişki yapılan deneyler sonucunda ortaya çıkmıştır. Deneylerde toplayıcı-besleme arası mesafe sabit olup 20 cm dir.



Şekil 10.9: % 5 lik PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafi

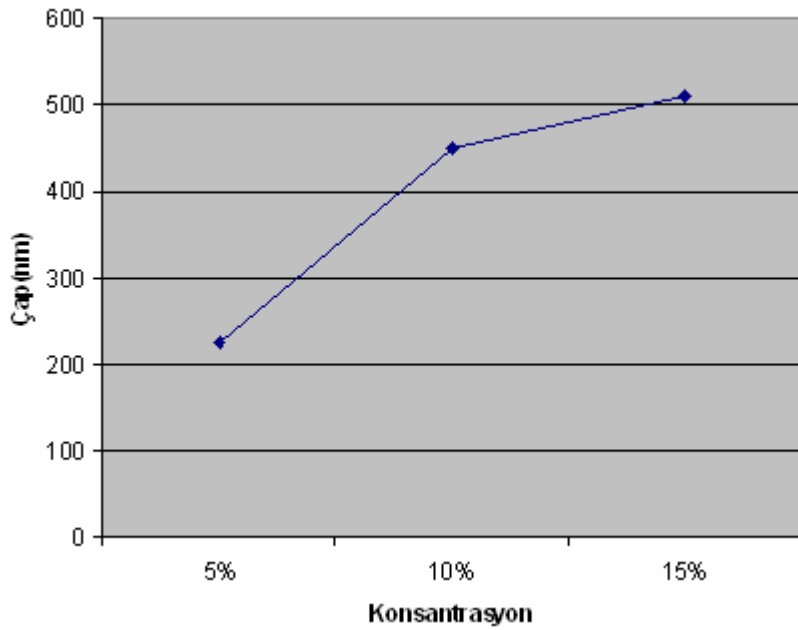


Şekil 10.10: % 10 luk PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafi



Şekil 10.11: % 15 Lik PVA Çözeltisinin SEM Fotoğrafı

Şekillerden görüleceği üzere konsantrasyon arttıkça liflerin boncuklu bir yapıdan daha düzgün bir yapıya doğru gitmektedir. Lif çapına etkisi de Şekil 10.12’de gösterilmiştir.

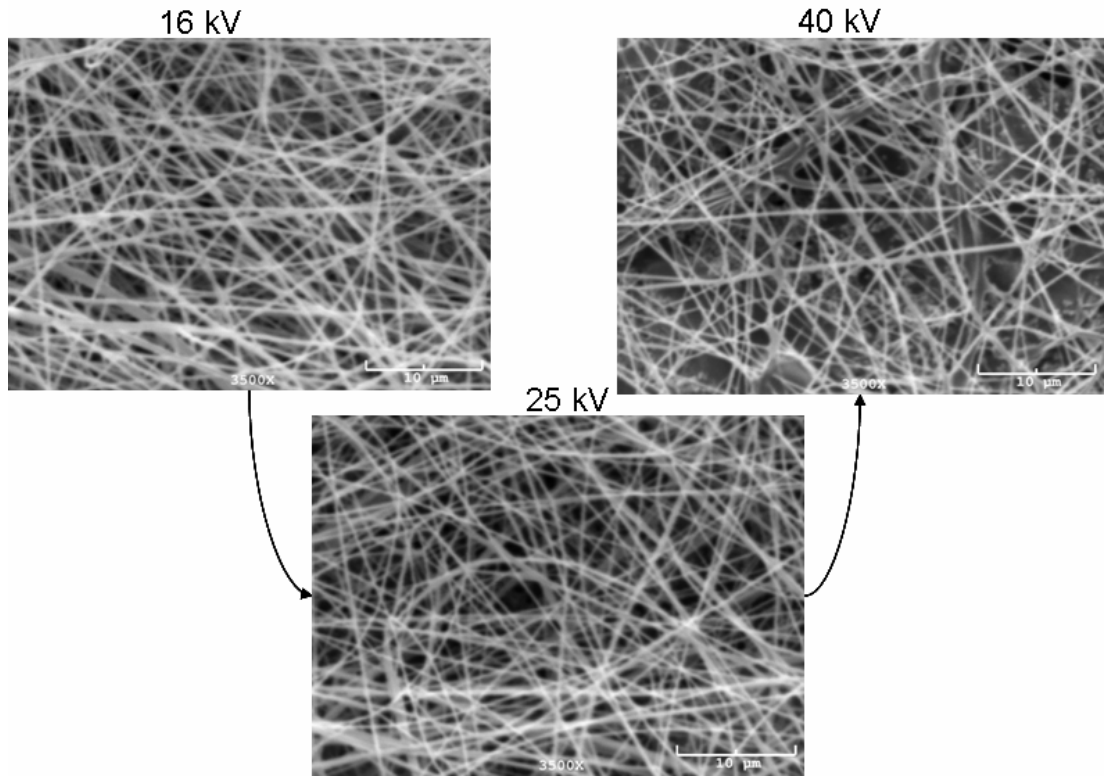


Şekil 10.12: Konsantrasyonun Nanolif Çapına Etkisi

Konsantrasyonun artmasıyla lif çapının arttığı Şekil 10.12’de açıkça görülmektedir.

10.2.3.2 Uygulanan Gerilimin Lif Morfolojisine Etkisi

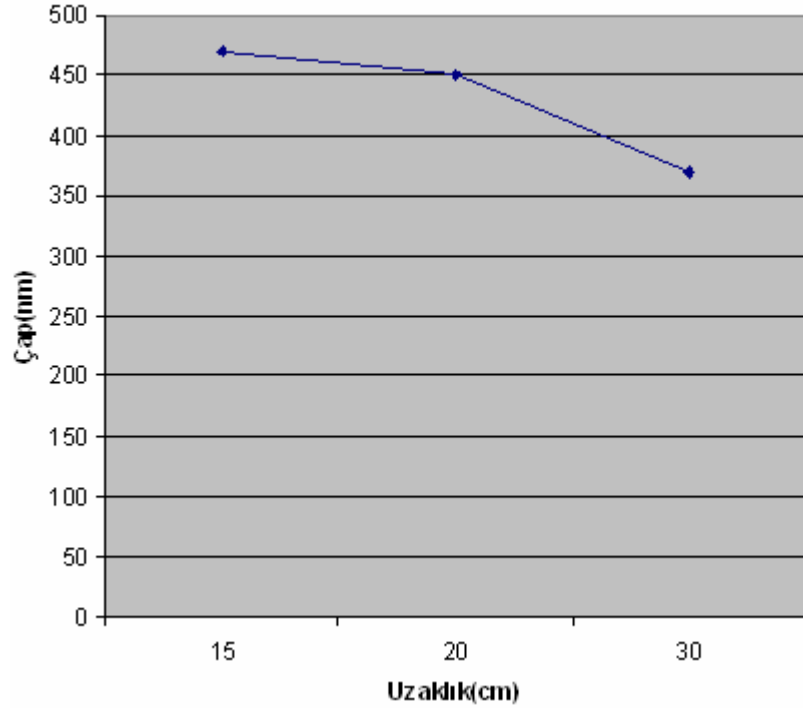
Uygulanan gerilimin toplayıcı ile besleme arasındaki mesafenin sabit kaldığı durumlarda artması ile nanoliflerin çapları genelde azalmaktadır fakat gerilimin artması ile besleme oranındaki düzensizlik lif çapını tam olarak kontrol altına alınamamaktadır. Voltajın artması ile toplayıcıdaki liflerin düzensiz bir hal aldığı SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. Ayrıca kısa mesafelerde lifler toplayıcıya tam olarak kurumadan ulaşmaktadır. Voltajın artması ile kısa mesafelerde lif oluşumu çözücünün uzaklaşmamasından dolayı gözlenmemektedir. Voltajın artması ile toplayıcıda toplanan liflerin düzgünlüğü artmaktadır. Şekil 10.13'de 16 kV'tan 25 kV'a çıktığında lif çapı azalırken, 40 kV'a çıktığında lifler hem ıslak hem de düzensiz bir şekilde toplayıcıda toplanmaktadır.



Şekil 10.13: Voltaj- Lif Morfolojisi İlişkisi

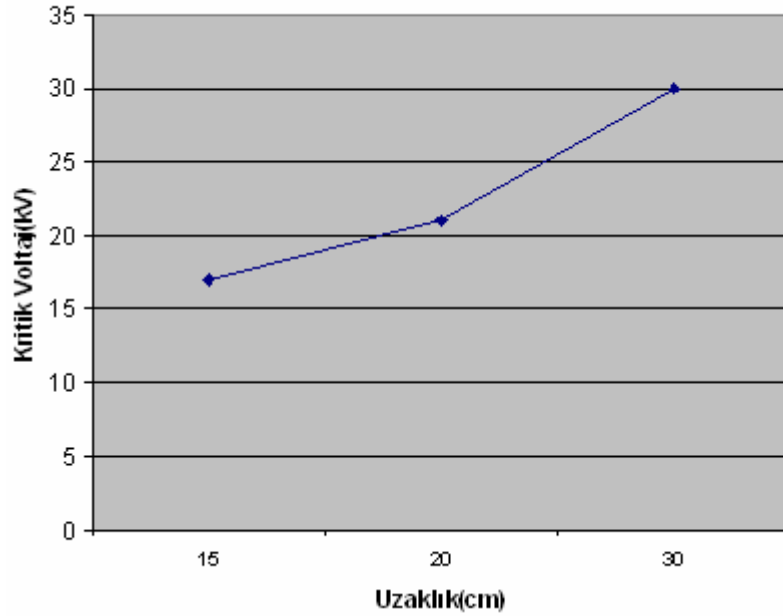
10.2.3.3 Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Lif Çapına Etkisi

Toplayıcı ile besleme arası mesafenin artışı damladan çıkan jetin yolunu uzatmakta ve whipping kararsızlığı ile birlikte yol daha da uzamaktadır. %10 luk PVA çözeltisi ile 15, 20 ve 30 cm mesafelerde kritik voltaj değerlerinde yapılan deneylerde lif çapının mesafenin artışıyla azaldığı gözlemlenmektedir.(Bakınız Şekil 10.14)



Şekil 10.14: Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Nanolif Çapına Etkisi

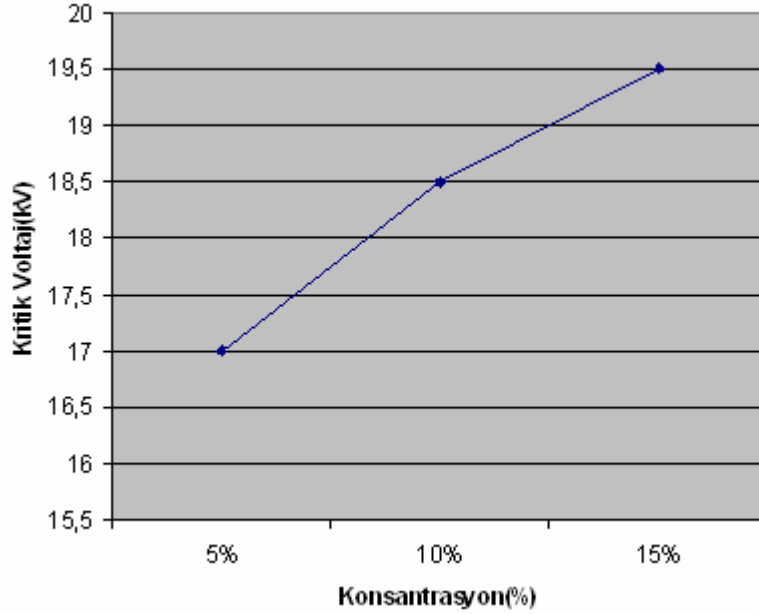
Fakat mesafe arttıkça işlemin gerçekleşmesi gereken kritik voltaj değeri de artış göstermektedir. (Şekil 10.15)



Şekil 10.15: Toplayıcı-Besleme Arası Mesafenin Kritik Voltaja Etkisi

10.2.3.4 Konsantrasyon-Kritik Voltaj Arasındaki İlişki

Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça viskozite değeri de artmaktadır. Bu nedenle jetin oluşabilmesi için gerekli olan potansiyel gerilim de artmaktadır. Deneyde 10 cm'lik sabit toplayıcı-besleme arası mesafede kritik voltaj değerinin konsantrasyonun artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. (Bakınız Şekil 10.16)



Şekil 10.16: Konsantrasyon-Kritik Voltaj Arasındaki İlişki

10.2.3.5 Polivinilalkol (PVA) Nanoliflerinin Çapraz Bağlama(Crosslink)

Denemeleri

Polivinilalkol (PVA) polimerinden elektro üretim yöntemiyle mükemmel nanolifler üretilmektedir fakat bu nanoliflerin tek dezavantajı suyla teması halinde çok çabuk bir şekilde bozulmalarıdır. PVA polimeri çok fonksiyonlu bir polimer olduğu için farklı kimyasallarla etkileşime girerek fiziksel özelliklerini değiştirme fırsatı bulabilmektedirler. Bu nanoliflerin suya karşı dirençlerini arttırmak amacıyla PVA polimer zincirindeki düz bağların çapraz bağlara dönüşmesi işlemine çapraz bağlama (crosslink) denilmektedir [130]. PVA polimerinin Poliakrilikasit (PAA) ve Boraks ile kimyasal etkileşimi ile suya karşı dirençlerinin arttığı literatürde ifade edilmiştir [130]. Bu nedenle deneylerde bu iki madde kullanılarak nanoliflerin suya karşı dirençleri artırılmak istenmiştir.

Boraks ile yapılan çözelti ile PVA çözeltisi karıştırıldığında bir başka çözelti oluşması beklenirken karışımın aniden katılaşıp çok esnek bir malzemeye

dönüştüğü gözlenmiş ve bu malzemeden nanolif yapmak mümkün olmamıştır. Bu oluşan malzeme yavaş yavaş çekildiğinde esneme gözlenirken, ani çekmelerde kopmalar gözlenmiştir.

PVA/PAA çözeltisi %10'luk PVA çözeltisi ile %5'lik PAA çözeltisinin 75/25 hacimsel oranı ile karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti elektro üretim işlemine tabi tutuldu. Hem bu çözeltiden bir numune hazırlandı hem de normal %10'luk PVA çözeltisinden aynı elektro üretim koşulları altında bir numune alüminyum folyo üzerinde hazırlandı. Sonra bu numuneler 1 saat 120 °C'de fırında bekletildi. Bu numuneler daha sonra su ile temas ettirildi. Sonuçta bir fark gözlemlenmedi. 1 gün sonra tekrar su ile temas sağlandı fakat yine bir fark gözlemlenemedi. Literatürde bu işlemde farklı kimyasal katkılarda, farklı moleküler ağırlıkta PAA kullanılarak çözelti yapılmaktaydı [130].

10.3 Eriyikten Elektro Üretim Yöntemiyle Nanolif Üretim Denemeleri

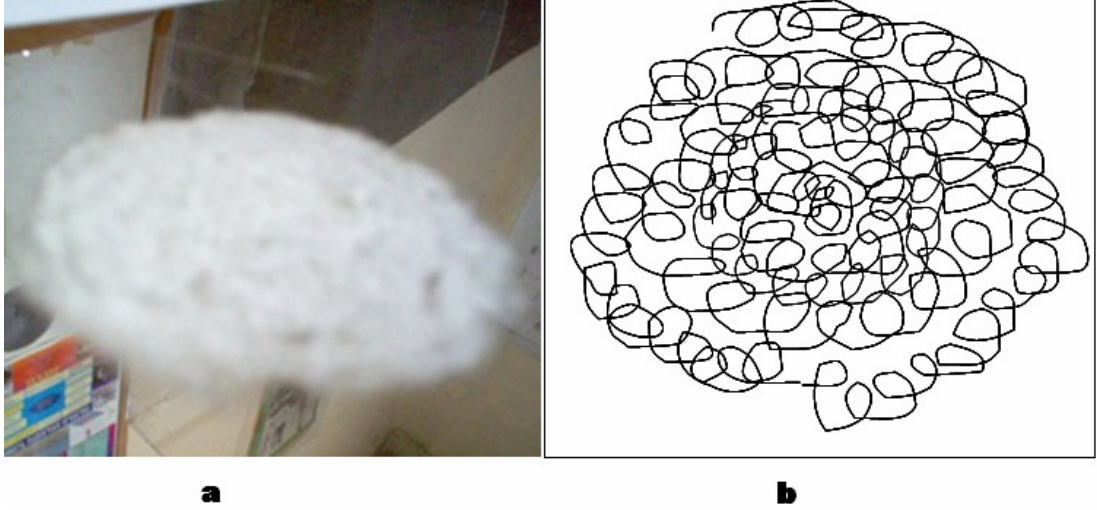
Eriyikten elektro üretim ile nanolif üretim denemelerinde kullanılan polimerler polipropilen (PP), polietilen (PE), poliüretan (PU) ve silikon mumudur. Bu polimerlerden PP, PE ve PU eritmek için öncelikle MFI test cihazı kullanılmıştır. MFI test cihazı ile sıcaklıklar 400 °C'ye çıkarılabilmektedir. Bu test düzeneğinin şekli 9. bölümde gösterilmektedir. Ayrıca bu polimerlerin granüllerini eritmek için ekstruder, silikon tabancası ve sıcak tabaka (hot plate) da kullanılmıştır. Silikon mumu için ise silikon tabancası kullanılmıştır. Bu düzeneklerin şekilleri Bölüm 9'da gösterilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda silikon tabancasında silikon mumu ve endüstriyel laboratuvar ekstruderinde polipropilen (PP) polimeri ile yapılan deneylerden olumlu sonuçlar alınabilmektedir. MFI test cihazında yapılan denemelerde toplayıcı ile test cihazı arasında meydana gelen elektriksel yük boşalmalarından dolayı işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan yüksek gerilim değerlerine ulaşamamıştır. Ayrıca polimerin düzeden çıktığı anda soğuk hava ile olan teması neticesinde polimer damlası soğuma ve katılaşma evresine girmekte bu da işlemin gerçekleşmesinin mümkün kılmamaktadır. Bunun yanında cihazın yalıtılması için pleksiglasdan bir odacık (Şekil 10.17) yapılmış ve işlemin orada gerçekleşmesi sağlanmıştır fakat olumlu bir sonuç alınamamıştır. Bunlara ek olarak düze çapı 2 mm' den 1 mm'ye indirilerek denemeler yapılmış fakat elektrik yük boşalmalarından

dolayı bu düzenden ileri de tekrar kullanılmak üzere diğer düzenerler üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.



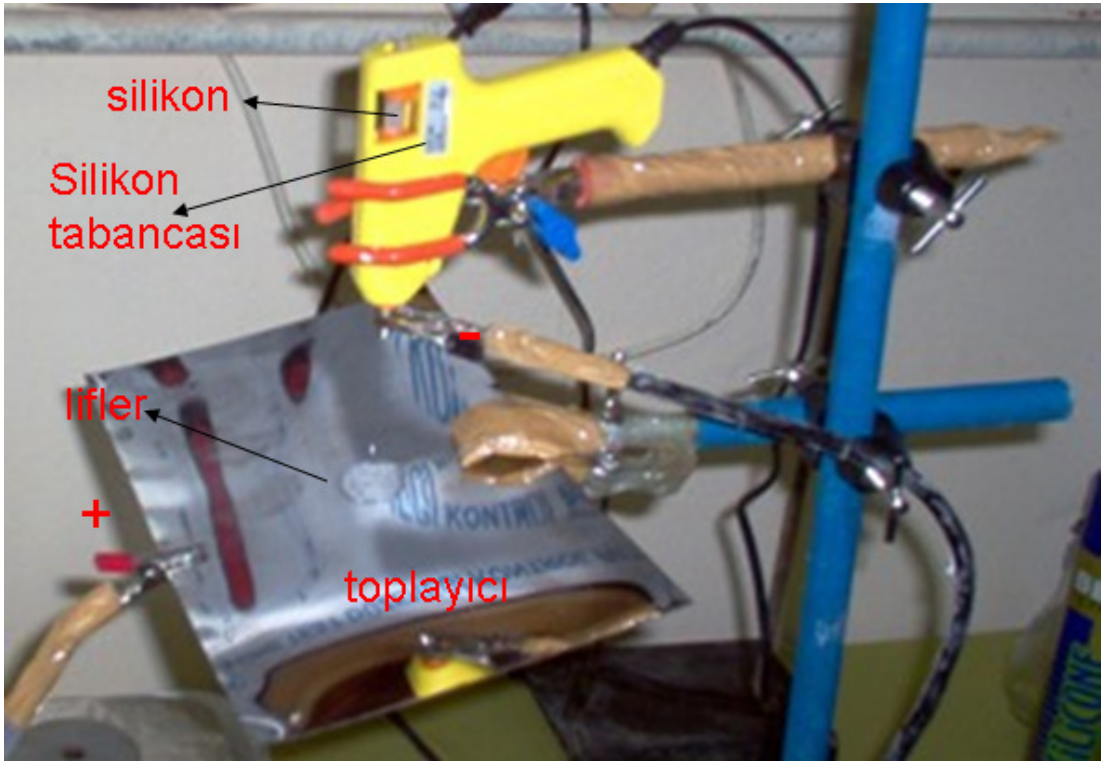
şekil 10.17: MFI Test Cihazında Elektro Üretim

Silikon tabancasında ilk olarak silikon mumu ile denemeler yapılmış ve silikon tabancasının ucundaki düzede bir damla meydana gelmiştir. 20-30 kV arasındaki gerilim değerlerinde damlada öncelikle bir koni oluşmuş ve sonra da jet halinde toplayıcıya doğru ilerlemiştir. Bu sırada toplayıcıya yakın yerlerde eğilme kararsızlığı (whipping) yapmaya başlayarak çok düzgün yuvarlaklar oluşturacak şekilde toplayıcıda toplanmışlardır. (şekil 10.18)



Şekil 10.18: Silikon Mumundan Oluşan Lifler a) Lif Fotoğrafi b) Liflerin Toplanma Şekli

Liflerin üretimi esnasında silikon tabancasının düzesi ile toplayıcı arasındaki mesafe 7-10 cm olarak alınmıştır. Daha düşük uzunluklarda yük boşalması meydana gelmiştir. Daha yüksek mesafelerde ise silikon düzeden katılma eğilimi gösterdiği için işlem gerçekleştirilememiştir. İşlem Şekil 10.19’da gösterilmiştir.



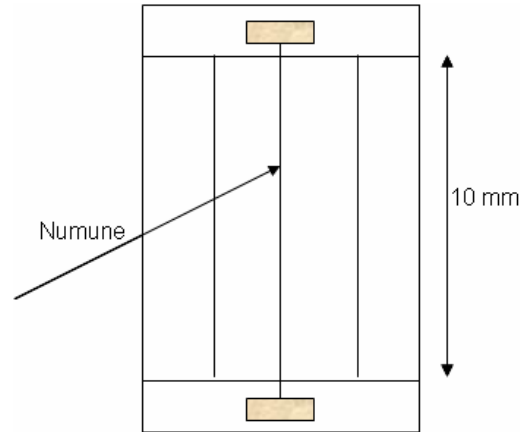
Şekil 10.19: Silikon Tabanlı Elektro Üretim Düzenegi Fotoğrafi

Üretilen silikon monofilamentlerine Marmara Üniversitesi Tekstil Öğretmenliği Bölümü fiziksel test laboratuvarında Instron Mukavemet ölçüm test cihazında 10 m/dakika test hızında özel hazırlanan numunelerde (Bakınız Şekil 10.20) testler yapılmış sonuçlar Tablo 10.1’de verilmiştir.

Tablo 10.1: Silikon Monofilamentlere Mukavemet Ölçüm Deney Sonuçları

| Numune Sayısı | Uzama (mm) | % Uzama | Kopma Kuvveti (gf) |
|----------------|------------|---------|--------------------|
| 1 | 13,2 | 130,2 | 9,4 |
| 2 | 35,89 | 358,9 | 14,8 |
| 3 | 16,36 | 163,6 | 8,1 |
| 4 | 4,16 | 41,6 | 10,7 |
| 5 | 6,14 | 61,4 | 8,5 |
| 6 | 7,66 | 76,6 | 10,7 |
| 7 | 3,07 | 30,7 | 9,4 |
| 8 | 24,4 | 24,4 | 18 |
| 9 | 10,36 | 103,6 | 10,7 |
| 10 | 10,9 | 109 | 13,4 |
| 11 | 4,46 | 44,6 | 8,1 |
| Ortalama | 12,41 | 124,1 | 11,1 |
| Standart Sapma | 9,99 | | 3,124 |

Test numuneleri test cihazı için özel hazırlanan kâğıdın ortasına 10 mm uzunluğunda lif sabitlenir daha sonra makineye takılan test numunesinin mukavemetine bakmak için kâğıdın kenar kısımları kesilerek numune klipsler arasında tutturulur ve teste başlanır.



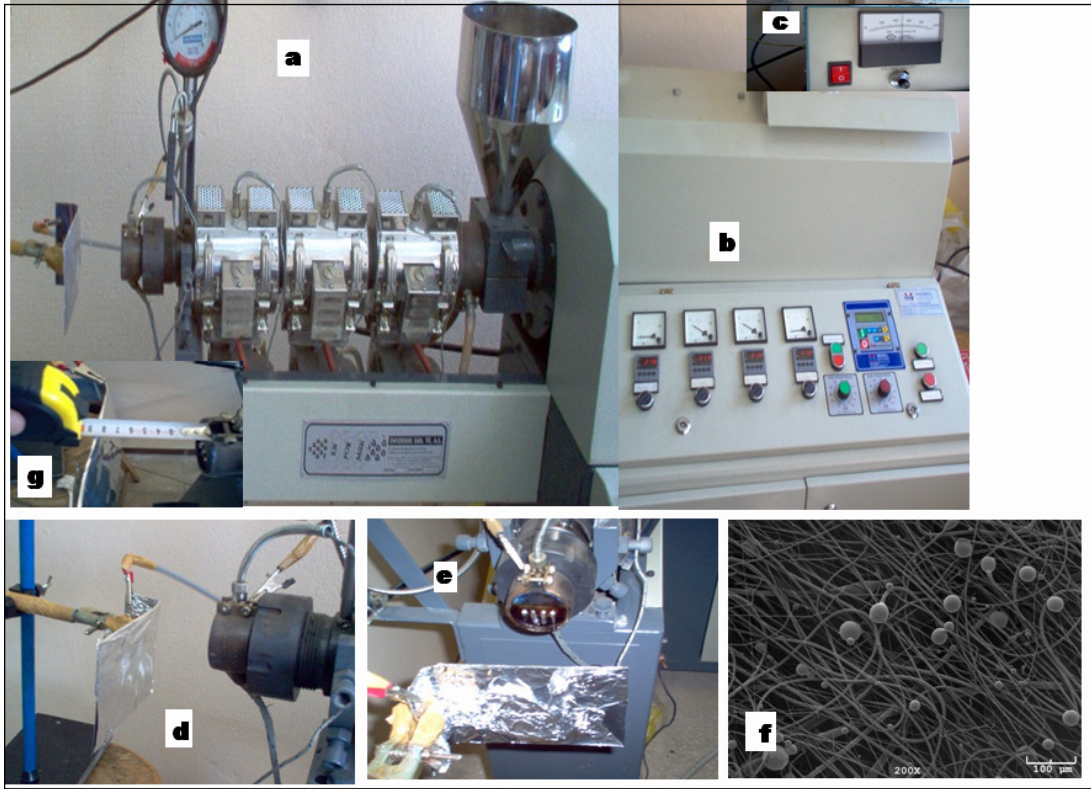
Şekil 10.20: Tek Lif Mukavemet Test Numunesi

Hem MFI test cihazında hem de silikon tabancasında polietilen, polipropilen ve poliüretan polimerleri eritmeye çalışılmıştır. Fakat silikon tabancasında PP, PE ve PU polimerleri yeterli sıcaklık olmadığından dolayı lif oluşumu işlemi

gerçekleştirilememiştir. Daha sonraki çalışmalarda ve özellikle de imal edilen yeni düze ile MFI test cihazında da lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları daha başka raporlarda sunulacaktır.

10.3.1 Polipropilen (PP) Polimerinin Ekstruderde Elektro Üretim İşlemi

Ekstruder kullanılarak yapılan elektro üretim düzeneği Şekil 9.10'da gösterilmiştir. Şu ana kadar yapılan literatür çalışmalarında polipropilen polimerinin seçilmesinin sebebi eriyikten kullanımda işlemde nispeten kolaylık sağlaması ve moleküler ağırlığının on binlerden yüz binlere değişen aralıkta bulunmasının mümkün olmasıdır [47]. Eriyikten üretim sistemlerinde düze ile toplayıcı arasındaki mesafeyi genelde 3-5 cm [37-39,47] olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada 3-5 cm de çok sıkça olan elektrik yük boşalmaları meydana gelmiştir. Bu nedenle denemelerde 7-10 cm arasında değerler kullanılarak elektro üretim işlemi yapılmaya başlanmıştır. Ekstruderle yapılan çalışmada polipropilen granülleri dozajlama ünitesinden ve dört adet ısıtma bölgesinden geçerek düzeye ulaşmaktadır. Düzede dört adet delik ve bu deliklerin çapı ise 3 mm idi. Yapılan deneyde vida hızı minimum hızda hatta bazı durumlarda durdurularak çalışıldı. Çünkü vida hızı ile belsime oranı artmaktaydı ve delik çapları da normalden çok büyük olduğu için gerekli olan asılı damla elde edilemiyordu. Ekstruderin ısıtma bölgeleri kademeli olarak arttırılmaktaydı ve sırasıyla 220 °C, 235 °C, 250 °C ve 270 °C idi. Bu deneyde de MFI cihazında karşılaşılan damlanın soğuma ve katılaşması dezavantajı ile karşı karşıya kalınmıştı. Ama düzenin büyük olması bu katılaşmayı minimum seviyelerine çekti ve Taylor konileri damlalar üzerinde gözlemlendi. Uygulanan gerilim 50-60 kV arasında iken aradaki mesafe 9 cm idi. Sistemin genel görünüşü Şekil 10.21'de gösterilmiştir. Toplayıcı olarak alüminyum folyo kullanılmıştır. Üretim esnasında düze üzerinde bekleme zamanı çok olan polimer eriyiği bozulmakta idi ve düze belli aralıklarla temizlendi. Güç kaynağının gerilim arttırma düğmesi önceki deneylerde özellikle çözelti ile yapılan deneylerde kademeli bir şekilde arttırılmakta ve koni oluşumu sırasında sabitlenip kritik voltaj değeri rapor edilmekteydi. Fakat bu çalışmada istenilen voltaj değeri önceden ayarlanıp güç kaynağı daha sonradan çalıştırılmıştır. Böylece bir saniyeden daha kısa bir sürede o voltaj değerine ulaşmak mümkün hale gelmiştir.



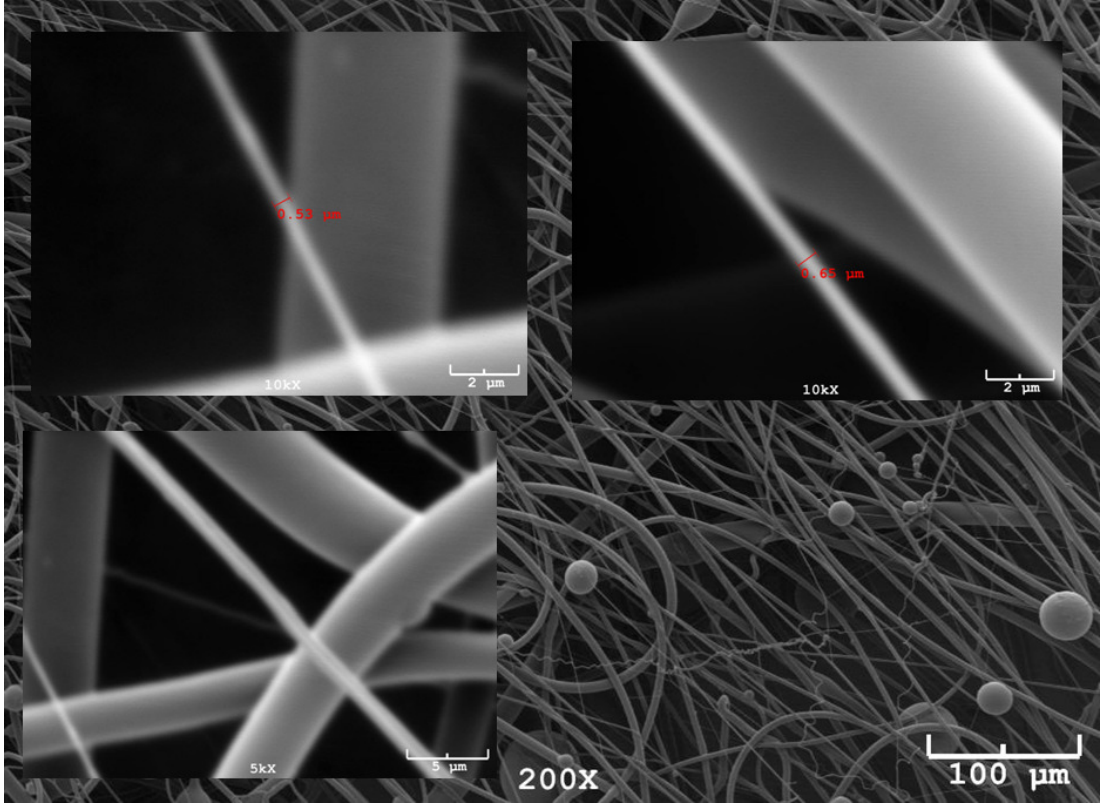
Şekil 10.21: Ekstruderli Elektro Üretim Yönteminin Genel Görünüşü a) Ekstrüder bölgesi, b) Kontrol paneli, c) Güç kaynağı, d) Düze-toplayıcı bölgesi, katot ve topraklama uçları, e) Düze ve toplayıcının önden görünüşü, f) Toplanan liflerin SEM fotoğrafı, g) Düze-toplayıcı arası mesafe 9 cm

10.3.1.1 Polipropilen Liflerinin SEM ile Analizi

Üretilen lifler SEM aracılığı ile fotoğraflanmış ve toplayıcı üzerinde 400 nm den 20 mikron seviyelerine kadar değişen aralıklarda lifler üretilebilmiştir. (Bakınız Şekil10.22) Şekilde de görüldüğü gibi bazı bölgelerde büyük küreler mevcuttur, bunlara boncuk denilebilir. Bu boncukların oluşum sebebi olarak liflerin toplayıcıya ulaştıklarında kısmen ıslak olmaları, düzensiz besleme oranı ve aşırı akışkanlık olarak sıralanabilir. Nanolif denilebilecek lifler olmasına rağmen ortalama lif çapı 5-10 mikron arasında değişmektedir. Bu nedenle denemelerdeki bazı eksiklikler şöyle sıralanabilir;

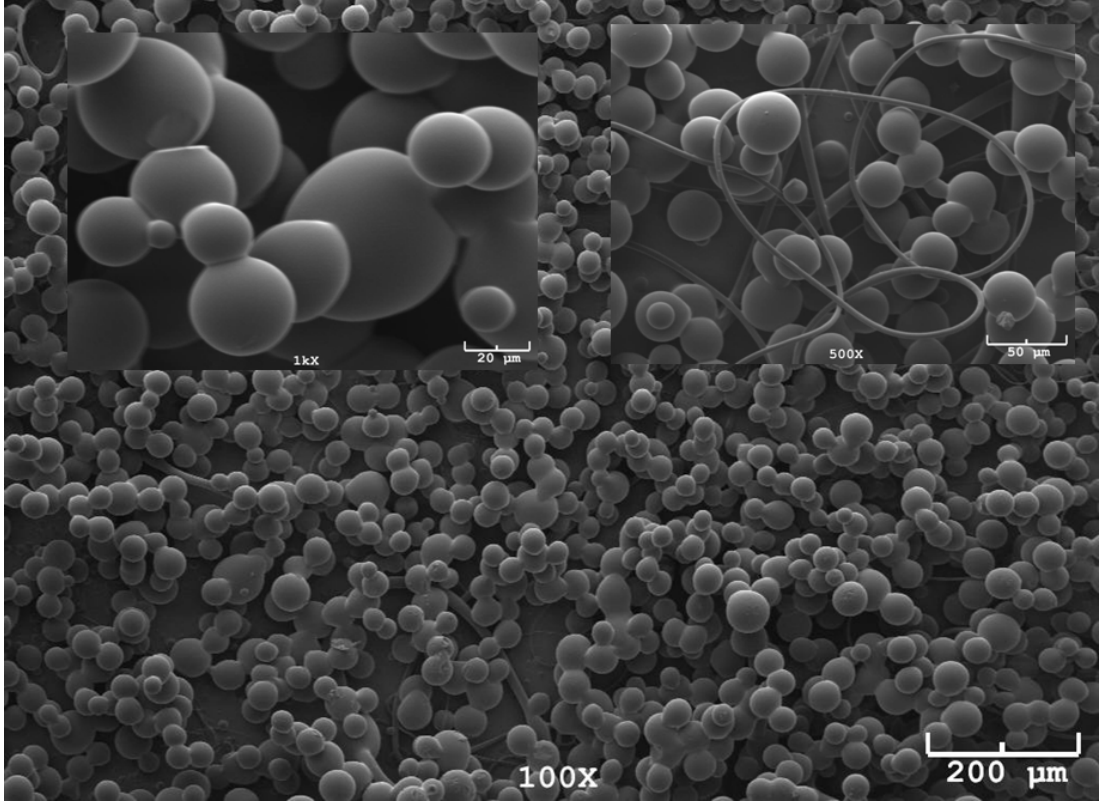
- Düze çaplarının büyük olması,
- Düzensiz besleme oranı
- Damlanın soğuma ve katılaşmasıdır.

Bu eksiklikler giderilirse liflerin hem düzenli bir çap dağılımı hem de boncuksuz bir yapı teşkil edeceği öngörülmektedir.



Şekil 10.22: Polipropilen Liflerin SEM Görüntüleri

Bunun yanı sıra düze üstünde kalan polimer eriyiğinin fazla sürede kalması polimeri bozulmasına ve akışkanlığının artmasına sebep olmakta böylece toplayıcı üzerinde tamamıyla boncuklar oluşturmuştur. (Şekil 10.23)



Şekil 10.23: Polipropilen Boncukların SEM Fotoğrafi

Son on yılı aşkın bir süredir, elektro üretim alanında çok önemli atılımlar ve başarılar olmuştur. Birçok değişik polimerlerden ticari olarak süper mekanik özellikler gösterdiğine inanılan nano ölçekte lifler elektro üretim ile elde edilmektedir. Araştırmaların çoğu polimer çözeltilisinden lif üretimi üzerine odaklanmışlardır, fakat daha ucuz ve çevre bakımından dost ve güvenli olan eriyikten üretim yönteminin elektro üretim olabilme fizibilitesinin alternatif bir yöntem olarak uygulanma isteği bu denemelerin yapılmasına sebep teşkil etmiştir.

11. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Elektro üretim yöntemi nanometre mertebelerinde çapa sahip lif yapmak için hızlı ve basit bir yöntemdir. Bu yöntem ile özellikle birim kütleden elde edilecek yüzey alandaki artış ve sonucunda ortaya çıkan gözeneklilikle birlikte hem filtre sektöründe hem de tıbbi sektörlerde büyük bir kullanım alan oluşturmuştur. Elektro üretim metodu tekstil sektöründe özellikle nonwoven sektörüne yeni bir yöntem olarak girmiştir ve ileri de yapılacak çalışmalarla endüstriyel anlamda büyük önem arz edecektir. Bu bağlamda yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Kurulan düzeneklerle elektrostatik kuvvetin etkisiyle polimerlerden nano mertebelerindeki çaplara sahip lifleri üretmek mümkün hale gelmiştir.
- Polimerler hem eriyik halde hem de çözelti halinde işleme tabi tutulmuş ve lif üretilebilinmiştir.
- Sıvıların elektrostatik kuvvetler etkisi altında daha çabuk ve daha küçük parçalara ayrıldıkları su ve boya deneyleriyle sabittir.
- Genel anlamda çözültiden elektro üretim için Polivinilalkol(PVA), eriyikten elektro üretim için ise polipropilen(PP) polimerleri kullanılmıştır.
- Elektro üretim işlemine etki eden parametrelerden
 - Konsantrasyon ve dolaylı yoldan viskozite,
 - Uygulanan gerilim (Voltaj)
 - Besleme ünitesi-toplayıcı arasındaki mesafe
 - Sıcaklık(erime)
 - Besleme ünitesi farklılığı(Şırınga-metal çubuk) sürekli-sürekli gibi değişkenler incelenmiş ve literatür çalışması ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda genelde literatürle paralellik ortaya çıkmıştır.
- Konsantrasyonun artmasıyla viskozite artmakta ve lif çapı kalınlaşmakta fakat daha düzgün hatasız bir yapı sergilemektedir. Konsantrasyonun azalmasıyla lif çapı azalmakta fakat boncuk hataları meydana gelmektedir.

- Voltajın artması bir değere kadar lif çapını azaltma eğiliminde iken belli bir değerin üstünde beslemeden kontrolsüz polimer aktarılmasıyla lifler karmaşık bir yapı şeklinde toplayıcıda toplanmışlardır.
- Belseme ile toplayıcı arasındaki uzaklık elektrik alan gücünü zayıflatmakta fakat jetin takip edeceği yolu uzattığından liflerin daha ince ve kuru bir halde toplayıcı da toplanmasına sebebiyet vermektedir.
- Kurulan düzeneklerden sıcak tabaka(hot plate) düzeneği dışındaki diğer düzeneklerden olumlu sonuçlar alınmıştır.
- Tekstil sektöründe kullanılmayan özellikle yapıştırıcı malzeme olarak kullanılan silikondan mikron mertebelerinde monofilamentler elde edilmiş ve bunların mukavemet değerleri ölçülmüştür. (Bakınız Tablo 11.1) Sonuçta lif mukavemeti ortalama 11,1 gf olarak değişirken ortalama uzaması % 124 civarındadır.

Elektro üretim yöntemi önü açık ve geliştirilmeye ihtiyacı olan bir yöntem olup bazı eksiklikleri mevcuttur.

Bu eksiklikler araştırma geliştirme ile giderilecek eksiklikler olup yaygın bilinenler şöyle sıralanabilir

- Proses çıktısının düşük olması
- Düşük molekül oryantasyonu
- Yetersiz mekanik özellikler
- Yüksek çap dağılımı

Geliştirilmeye önü açık olan elektro üretim yönteminde ileride çalışacak olan araştırmacılar ve öğrencilere önerilmesi gereken bazı fikirler aşağıda sıralanmıştır.

- Elektro üretim işlemi disiplinler arası bir yöntem olup bunlar; elektrik fiziği, akışkanlar mekaniği, polimer kimyası, mekanizma, tekstil gibi disiplinleri içerir bu nedenle bu disiplinler literatür olarak iyi bir şekilde anlaşılması gerekir.
- Elektro üretim işlemi çevresel etkilerden oldukça etkilendiği için hem çözelti hem de eriyik işlemleri için kapalı bir ortamda çevresel şartların ayarlanabilir odacıklar tasarlanarak yapılmalıdır.
- Farklı hareketli toplayıcılar tasarlanmalı ve bu toplayıcılar hassas bir şekilde ayarlanabilir olmalıdır.

- Elektro üretim sırasında oluşan whipping kararsızlığı kontrol edilebilir olmalı bunun için besleme ünitesi ile toplayıcı arasına yardımcı elektrot sistemleri kullanılmalıdır.
- Eriyikten elektro üretim sırasında düzenin aşağı yönde, yatay yönde ve yukarı yönde beslemeye müsait bir tasarım olması gerekmektedir.

Sonuç olarak, elektro üretim yöntemi kullanılan düzenekler olarak basit bir yöntem olmasına rağmen, lifin özelliklerini etkileyen çok sayıda farklı parametrelere sahip olması ve özellikle de multidisipliner bir işlem olması dolayısı ile karmaşık bir yöntemdir. Ancak, bu yöntem nanolif üretimi için en etkili ve verimli yöntem olarak literatüre girmiştir. Yöntem, endüstriyel olarak son yıllarda, özellikle tıbbi amaçlı ve filtreleme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin, 21. yüzyılın nanoteknolojisinde önemli bir yer teşkil edeceği yaygın kanaati mevcuttur. Bu çalışmanın, özellikle nanolif üretimi bakımından ülkemiz bilimsel çalışmalarına öncü katkı sağladığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/stratejikteknoloji/nano.pdf>
- [2] <http://www.hillsinc.net/>
- [3] **Şenol, F., Tayyar, E., Doğan, G. ve Yaman, N.**, 2005. Nanolifler ve Uygulama Alanları, *Tekstil Maraton*, 3, 20-25.
- [4] **Erkan, G., Erdoğan, H. ve Kayacan, O.**, 2005. Tekstil Sektöründe Nanoteknoloji Uygulamaları, *Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makineleri Kongresi* Gaziantep, TÜRKİYE, ay ve gün 19-26
- [5] **Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Haris, D. and Beck Tan, N. C.**, 2001. The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, 42, 261-272.
- [6] http://msewww.engin.umich.edu:81/people/milty/equipment_electrospinning.php
- [7] **Grafe, T. and Graham, K. M.**, 2003. Nanofiber Webs From Electrospinning, *Nonwovens in Filtration - Fifth International Conference*, March 2003, Stuttgart, GERMANY, 1-5.
- [8] **Lyons, J. and Kaufmann, J.**, 2004 Electrospinning: Past, Present & Future, *Textile World* 154, 8, 46-48.
- [9] **Koç E. ve Demiryurek O.**, 2004. Sentetik Lif Üretim Esasları Ve Tekstilde Ekstrüzyon İşlemi, *Tekstil Teknoloji*, 9, 100-118.
- [10] **Demir, A. and Behery, H.M.**, 1997. Synthetic Filament Yarn Texturing Technology, Pp: 17-25, Prentice Hall, USA.
- [11] **Rangkupan, R.**, 2002. Electrospinning Process of Polymer Melts, *PhD Thesis*, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- [12] **Goswami, J., Martindale J.G., and Scardino F.**, 1977. Textile Yarns, Technology, Structure and Application, John Wiley, New York.
- [13] <http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm>
- [14] **Barham, P.J.**, 1986. Strong Polymer Fibers, *Physics Technology*, 17, 167-173.
- [15] **Tsai, P.P., Chen, W. and Roth, J.R.**, 2003. Investigation of Meltblown Microfiber and Electrospun Nanofiber Fabrics Treated By a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma, *Proceedings of the 13th International TANDEC Nonwovens Conference*, Knoxville, 1-23.
- [16] **Demir, A., ve Oruç, F.**, 2004. Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi, *Tekstil Araştırma Dergisi*, 2, 28-30.

- [17] http://www.apparesearch.com/education_research_nonwoven_melt_blown_technology.htm
- [18] <http://www.kodoshi.co.jp/english/images/meltblown.gif>
- [19] **Kikutani, I, Radhakrishnan, J., Arikawa, S., Takaku, A., Okui, N., Jin, N., Niwa, F. and Kudo, Y.**, 1996. High-Speed Melt Spinning of Bicomponent Fibers: Mechanism of Fiber Structure Development in Poly (ethylene terephthalate)/ Propylene System, *Journal Applied Polymer Science*, 62, 1913-1924.
- [20] **Kataphnan, W.**, 2004. Electrospinning and Potential Applications, *PhD Thesis*, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- [21] **Lam, H. L.**, 2004. Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns, *PhD Thesis*, The Faculty Of Drexel University.
- [22] **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.
- [23] **Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Reneker, D. H.**, 2001. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers , *Journal of Applied Physics*, 90-9, 4837-4846.
- [24] **Sanders E. H.**, 2005. Electrostatic Processing of Polymers and Polymer Composites, *PhD Thesis*, Virginia Commonwealth University.
- [25] **Reneker, D.H , Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Fong, H.**, 2000. Bending instability of electrical charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning., *Journal of Applied Physics*, 87-9 ,4531-4547.
- [26] **Pawlowski, K.J., Belvin, H.L., Raney, D.L., Su, J., Harrison, J.S. and Siochi, E.J.**, 2003. Electrospinning Of A Micro-Air Vehicle Wing Skin, *Polymer*, 44, 1309-1314.
- [27] **Reneker, D. H. and Chun, I.** 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology* 7, 216-223.
- [28] **Marginean, I., Parvin, L., Heffernan, L. and Vertes, A.**, 2004 Flexing the Electrified Meniscus: The Birth of a Jet in Electrospays, *Analytical Chemistry*, 76, 14, 4202-4207.
- [29] **Desai, K.**, 2004. Electrospinning and Phase Characterization of Polyaniline/Poly Methymethacrylate Blends, *MSc Thesis*, The Faculty Of The Department Of Chemical and Nuclear Engineering University Of Massachusetts Lowell.
- [30] **Mohan, A.**, 2002. Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs, *MSc Thesis*, The Graduate Faculty of North Carolina State University.
- [31] **Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S. and Ramkumar, S.S.**, 2005. Electrospinning of Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557-569.

- [32] **Sun, Z.**, 2005. Design and Engineering of Submicron Structures By Electrospinning Process, *PhD Thesis*, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- [33] **Hohman, M.M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P.**, 2001. Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory, *Physics Of Fluids*, 13-8, 2201- 2220.
- [34] **Huang, M.Z., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S.**, 2003. A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites, *Composites Science And Technology*, 63, 2223-2253.
- [35] **Fong, H., Chun, I. and Reneker, D.H.**, 1999. Beaded Nanofibers During Electrospinning, *Polymer*, 40, 4585-4592.
- [36] **Wang, Y., Yang, Q., Shan, G., Wang, C., Du, J., Wang, S., Li, Y., Chen, X., Jing, X. and Wei, Y.**, 2005. Preparation of Silver Nanoparticles Dispersed in Polyacrylonitrile Nanofiber Film Spun By Electrospinning, *Materials Letters*.
- [37] **Larrondo, L.,and Manley, J.**, 1981. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 909-920.
- [38] **Larrondo, L.,and Manley, J.**, 1981. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. II. Examination of the Flow Field in an Electrically Driven Jet, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 921-932.
- [39] **Larrondo, L.,and Manley, J.**, 1981. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 933-940.
- [40] **Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Reneker, D. H.**, 2001. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Physics*, 90-9, 4837-4846.
- [41] **Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C.**, 2001. Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities, *Polymer*, 42, 9955-9967.
- [42] **Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C.**, 2001. Electrospinning: A Whipping Fluid Jet Generates Submicron Polymer Fibers, *Applied Physics Letters*, 78-8,1-3.
- [43] <http://fluid.ippt.gov.pl/sblonski/nanofibres.html>
- [44] **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.
- [45] **Kim, C., Park, S.-H., Lee, W.-J. and Yang, K.S.**, 2004. Characteristics of Supercapacitor Electrodes of PBI-Based Carbon Nanofiber Web Prepared by Electrospinning, *Electrochimica Acta*, 50, 877-881.

- [46] **Min, B.M., Lee, S.W., Lim, J.N., Youb, Y., Lee, T.S., Kang, P.H. and Park, W.H.**, 2004. Chitin and Chitosan Nanofibers: Electrospinning of Chitin And Deacetylation of Chitin Nanofibers, *Polymer*, 45, 7137-7142.
- [47] **Lyons, J., Li, C. and Ko, F.**, 2004. Melt-Electrospinning Part I: Processing Parameters and Geometric Properties, *Polymer*, 45, 7597-7603.
- [48] **He, J.-H., Wan, Y.-Q. and Yu, J.-Y.**, 2004. Application of vibration technology to polymer electrospinning, *Internatioanl Journal of Nonlinear Science And Numerical Simulation*, 5-3, 253-262.
- [49] **Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J.H. and Greiner, A.**, 2003. Compound Core-Shell polymer Nanofibers by Co-Electrospinning, *Advanced Materials*, 15-20, 1929-1933.
- [50] **Li, D., Babel, A., Jenekhe, S. A. and Xia, Y.**, 2004. Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared By Electrospinning with a Two-Capillary Spinneret, *Advanced Materials*, 16, 22, 2062-2066.
- [51] **Yu, J.H., Fridrikh, S. V. and Rutledge, G. C.**, 2004. Production of Submicrometer Diameter Fibers By Two-Fluid Electrospinning, *Advanced Materials*, 16, 17, 1562-1566.
- [52] **Zhang, Y., Lim, C. T., Ramakrishna, S. and Huang, Z. M.**, 2005. Recent Development of Polymer Nanofibers for Biomedical and Biotechnological Applications, *Journal Of Material Science: Materials in Medicine*, 16, 933-946.
- [53] **Gupta, P., and Wilkes, G. L.**, 2003. Some Investigations on The Fiber Formation By Utilizing a Side-by-side Bicomponent Electrospinning Approach, *Polymer*, 44, 6353-6359.
- [54] **Li, D., and Xia, Y.**, 2004. Elelctrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?, *Advanced Materials*, 16-14, 1151-1169.
- [55] **Ding, B., Kimura, E., Sato, T., Fujita, S. and Shiratori, S.**, 2004. Fabrication of Blend Biodegradable Nanofibrous Nonwoven Mats via Multi-Jet Electrospinning, *Polymer*, 45, 1895-1902.
- [56] **Tsai, P.P., Chen, W.W. and Roth, J.**, 2004. Investigation of the Fiber, Bulk and Surface Properties Of melt blown and Electrospun Polymeric Fibers, *International Nonwovens Journal*, 13-3, 17-23.
- [57] **Lyons, J. M.**, 2004. Melt Electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis, *PhD Thesis*, The Faculty Of Drexel University.
- [58] **Theron, S. A., Yarin, A.L., Zussman, E. and Kroll, E.**, 2005. Multiple Jets in Electrospinning: Experiment and Modeling, *Polymer*, 46, 2889-2899.
- [59] **Yarin, A. L., and Zussman, E.**, 2004. Upward Needleless Electrospinning of Multiple Nanofibers, *Polymer*, 45, 2977-2980.
- [60] **Martinova, L., Pradny, M. and Michalek, J.**, 2005. Electrospinning Of Polymer Blends Giving The Submicron Fibers, 5. *Uluslararası İstanbul Tekstil Konferansı*, İstanbul, TÜRKİYE, Mayıs 19-21.

- [61] **Mo, X., and Weber, H.J.**, 2004. Electrospinning P(LLA-CL) Nanofiber: A Tubular Scaffold Fabrication with Circumferential Alignment, *Macromolecular Symp.*, 217, 413-416.
- [62] **Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J.D., Hirvonen, J.K., Beck and Tan, N.C.**, 2001. Controlled Deposition Of Electrospun Polyethylene Oxide Fibers, *Polymer*, 42, 8163-8170.
- [63] **Bunyan, N.**, 2003. Control of Deposition and Orientation of Electrospun Fibers, *MSc Thesis*, Department Of Mechanical Engineering University Of Massachusetts Lowell.
- [64] **Zussman, E., Theron, A. and Yarin, A.L.**, 2002. Assembly of Electrospun Nanofibers into Crossbars, 2nd IEEE Conference on Nanotechnology, Washington D.C.-USA, 283-286.
- [65] **Yarin, L., and Zussman, E.**, 2004. Electrospinning of Nanofibers From Polymer Solutions , XXI ICTAM, Warsaw-Poland, 1-2.
- [66] **Dalton, P.D., Klee, D. and Möller, M.**, 2005. Electrospinning with Dual Collection Rings, *Polymer*, 46, 611-614.
- [67] **Nah, C., Han, S.H., Lee, M.H., Kim, J.S. and Lee, D.S.**, 2003. Characteristics of Polyimide Ultrafine Fibers Prepared Through Electrospinning, *Polymer International*, 52, 429-432.
- [68] **Smit, E., Büttner, U. and Sanderson, R.D.**, 2005. Continuous Yarns From Electrospun Fibers, *Polymer*, 46, 2419-2423.
- [69] **Zussman, E., Yarin, A.L. and Weihs, D.**, 2002. A micro-Aerodynamic Decelerator Based On Permeable Surfaces Of Nanofiber Mats, *Experiments in Fluids*, 33, 315-320.
- [70] **Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S. and Lim, C.T.**, 2004. Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, 45, 5361-5368.
- [71] **Li, D., Wang, Y. and Xia, Y.**, 2004. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films, *Advanced Materials*, 16-4, 361-366.
- [72] **Kameoka, J., and Craighead, H.G.**, 2003. Fabrication of Oriented Polymeric Nanofibers on Planar Surfaces By Electrospinning, *Applied Physics Letters*, 83, 2, 371-373.
- [73] **Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H. and Vacanti, J.P.**, 2003. A Biodegradable Nanofiber Scaffold By Electrospinning And Its Potential For Bone Tissue Engineering, *Biomaterials*, 24, 2077-2082.
- [74] **Wang, Y., Serrano, S. and Santiago-Aviles, J.J.**, 2002. Conductivity Measurement Of Electrospun PAN-Based Carbon Nanofibers , *Journal Of Materials Science Letters*, 21, 1055-1057.
- [75] **Fridrikh, S.V., Yu, J.H., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C.**, 2003. Controlling The Fiber Diameter During Electrospinning, *Physical Review Letters*, 90-14, 144502-1-144502-4.

- [76] **Tsai, P.P., Schreuder-Gibson, H. and Gibson, P.**, 2002. Different electrostatic methods for making electret filters, *Journal of Electrostatics* 54, 333–341.
- [77] **Hohman, M.M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P.**, 2001. Electrospinning And Electrically Forced Jets. II. Applications, *Physics Of Fluids*, 13-8, 1-15.
- [78] **Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A. and Yamamoto, H.**, 2004. Electropinning of Chitosan, *Macromolecular Rapid Communication*, 25, 1600-1605.
- [79] **Geng, X., Kwon, O. and Jang, J.**, 2005. Electrospinning of Chitosan Dissolved in Concentrated Acetic Acid Solution, *Biomaterials*, 26, 5427-5432.
- [80] **Duan, B., Dong, C. and Yuan, X.**, 2004. Electrospinning of Chitosan Solution in Acetic Acid with Polyethylene Oxide, *Journal Biomaterial Science Polymer Edition*, 15-6, 797-811.
- [81] **Shawon, J., and Sung, C.**, 2004. Electrospinning of Polycarbonate Nanofibers with Solvent Mixtures THF and DMF, *Journal of Materials Science*, 39, 4605-4613.
- [82] **Demir, M.M., Yilgor, I., Yilgor, E. and Erman, B.**, 2002. Electrospinning of Polyurethane Fibers, *Polymer*, 43, 3303-3309.
- [83] **Sawicka, K., Gouma, P. and Simon, S.**, 2005. Electrospun Biocomposite Nanofibers for Urea Biosensing, *Sensors and Actuators* ,108 , 585–588.
- [84] **Ito, Y., Hasuda, H., Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Tanihara, M., Kang, I. and Kwon, O.H.**, 2005. A Composite of Hydroxyapatite with Electrospun Biodegradable Nanofibers as a Tissue Engineering Material, *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, 100-1, 43–49.
- [85] **Zhang, G., Kataphinan, W., Teye-Mensah, R., Katta, P., Khatri, L., Evans, E. A., Chase, G.G., Ramsier, R.D. and Reneker, D.H.**, 2005. Electrospun Nanofibers for Potential Space-Based Applications, *Materials Science and Engineering* 116, 353–358.
- [86] **Gonzalez, R., and Pinto, N.J.**, 2005. Electrospun Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Fiber Field Effect Transistor, *Synthetic Metals*, 151, 275–278.
- [87] **Theron, S.A., Zussman, E. and Yarin, A.L.**, 2004. Experimental investigation of The governing Parametres in the Electrospinning of Polymers Solutions, *Polymer*, 45, 2017-2030.
- [88] **Fennessey, S.F., and Farris, R.J.**, 2004. Fabrication Of Aligned And Molecularly Oriented Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers, *Polymer*, 45, 4217-4225.
- [89] **Wu, Y., Hench, L.L., Du, J., Choy, K.L. and Guo, J.**, 2004. Preparation of Hydroxyapatite Fibers by Electrospinning Technique, *Journal of the American Ceramic Society*; 87-10, 1988-1991.
- [90] **Gu, S. Y., Ren, J. and Vancso, G. J.**, 2005. Process Optimization and Empirical Modeling for Electrospun Polyacrylonitrile (PAN)

Nanofiber Precursor of Carbon Nanofibers, *European Polymer Journal*.

- [91] **Wang, M., Hsieh, A.J. and Rutledge, G. C.**, 2005. Electrospinning of Poly(MMA-*co*-MAA) Copolymers and Their Layered Silicate Nanocomposites for Improved Thermal Properties, *Polymer*, 46, 3407-3418.
- [92] **Shanmugasundaram, S., Griswold, K.A., Prestigiacomo, C.J., Arinze, T. and Jaffe, M.** 2004. Applications of electrospinning: Tissue engineering scaffolds and drug delivery system , *Bioengineering, Proceedings of the Northeast Conference*, 30, Pages 140-141.
- [93] **Heidi, L., and Gibson, P.-S.**, 2004. Cooperative Charging Effects of Fibers from Electrospinning of Electrically Dissimilar Polymers, *International Nonwovens Journal*, 13-4, 39-45.
- [94] **Gibson, P.W., Gibson-Schreuder, H.L. and Rivin, D.**, 1999. Electrospun Fiber Mats: Transport Properties, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 45-1, 190.
- [95] **Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C. and Wei, Y.**, 2004. Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly(vinyl pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 3721-3726.
- [96] **Wang, Y., Furlan, R., Ramos, I. and Santiago-Aviles, J. J.**, 2004. Synthesis and Characterization of Micro/Nanoscale Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Fibers By Electrospinning, *Applied Physics A*, 78, 1043-1047.
- [97] **Matthews, J.A. . Wnek, G.E., David, G. Simpson, D.G. and Bowlin, G.L.**, 2002. Electrospinning of Collagen Nanofibers, *Biomacromolecules*, 3, 232-238.
- [98] **Blasinska, A., Izabella Krucińska, I. and Chrzanowski, M.**, 2004. Dibutylchitin Nonwoven Biomaterials Manufactured Using Electrospinning Method, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 12- 4, 51-55.
- [99] **Park, W.H., Jeong, L., Yoo, D.I. and Hudson, S.**, 2004. Effect Of Chitosan On Morphology And Conformation Of Electrospun Silk Fibroin Nanofibers, *Polymer*, 45, 7151-7157.
- [100] **Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.,S. and Park, W.H.**, 2005. Effect Of Ph On Electrospinning Of Poly(Vinyl Alcohol), *Materials Letters* ,59, 1571–1575.
- [101] **Min, B.M., Lee, G., Kim, S.H., Nam, Y.S., Lee, T.S. and Park, W.H.**, 2004. Electrospinning of Silk Fibroin Nanofibers and Its Effect on The Adhesion and Spreading of Normal Human Keratinocytes and Fibroblasts in Vitro, *Biomaterials*, 25, 1289-1297.
- [102] **Bhattacharai, N., Edmondson, D., Veiseh, O., Matsen, F.A. and Zhang, M.**, 2005. Electrospun Chitosan-Based Nanofibers and Their Cellular Compatibility., *Biomaterials*, 26, 6176-6184.

- [103] **Khil, M.S., Cha, D., Kim, H.Y., Kim, S. and Bhattarai, N.**, 2003. Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane as Wound Dressing, *Applied Biomaterial* 67B, 675–679.
- [104] **Zhao, S., Wu, X., Wang, L. and Huang, Y.**, 2003. Electrostatically Generated Fibers of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose, *Cellulose*, 10, 405-409.
- [105] **Kim, C., Kim, Y.J. and Kim, Y.A.**, 2004. Fabrication and Structural Characterization of Electro-Spun Polybenzimidazol-Derived Carbon Nanofiber by Graphitization, *Solid State Communications*, 132, 567–571.
- [106] **Lee, K.H., Kim, H.Y., Ryu, Y.J., Kim, K.W. and Choi, S.W.**, 2003. Mechanical Behavior of Electrospun Fiber Mats of Poly(vinyl chloride)/Polyurethane Polyblends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 1256-1262.
- [107] **Pedicini, A., and Farris, R. J.**, 2003. Mechanical Behavior of Electrospun Polyurethane, *Polymer*, 44, 6857-6862.
- [108] **Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S. and Chu, B.**, 2002. Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, *Polymer*, 43, 4403-4412.
- [109] **Lee, K. H., Kim, H.Y., Bang, H. J., Jung, Y. H. and Lee, S. G.**, 2003. The Change of Bead Morphology Formed On Electrospun Polystyrene Fibers, *Polymer*, 44, 4029-4034.
- [110] **Krishnappa, R. V. N., Desai, K. and Sung, C.**, 2002. Morphological Study of Electrospun Polycarbonates as a Function of The Solvent and Processing Voltage, *Journal Of Material Science*, 38, 2357-2365.
- [111] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>
- [112] **Doshi, J, and Reneker, D**, 1995. Electrospinning Process And Applications Of Electrospun Fibers, *Journal of Electrostatics*, 35, 151-160.
- [113] **Zarkoob, S., Eby, R. K., Reneker, D. H., Hudson, S. D., Ertley, D. and Adams, W. W.**, 2004. Structure and Morphology of Electrospun Silk Nanofibers, *Polymer*, 45, 3973-3977.
- [114] **Aşcıoğlu B.**, 2005. Manufacturing and Heat Transfer Analysis of Nano-Micro Fiber Composites, *PhD Thesis*, The Graduate Faculty Of Auburn University.
- [115] **Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y. and Zhang, Y.**, 2005. Experimental Study on Relationship Between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers During Electrospinning, *Polymer Engineering Science*, 45, 704-709.
- [116] **Kessick, R., Fenn, J. and Teper, G.**, 2004. The Use of AC Potentials In Electro spraying and Electrospinning Processes, *Polymer*, 45, 2981-2984.
- [117] **Tan, E.P.S., and Lim, C.T.**, 2005. Mechanical Characterization of Nanofibers – A Review, *Composites Science And Technology*,.

- [118] **Dal V.**, 2005. Giysilerin Değişen Fonksiyonları, 2. *Uluslararası Teknik Tekstiller Kongresi*, İstanbul, TÜRKİYE, 623-631, Temmuz13-15.
- [119] <http://www.textileindustries.com/News.htm?CD=2585&ID=7684>
- [120] **Dzenis, Y.**, 2004. Spinning Continuous Fibers For Nanotechnology, *Science*, 304, 1917-1919.
- [121] **Graham, K., Grafe, T., Knauf, P. and McDonald, B.**, 2002. Polymeric Nanofibers in Air Filtration Applications, *Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society*, Galveston-Texas-USA 1-6.
- [122] **Kwon, K.I., Kidoaki, S. and Matsuda, T.**, 2005. Electrospun Nano- to Microfiber Fabrics Made of Biodegradable Copolyesters:Structural Characteristics, Mechanical Properties and Cell Adhesion Potential, *Biomaterials*, 26, 3929-3939.
- [123] <http://schwartz.eng.auburn.edu/research/picts/plant.jpg>
- [124] <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens.htm>
- [125] **Lukas, D.**, Ocak 2006, Özel Görüşme
- [126] **Menceloğlu, Y.**, Temmuz 2005, Özel Görüşme
- [127] <http://site.yahoo.com/gammahighvoltage/20watmodguid.html>
- [128] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/> (SEM)
- [129] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Silikon>
- [130] **Zeng, J., Hou, H., Wendorff, J.H., and Greiner, A.**, 2004. Electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) fibres with excellent water-stability, *e-Polymer*, 078, 1-8.

EKLER

EK A

Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerlerin listesi

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları

| Sıra No | Polimer | Çözücü | Konsantrasyon | Muhtemel Kullanım Alanları |
|---------|------------------------|--|--|---|
| 1 | Nylon 6.6, PA 6.6 | Formik asit | %10 wt. | Koruyucu giyisiler |
| 2 | Polyurethanes, PU | Dimethyl formamide | %10 wt. | Koruyucu giyisiler |
| 3 | Polybenzimidazole, PBI | Dimethyl formamide | %10 wt. | Electret filtresi |
| | | Dimethyl acetamide | %10 wt. | Koruyucu giyisiler Güçlendirilmiş nanolif kompozitleri |
| 4 | Polycarboate, PC | Dimethyl formamide:tetrahydrofuran (1:1) | %10 wt. | Koruyucu giyisiler |
| | | Dichlormethane | %15 wt. | Sensör ve filtre |
| | | Chloroform, tetrahydrofuran | | |
| | | Dimethylformamide:tetrahydrofuran (1:1) | 14–%15 wt. | |
| 5 | Polyacrylonitrile, PAN | Dimethylformamide:tetrahydrofuran (1:1) | %20 wt. | Electret filtresi |
| | | Dimethyl formamide | 600 mg PAN/10-5m ³ dimethylformamide | |
| | | Dimethyl formamide | | Carbon nanolifi |
| 6 | Polyvinil alcohol, PVA | Dimethyl formamide | %15 wt. | |
| | | Saf su | % 8–16 wt. | |

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları (Devamı)

| | | | |
|---|--|------------|--|
| | Saf su | % 4–10 wt. | |
| | | % 1–10 wt. | |
| 7 Polylactic acid, PLA | Dimethyl formamide | | Cerrahi istemli yapışmalarda koruyucu zar. |
| | Methylene chloride ve dimethyl formamide | | |
| | Dichlormethan | % 5 wt. | Sensor, filtre |
| | | % 14 wt. | İlaç taşıma sistemleri |
| | Dichloromethane | | |
| 8 Polyethylene-co-vinyl acetate, PEVA | | % 14 wt. | İlaç taşıma sistemleri |
| 9 PEVA/PLA | | % 14 wt. | İlaç taşıma sistemleri |
| 10 Polymethacrylate (PMMA) /Tetrahydroperfluorooctylacrylate (TAN) | Dimethyl formamide : toluene (1:9) | | |
| 11 Polyethylene oxide, PEO | Saf su | %7–10 wt. | |
| | Saf su | %7–10 wt. | |
| | Saf su | %4–10 wt. | |
| | Saf su ve ethanol veya NaCl | %1–4.3 wt. | |

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları (Devamı)

| | | | |
|--|---|---------------------------------|---|
| | Saf su, saf su ve chloroform, saf su ve isopropanol | | |
| | Saf su:ethanol (3:2) | %4 wt. | Mikroelektronik teller, bağlantılar |
| | Saf su, chloroform, acetone, Ethanol | %4-10 %1-10 wt. %1-10 wt. | |
| | Isopropyle alcohol+su, Isopropanol:su (6:1) | %10 wt. | Electret filtresi |
| | Isopropanol:su (6:1) | %3-10 wt. | |
| | Chloroform | %0.5-30 wt. | |
| 12 Collagen-PEO | Hydrochloric asit | %1-2 wt. | Yara iyileştiriciler, doku mühendisliği, hemostatic ajanlar |
| | Hydrochloric asit (pH =2.0) | %1 wt. | Yara iyileştiriciler, doku mühendisliği |
| 13 Polyaniline (PANI) /PEO karışımı | Chloroform | | İletken elyaf |
| | Camphorsulfonic asit | %2 wt. | İletken elyaf |
| | Chloroform | %2-4 wt. | İletken elyaf |

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları (Devamı)

| | | | |
|--|---|------------------|---------------------------------|
| 14 Polyaniline (PANI)/ Polystyrene (PS) | Chloroform | | İletken elyaf |
| 15 İpek benzeri poimer ileSilk-like polymer ile fibronectin fonksiyonelliği | Camphorsulfonic asit | %2 wt. | İletken elyaf |
| | Formik asit | %0.8–16. wt. | |
| 16 Polyvinylcarbazole | Dichlormethane | %7.5 wt. | Sensör, Filtresi |
| 17 Polyethylene Terephthalate, PET | Dichlormethane ve trifluoroacetic | %4 wt. | |
| 18 Polyacrylic acid-Polypyrene methanol, PAA-PM | Dichloromethane:trifluoroacetic asit (1:1) | %12–18 wt. | Nakledilebilen (tıbben) araçlar |
| | Dimethyl formamide | | Optik sensörler |
| 19 Polystyrene, PS | Tetrahydrofuran, dimethylformamide, CS ₂ (carbon disulfide), toluene | %18–35 wt. | |
| | Methylethylketone | 8% | Enzimatik biyoaktarım |
| | Chloroform, dimethylformamide | %2.5–10.7 | |
| | Tetrahydrofuran | %25 wt. | |
| | Dimethylformamide | %30 wt. | Düz şeritler |
| | Tetrahydrofuran | %15 wt. | Katalist, filtre |
| Tetrahydrofuran | %15 wt. | Katalist, filtre | |

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları (Devamı)

| | | | |
|---|---|--------------------|--|
| | Tetrahydrofuran | %15 wt. | Katalist, filtre |
| | Tetrahydrofuran | %15 wt. | Katalist, filtre |
| 20 Polymethacrylate, PMMA | Tetrahydrofuran, acetone, chloroform | | |
| 21 Polyamide, PA | Dimethylacetamide | | Cam elyafından oluşturulmuş filtre malzemeleri |
| 22 Silk/PEO blend | Silkaqueous solutions | %4.8–8.8 wt. | Biyomateryal iskeletler |
| 23 Polyvinylphenol, PVP | Tetrahydrofuran | %20, 60 (wt./vol.) | Antimikrobik ajanlar |
| 24 Polyvinylchloride, PVC | Tetrahydrofuran/dimethylformamide= 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100 (% vol.) | %10–15 wt. | |
| 25 Cellulose acetate, CA | Acetone, acetic asit, dimethylacetamide | %12.5–20 | Zarlar |
| 26 PAA-PM (polyacrylic poly (pyrene methanol)) veacid – polyurethane karışımı | Dimethylformamide | %26 wt. | Optik sensörler |
| 27 Polyvinil alcohol (PVA)/Silica, | Saf su | | |
| 28 Polyacrylamide, PAAM | | %1–10 wt. | |
| 29 PLGA | Tetrahydrofuran:dimethylformamide (1:1) | 1 g/20 ml | Doku mühendisliğinde iskeletlerde |

Tablo A.1: Elektro üretim yönteminde kullanılan polimerler ve çözücüler ve kullanım alanları (Devamı)

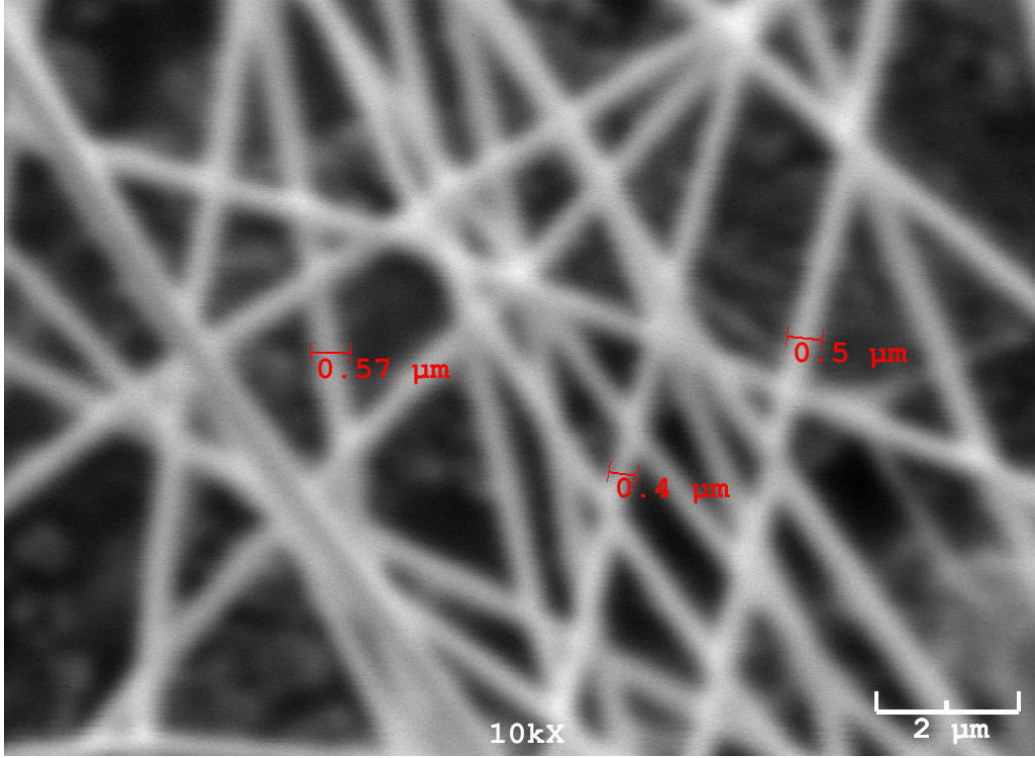
| | | | |
|---|---|---------------------------------|--|
| 30 Collagen | Hexafluoro-2-propanol | | Doku mühendisliğinde iskeletlerde |
| 31 Polycaprolactone, PCL | Chloroform:methanol (3:1) toluene:methanol (1:1), ve dichloromethane:methanol (3:1) | | |
| 32 Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), HEMA | Ethanol:formik asit (1:1), ethanol | %12, 20 wt. / 8, 16, %20 wt. | Düz şeritler |
| 33 Poly(vinylidene fluoride) , PVDF | Dimethylformamide:dimethylacetamide (1/1) | %20 wt., | Düz şeritler |
| 34 Polyether imide, PEI | Hexafluoro-2-propanol | %10 wt. | Düz şeritler |
| 35 Polyethylene gricol, PEG | Chloroform | %0.5–30 wt. | |
| 36 nylon-4,6, PA-4,6 | Formik asit | %10 wt. | Şeffaf kompozitler |
| 37 Poly(ferrocenyldimethylsilane), PFDMS | Tetrahydrofuran:dimethylformamide (9:1) | %30 wt. | |
| 38 Nylon6 (PA-6) /montmorillonite (Mt) | Hexa-fluoro-isopropanol (HFIP), HFIP/dimethylformamide: 95/5 (wt%) | %10 wt. | |
| 39 Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) | Isopropanol/su: 70/30 (v/v%) | %2.5–20w/v | Biyotıp alanı |
| 40 Polyacrylnitrile (PAN) / TiO2 | | | Işık ile enerji üreten ve iletken polimerlerde |
| 41 Polycaprolactone (PCL) / metal | | | ZnO: kozmetik amaçlı |
| 42 Polyvinyl pyrrolidone, PVP | | | |
| 43 Polymetha-phenylene isophthalamide | | | |

Tablo A.2: Eriyikten Elektro Üretim Yönteminde Kullanılan Polimerler ve İşlem Sıcaklıkları

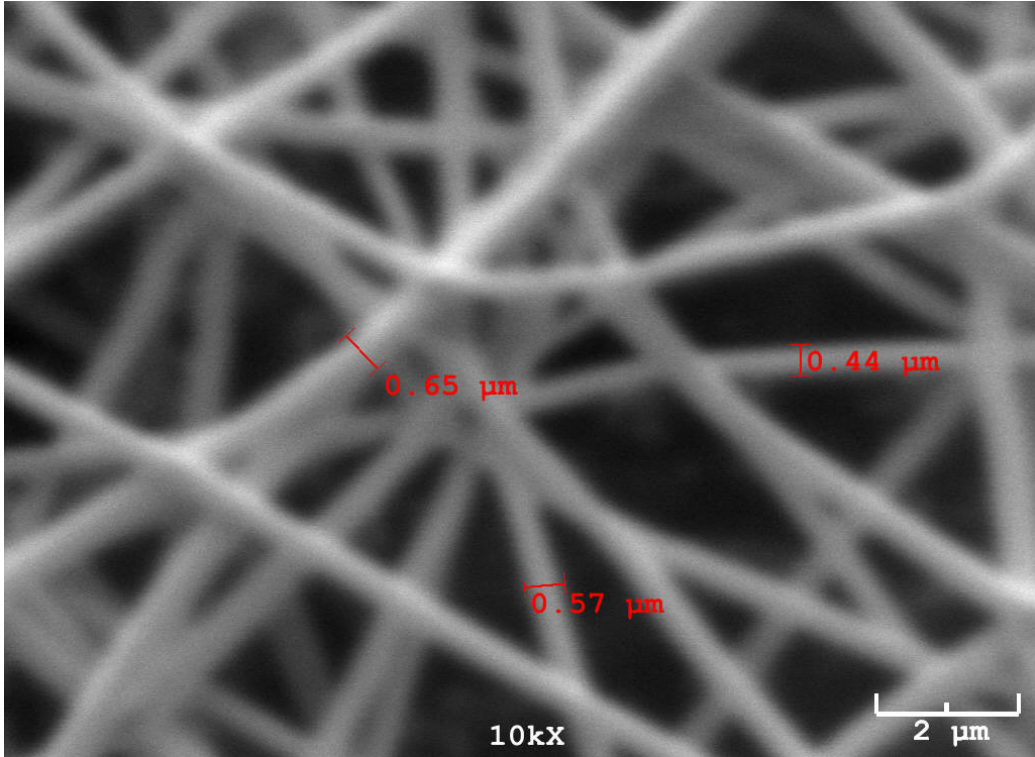
| Sıra No. | Polimer | İşlem Sıcaklığı (°C) |
|-----------------|--|-----------------------------|
| 1 | Polyethylene, PE | 200–220 |
| 2 | Polypropylene, PP | 220–240 |
| 3 | Nylon 12, PA-12 | 220 |
| 4 | Polyethylene terephthalate, PET | 270 |
| 5 | Polyethylene naphthalate, PEN | 290 |
| 6 | PET/PEN karışımı | 290 |

EK B

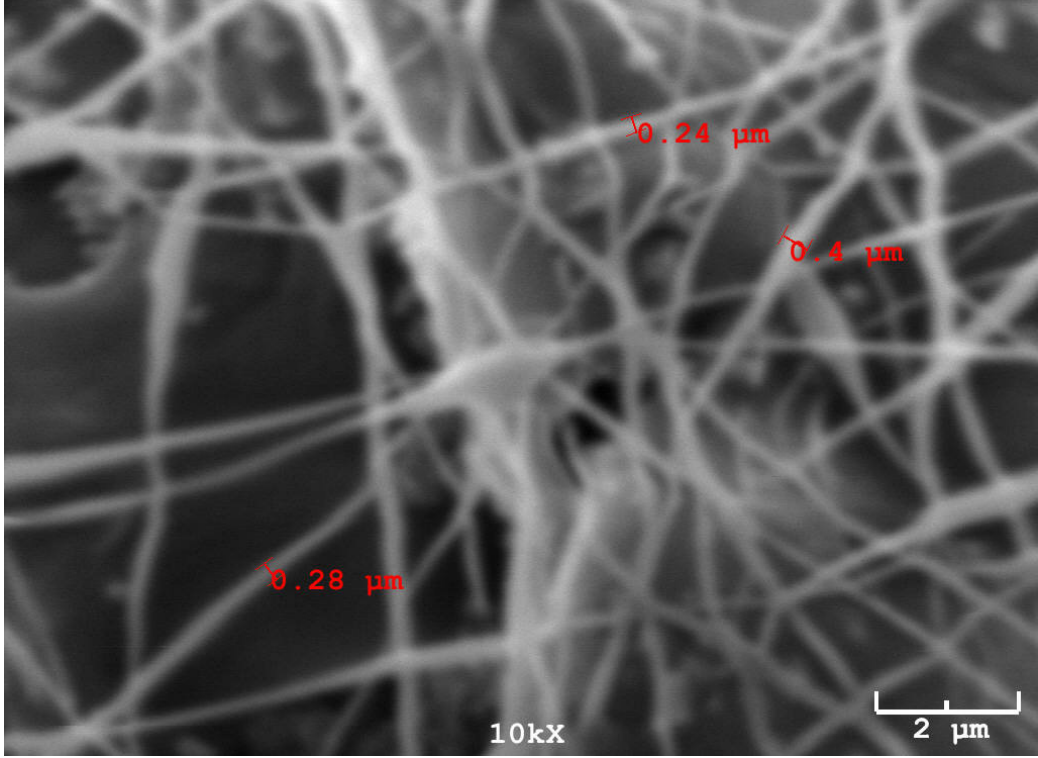
PVA Nanoliflerinin SEM Fotoğrafları Ve Lif Çaplarının Fotoğraf Üzerinden 10 Adet Lifiin Çapını İçeren Tablo



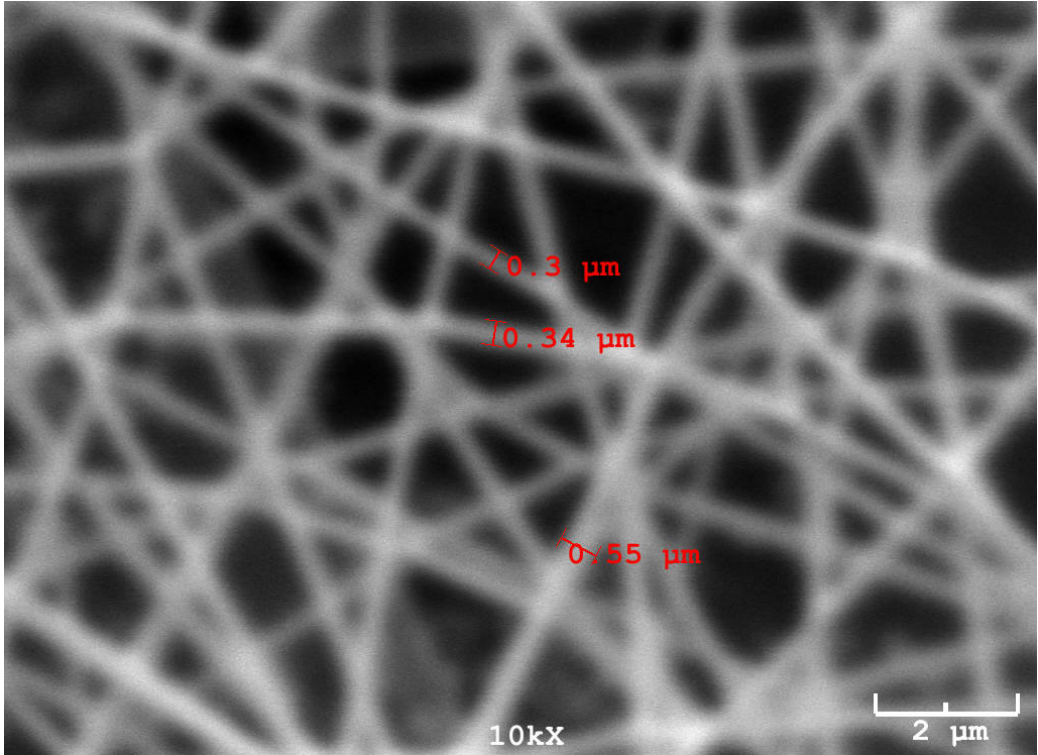
Şekil B.1: %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm



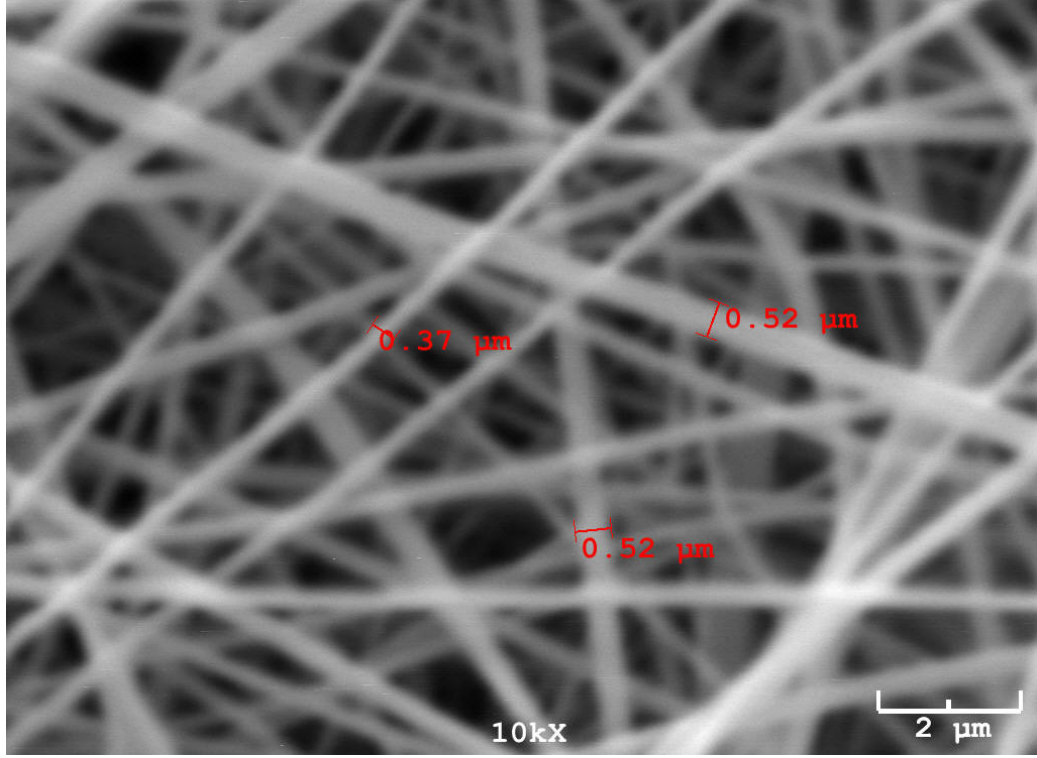
Şekil B.2: %15'lik PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm



Şekil B.3: %5'lik PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 20 cm



Şekil B.4: %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 30 cm



Şekil B.5: %10'luk PVA Çözeltisinde Elde Edilen Nanoliflerin 10000X'teki SEM Fotoğrafı, Toplayıcı Besleme Ünitesi Arası Mesafe 15 cm

Tablo B.1: SEM Fotoğraflarının Üzerinden Alınan Nanoliflerinin Değerleri

| | 1. numune (nm) | 2. numune (nm) | 3. numune (nm) | 4. numune (nm) | 5. numune (nm) |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 570 | 520 | 250 | 300 | 520 |
| 2 | 500 | 640 | 160 | 340 | 370 |
| 3 | 400 | 570 | 400 | 550 | 520 |
| 4 | 400 | 440 | 240 | 320 | 320 |
| 5 | 440 | 480 | 200 | 360 | 350 |
| 6 | 680 | 600 | 120 | 240 | 560 |
| 7 | 360 | 440 | 280 | 240 | 600 |
| 8 | 400 | 560 | 200 | 400 | 520 |
| 9 | 400 | 440 | 160 | 520 | 560 |
| 10 | 360 | 400 | 240 | 400 | 400 |
| ort. | 450 | 510 | 225 | 370 | 470 |
| min | 360 | 400 | 120 | 240 | 320 |
| max | 680 | 640 | 400 | 550 | 600 |

ÖZGEÇMİŞ

Gün Sazak Kozanoğlu 1980 yılında Kahramanmaraş'ın Elbistan ilçesinde doğdu. İlk ve orta okulu Elbistan'da tamamladı. Liseyi Malatya Anadolu Lisesi'nde 1998 yılında tamamladı. 1999 yılında girdiği Gaziantep Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nden 2002 yılında yatay geçiş ile İTÜ Makine Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünden Tekstil Mühendisliği Programı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Halen bu programda Yüksek Lisans'ı devam etmektedir.