



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**POLİETİLENİMİN ESASLI NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI
VE KARBON DİOKSİT GAZI GEÇİRGENLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

FERİHA BEYPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2014



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**POLİETİLENİMİN ESASLI NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI
VE KARBON DİOKSİT GAZI GEÇİRGENLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

FERİHA BEYPINAR
(520812001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2014

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma FEN-C-YLP-041213-046 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

Yüksek lisans dönemi sürecinde çalışmalarımı ilgilenen, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN' a,

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Burcu OKTAY'a, Elif Merve EMİNOĞLU ' na ve diğer arkadaşlarıma,

Tüm yaşamım boyunca her türlü fedakârlıkta bulunan, her zaman beni destekleyen sevgili anneme, babama ve abime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2014

Feriha BEYPINAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER	ix
KISALTMALAR	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3. Nanoteknoloji ve Kullanım Alanları	2
1.4. Nanofiber Nedir?	3
1.5. Elektrospinning Yönteminin Tarihsel Gelişimi	5
1.6. Elektrospinning Tekniği ile Nanofiber Eldesi	7
1.7. Elektrospinningi Etkileyen Parametreler	11
1.7.1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler	11
1.7.1.1.Çözelti iletkenliği	11
1.7.1.2. Yüzey gerilimi	13
1.7.1.3. Çözelti viskozitesi ve molekül ağırlığı	13
1.7.1.4. Çözücünün dielektrik etkisi	17
1.7.2. Polimer prosesinden kaynaklanan parametreler	17
1.7.2.1. Uygulanan voltaj	17
1.7.2.2. Çözelti besleme hızı	18
1.7.2.3. Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe	19
1.7.3. Çevresel parametreler	20

1.8. Polietilenimin ve Karbondioksit Gazını Tutması	21
1.9. Polimerik Gaz Ayırma Membranları	22
2. MATERYAL VE YÖNTEM	26
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	26
2.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler	28
2.3. Deneysel Yöntemler	31
2.3.1. Elektrospinning Çözeltilerinin Hazırlanması ve Çapraz Bağlı Nanofiberlerin Eldesi	31
2.3.1.1. Polivinil alkol çözeltisinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ile nanofiber eldesi	32
2.3.1.2. PEI/PVA çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ve UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı nanofiber eldesi	32
2.3.1.3. PEI/PVA esaslı UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı membranların elde edilmesi	34
3-BULGULAR VE TARTIŞMA	35
3.1. Polimerlerin FT-IR Spektrumları	35
3.1.1. Akrilli PEI ve PEI/PVA'nın FT-IR spektrumları	35
3.2. Nanofiberlerin Karakterizasyonu	36
3.2.1. PVA nanofiberinin morfolojik analizi	36
3.2.2. PEI-1/PVA nanofiberinin morfolojik analizi	37
3.2.3. PEI-2/PVA nanofiberinin morfolojik analizi	40
3.2.4. PEI-3/PVA nanofiberinin morfolojik analizi	41
3.3. Nanofiberlerin termal kararlılıklarının karşılaştırılması	42
3.4. Gaz Geçirgenlik Testi	43
4. SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	47
EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

POLİETİLENİMİN ESASLI NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE KARBONDİOKSİT GAZI GEÇİRGENLİĞİNİN İNCELENMESİ

Elektrospinning yöntemi nanofiber üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Nanofiberler sürekli olarak polimer çözeltisi üzerinde oluşturulan bir dış elektrik alanı yardımı ile üretilmektedir. Nanofiberlerin büyük serbest yüzey alanları, çoklu yüzey modifikasyonları ve üstün mekanik özellikleri gibi kendilerine özgü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedirler. Nanofiberler; biyosensörler, elektronik ve biyomedikal aletler ile yapay organlar, doku mühendisliği, implant malzemeler, ilaç salınımı, yara örtüsü, medikal tekstil materyallerini içeren tıp uygulamaları gibi sayısız kullanım alanlarına sahiptir.

Araştırmacılar günümüzdeki karbondioksit giderimi için mevcut olan yöntemler birçok dezavantajlara sahip olduklarından yeni bir yöntem keşfetmeye çalışmışlardır. Yapılan araştırmalar sonucu kolayca elde edilebilen ve ucuz bir polimerik malzeme olan polietilenimin malzemesinin yüksek karbondioksit giderimi yaptığını bulmuşlardır. Yaptıkları incelemeler sonucu polietileniminin nemli havadan en yüksek karbondioksit giderimi sağlayan bazı maddeler ile aynı etki gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca polimer, karbondioksit tuttukten sonra tekrar kolay bir şekilde karbondioksiti salabilme özelliğine de sahiptir. Böylece malzeme etkinliğini kaybetmeden birçok kez geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir.

Bu çalışmada, elektrospinning tekniğiyle, polivinil alkol (PVA) sulu çözeltisinden nanofiber membranlar hazırlanmıştır. Değişik miktarlarda akrilli polietilenimin (PEI) içeren çözeltiler PVA çözeltisiyle karıştırılmıştır. UV ve elektrospinning tekniğinin eş zamanlı kullanılmasıyla çapraz bağlı akrilli polietilenimin (PEI) esaslı nanofiberler elde edilmiştir.

Nanofiberlerin kimyasal yapıları fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Nanofiberlerin termal özellikleri termo gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Nanofiberlerin yüzey morfolojileri ve ortalama fiber çapları, taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile gözlenmiştir.

Gaz geçirgenlik ölçümleri için PVA/PEI esaslı membranlar hazırlanmıştır. CO₂ gaz geirgenliği Brugger GGP C-2000 cihazıyla lülmüştür. PVA/PEI esaslı membranlarda PEI miktarı arttıkça, CO₂ gaz tutuculuğu artmıştır.

Haziran 2014

Feriha BEYPINAR

ABSTRACT

PREPARATION OF PHOTO CROSS-LINKED POLYETHYLENEIMINE BASED NANOFIBERS AND INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE GAS TRANSMISSION

The electrospinning process is a powerful tool to obtain polymeric fibers with diameter in the nano-micron range. This technique provides good mechanical properties and the process can also be carried out starting from small amounts of material. The electrospun fibrous membranes with large specific surface used as sensing materials or templates would be an ideal candidate to replace the flat films.

Polyethyleneimine finds many applications in products like; detergents, adhesives, water treatment agents and cosmetics.

In this study, polyethyleneimine was acrylated and mixed with PVA solution. By utilizing UV and electrospinning technique at the same time, photo-cross linked polyethyleneimine based nanofibers were prepared. The chemical structures of the nanofibers were characterized by FT-IR. The thermal properties of nanofibers were examined by TGA and DSC. The morphology of nanofibers were investigated by SEM. The SEM results showed that as the amount of acrylated PEI increased in the formulations, average diameter of the fibers decreased. TGA results indicated that the thermal properties of nanofibers slightly increased by increasing the content of acrylated PEI. DSC results indicated that as the amount of acrylated PEI increased in the formulations, the T_g values of nanofibers slightly increased. This result can be attributed to increase in crosslinking density and decrease in the free volume which caused loss of mobility of the polymer chains.

Membranes were prepared for gas permeability testing. The results indicated that as the amount of acrylated PEI increased in the formulations, CO₂ capture increased.

June 2014

Feriha BEYPINAR

SEMBOLLER

<i>D</i>	: Difüzyon sabiti
<i>E</i>	: Elektriksel alanı
<i>I</i>	: Polimer jetinden geçen akım
<i>J</i>	: Akı
<i>k</i>	: Akışkanın iletkenliğini
λ, l	: Gözenek uzunluğu
<i>kV</i>	: Kilovolt
μm	: Mikrometre
<i>nm</i>	: Nanometre
<i>P</i>	: Gaz geçirgenlik sabiti
P_f	: Besleme tarafındaki gaz basıncı
P_p	: Permeat tarafındaki gaz basıncı
<i>r</i>	: Polimer jetinin yarıçapı
<i>S</i>	: Çözünürlük sabiti
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
$T_{10\%}$: %10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
<i>u</i>	: Polimer jetinin akış hızı
α	: Yüzey parametresi
σ	: Yüzey yük yoğunluğu

KISALTMALAR

CO₂	: Karbon dioksit
DNA	: Deoksiribonükleik asit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
LiCl	: Lityum klorür
MgCl₂	: Magnezyum klorür
NaCl	: Sodyum klorür
PEI	: Polietilen imin
PEO	: Poli (etilen oksit)
PVA	: Poli (vinil alkol)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Nanofiberlerin potansiyel uygulama alanları	2
Şekil 1.2. Nanometre boyutunu anlatan örnekler	4
Şekil 1.3. Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı	6
Şekil 1.4. Basit elektrospinning düzeneği	8
Şekil 1.5. Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°	8
Şekil 1.6. Polimer jeti yüzeyindeki yük dağılımı	9
Şekil 1.7. Whipping kararsızlığı ve Taylor konisi.	10
Şekil 1.8. Elektrospinning prosesine etki eden parametreler [28].	11
Şekil 1.9. Farklı Konsantrasyonlardaki NaCl Eklenmiş PVA Çözeltisinden Elde Edilen Nanofiberlerin SEM Fotoğrafları(A) 0.1(B) 0.2 (C) 0.3 (D) 0.5 (E) 1.0 Wt %	12
Şekil 1.10. Çözelti konsantrasyondaki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki.	15
Şekil 1.11. Viskozite ve boncuklu yapı oluşumu.	15
Şekil 1.12. Farklı molekül ağırlıklarında elde edilen elektroğirilmiş fiberlerin SEM görüntüleri. (a) 9000-10,000 g/mol; (b) 13,000-23,000 g/mol; (c) 31,000-50,000 g/mol (çözelti derişimi ağırlıkça % 25).	16
Şekil 1.13. Uygulanan voltajın Taylor konisi üzerindeki etkisi.	18
Şekil 1.14. Farklı voltaj değerlerinde hazırlanan PVA nanofiberlerinin SEM Görüntüleri. Uygulan voltaj (A) 10, (B) 15, (C) 20 Kv .	18
Şekil 1.15. Elektro çekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağlı olarak boncuk boyutlarındaki artış. (a) 0,5 ml/saat; (b) 2 ml/saat [54].	19
Şekil 1.16. İki farklı toplayıcı-düze mesafesinde üretilen Nylon 6,6 nanolifleri (a) 2 cm toplayıcı-düze mesafesi; (b) 0,5 cm toplayıcı-düze mesafesi .	20
Şekil 1.17. Gaz karışımlarının geçirgenlik/ seçicilik ilişkisi.	24

Şekil 1.18 Knudsen ve Poiseuille kanunu gaz akışı ile r/λ oranının grafik üzerinde gösterimi	25
Şekil 2.1. Elektrospinning cihazı	28
Şekil 2.2. ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan gaz geçirgenlik test sistemi	29
Şekil 2.3. Test edilen maskelenmiş membran.	29
Şekil 2.4. PEI akrillenme reaksiyonu	31
Şekil 2.5. PEI/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi	33
Şekil 2.6. Hazırlanan PVA/ PEI esaslı membranlar.	34
Şekil 3.1. a) Akrilli PEI ve b) PEI/PVA nın IR spektrumları	35
Şekil 3.2. PVA nanofiberinin SEM görüntüleri (A)PVA X 2000 (B) PVA X 5000 (C) PVA X 10000 (D) PVA X 25000	36
Şekil 3.3. PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PVA X 25000	37
Şekil 3.4. PEI-1/PVA nanofiberin SEM görüntüleri (A) PEI-1/PVA X 2000, (B) PEI-1/PVA X 5000, (C) PEI-1/PVA X 10000, (D) PEI-1/PVA X 25000	38
Şekil 3.5. PEI-1/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-1/PVA X 25000	38
Şekil 3.6. PEI-2/PVA nanofiberin SEM görüntüleri (A) PEI-2/PVA X 2000, (B) PEI-2/PVA X 5000, (C) PEI-2/PVA X 10000, (D) PEI-2/PVA X 250	39
Şekil 3.7. PEI-2/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-2/PVA X 25000	40
Şekil 3.8. PEI-3/PVA nanofiberin SEM görüntüleri (A) PEI-3/PVA X 2000, (B) PEI-3/PVA X 5000, (C) PEI-3/PVA X 10000, (D) PEI-3/PVA X 25000	41
Şekil 3.9. PEI-3/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-3/PVA X 25000	41
Şekil 3.10. PVA, PEI-1/PVA, PEI-2/PVA, PEI-3/PVA nanofiberlerinin TGA grafiği	43
Şekil 3.11. Hazırlanan örneklerin CO ₂ gaz geçirgenlik test sonuçları	44

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 2.1. PVA Nanofiberinin üretiminde uygulanan işlem parametreleri	32
Tablo 2.2. Elektrospinning için hazırlanan çözelti içerikleri	33
Tablo 2.3. PEI/PVA çözeltilerine uygulanan elektrospinning işlem parametreleri	33
Tablo 3.1. Nanofiberlerin ve polimerlerin termal özellikleri	42

1.GİRİŞ

1.1. Giriş

Nanoteknoloji; nano, yani metrenin milyarda biri büyüklüğünde boyutlarla ilgilenen yeni bir teknolojidir. 21. yüzyıla girilmesiyle birlikte polimerler için yeni gelişme alanları açan nanoteknoloji büyük bir ilerleme kaydetmiştir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, çapları 1000 nm den daha az olan nanofiberler; ilaç salınımı, doku mühendisliği, yara iyileştirme, nanosensörler, enzim immobilizasyonu, askeri koruyucu kıyafetlerin geliştirilmesi gibi çok çeşitli alanlara olan uygulamalarıyla dikkat çekiyor. Nanofiberler yüzey/ hacim oranının geniş olmasından dolayı esnekliğin yanında üstün mekanik performans sağlıyorlar. Bu amaç doğrultusunda kullanılan elektrospinning prosesi nano-mikron çap aralığında değişen polimerik fiberleri (nano fiberleri) elde etmenin çok iyi bir yoludur. Bu tekniği kullanarak malzemede üstün mekanik özellikler elde edilir. Prosesin çok küçük miktarda (mg) materyal gerektirmesi de diğer bir tercih sebebidir [1].

Karbondioksit (CO₂) gazı, havada çok az bulunmasına karşın miktarı ve değişkenliği nedeniyle yaşamsal önemi olan bir gazdır. Bir yandan fosil yakıtlarının kullanımlarının hızlı artışı, öte yandan fotosentez için tonlarca karbondioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların tahribi, atmosferdeki karbondioksit miktarını son yılların en yüksek düzeyine ulaştırmıştır. Karbondioksit gazının artışı çevreye zarar vermekte ve sera etkisi yaratmaktadır. Bu duruma karşı alınacak önlemlerin başında karbondioksit salınımının azaltılması gelmekte ve bu konuda çalışmalar yapılmaktadır [2].

Dallanmış ve düz zincirli polietilenimin sık gözenekli malzeme üzerine karbon dioksit yakalamak için kullanılır [3]. Bu çalışmada ise elektrospinning yöntemi ile karbon dioksit tutucu polietilenimin esaslı nanofiber membranlar hazırlanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Polietilenimin için uygun çözücü ve viskozite parametreleri belirlenecektir. Polietilenimin akrilol klorür ile akrillenecektir. Çözelti halindeki akrillenmiş polietilenimin, yüksek kalitede nanofiber membran geliştirmek için PVA çözeltisiyle karıştırılacaktır. Sonra elektrospinning ve UV tekniğinin eş zamanlı kullanılmasıyla çapraz bağlı nanofiber membranlar elde edilecektir. Hazırlanacak olan akrillenmiş

polietilenimin esaslı nanofiber membranların morfoloji ve termal özellikleri incelenerek gaz geçirgenlik ölçümleri yapılacak ve yorumlanacaktır.

1.3. Nanoteknoloji ve Kullanım Alanları

Nano Yunanca'dan alınmış bir sözcük olup son derece küçük, ufak, minnacık anlamına gelmektedir. Ölçü birimi olarak 1 nanometre (nm) metrenin milyarda biridir. Bu çok küçük bir uzunluk olup atomlar, moleküller dünyasına uzanmaktadır. Nanoteknoloji nm boyutta maddenin özelliklerini, dinamiklerini inceleyen bilim ve teknolojidir. Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir [4].

Nanometre ölçeklerinde malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri kullanarak çeşitli alanlarda (bilişim ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp, savunma, tekstil, makine ve inşaat sanayileri) teknolojik devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilebilmektedir. Nanofiberlerin uygulama alanları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Nanofiberlerin Potansiyel Uygulama Alanları

Uygulama alanlarında nanoteknolojinin kapsamı Őu iki konu ile iliŐkendirilir:

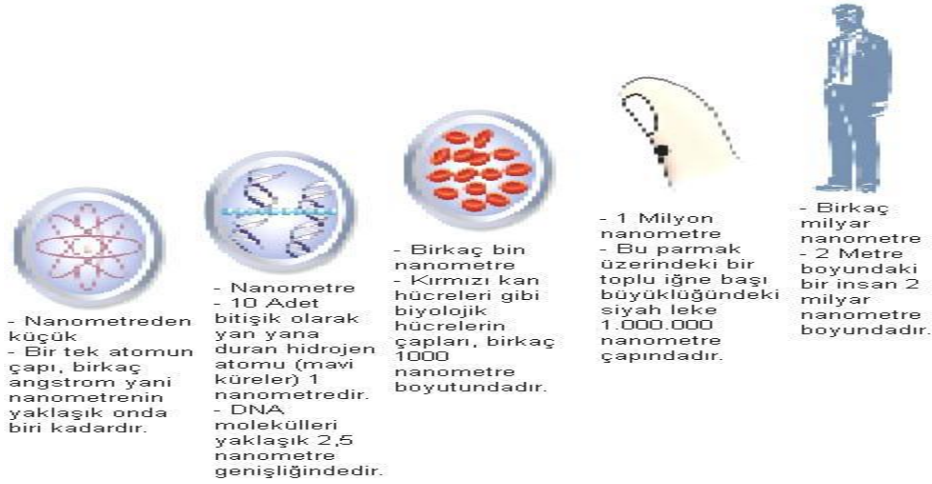
1. Pozisyonel (moleküler) kontrol: Ürün ve yan ürünlerin moleküler düzeyde kontrolü esasına dayanır. Endüstriyel ya da doğal tüm ürünlerin özellikleri atomların nasıl düzenlendiklerine bağlıdır. Günümüzün makroskobik üretim yöntemleri ise moleküler düzeyde çalışmaya oldukça yetersiz kalmaktadırlar. Moleküler nanoteknoloji, moleküler kimya ve fizik ile mekaniksel dizayn, yapısal analiz, bilgisayar bilimi, elektrik mühendisliği ve sistem mühendisliğinin mühendislik temellerini birleŐtiren, yeni gelişen disiplinler arası bir sahadır. Moleküler üretim, istenen ürünlerin eldesi için atomların tertip ve dizimini amaçlayan bir metottur.

2. Kolay tekrarlanabilirlik: Nanoteknolojinin kritik bir diğer özelliği ürünlerin teminini ucuzlatması olmaktadır. Düşük maliyetli üretimin gerçekleşmesi için nanoteknoloji uygulamasının kolay dizayn edilmesi ve kolay tekrarlanır olması gerekmektedir. Atomik özellikli ürünler, mukavemet, sertlik, hız ve verimlilikte yüksek oranlar gösterirler, yüksek kaliteli ve düşük maliyetlidirler [5].

Maddelere, milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara inerek yeni sentez özellikleri kazandıran nano teknoloji, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her alanına yön verecektir.

1.4. Nanofiber Nedir?

Nanofiberler basit olarak, çapları nanometre boyutlarında olan fiberler olarak tanımlanabilmektedirler. Ancak, bu konuda birbirinden farklı tanımlamalar kullanılmaktadır. Bazı kaynaklar çapı 1 mikronun altındaki fiberlere nanofiber derlerken, bazıları ise bu tanımı çapı 0,3 mikron (=300 nanometre) veya daha az olan fiberler için uygun görmekte-dirler. Bir başka tanımlamada nanofiberler, çapları 0,5 mikrondan daha az olan fiberler olarak ifade edilmektedirler [6].



Şekil 1.2.Nanometre boyutunu anlatan örnekler[7].

Yukarıdaki örneklerden de görüldüğü üzere; aşırı derecede küçük boyutlara sahip yapılar için, çevremizdeki nesnelere için geçerli olan fiziksel ve kimyasal yasalar geçerli değildir. Belli bir hacim kaplayan bir madde bir veya birden fazla boyutta (uzunluk, genişlik veya kalınlık) nanometre ebatlarında veya bundan daha küçük parçacıklara bölündüğünde, taneciklerin her biri kendi başına en başta belli bir hacmi olan bu maddenin özelliklerinden çok farklı ve beklenmedik özelliklere sahip olmaktadır [7].

Nano boyutun önemli olmasının sebepleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Madde içerisindeki elektronların dalgalanma özellikleri nanometre ölçeğindeki değişimlerden etkilenir.
- Kimyasal bileşimi değiştirmeksizin, nanometre uzunluk ölçeğinde maddenin; erime sıcaklığı, mıknatıslanma, şarj kapasitesi vb. temel özelliklerini değiştirmek mümkündür.
- Biyolojik sistemler, örneğin DNA nanometre ölçeğinde düzenlenebilir veya yapay bileşenler DNA'ya yerleştirilebilir, yeni tür yaratılabilir.
- Nano ölçekli bileşenler çok yüksek yüzey alanına sahiptirler, bu da onları; kompozit malzemeler, çekirdek reaktörleri, ilaç dağıtımı ve enerji depolamada kullanmak için ideal yapar.
- Nano ölçekte, yüzey gerilimi ve lokal elektromanyetik etkiler nano yapıları malzemeleri daha sert ve daha az kırılabilir yapmada daha önemli hale gelir.

- Çeşitli dış dalga olaylarının dalga boyu ölçeğindeki etkileşimi malzemelerin öz boyutları için kıyaslanabilir hale gelir, malzemeleri çeşitli opto elektronik uygulamalar için kullanımı uygun yapar [8].

Nanofiberlerin üretilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Elektrosinning yöntemiyle nanofiber üretiminin en önemli avantajları, kolay ve düşük maliyetli olmasıdır [9]. Elektrosinning yöntemi ile oluşturulabilecek malzemelerde kullanılan polimer çeşidinin çok fazla oluşu, çok çeşitli malzeme üretimine olanak sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanoliflerin kullanım alanı da oldukça geniş olacaktır. Ayrıca, nanoliflerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, yumuşak tutumu, iyi mukavemet/birim ağırlık özelliği ve mikroorganizmalar ile ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi özellikleri, nanoliflerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebeplerinden olmaktadır. Bu avantajlar, nanoliflerin birçok endüstri alanına rahatlıkla girmesine ve kendisine potansiyel kullanım alanı sağlamasına izin vermektedir [10].

1.5. Elektrosinning Yönteminin Tarihsel Gelişimi

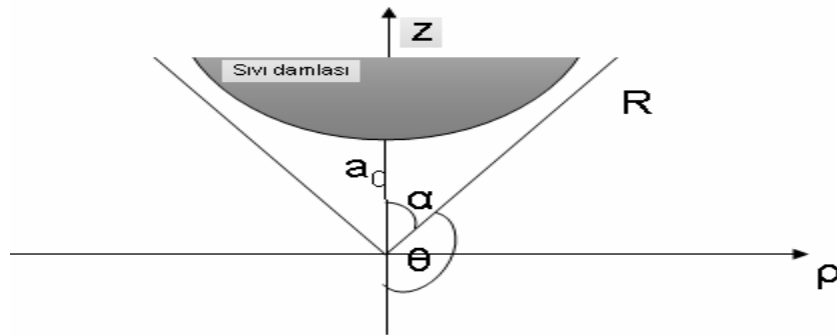
Elektrosinning yöntemi, elektrik kuvvetlerinin yardımı ile polimerden nanometre boyutlarında lif oluşumunu sağlayan yöntemdir. Bu yöntem 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmaları sırasında tesadüfî bir şekilde elektro-manyetizmanın sıvılar üzerinde etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasının elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu, elektrosprey ve elektro üretim işlemi tarihinin başladığı noktadır [11].

1882'de Lord Rayleigh, elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini gözlemlemiştir. 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 başlamaktadır [12].

Elektro çekim yöntemiyle lif üretimi ile ilgili önemli patentler, 1934 yılında Anton Formhals tarafından alınmıştır. Formhals'ın icadı, sıvılar üzerindeki alan kullanımı ile suni ve sentetik filament üretiminin bir tasarımıdır [13]. 1934'ten 1944'e kadar Formhals, elektrostatik kuvvetler kullanarak polimer filament üretimi için deneysel düzenekler sunan bir seri patent yayınlamıştır. Selüloz asetat gibi bir polimer çözeltisi elektrik alana maruz bırakılmıştır. Zıt kutupların elektrik yüklerinin çektiği iki elektrot arasında çözeltiden polimer filamentleri oluşmuştur. Elektrotlardan biri çözeltinin içine, diğeri toplayıcının üzerine yerleştirilmiştir. Küçük bir deliği olan metal düzeden püskürtülünce yüklü polimer jetindeki çözücü buharlaşmış ve toplayıcı üzerinde katı lifler toplanmıştır [14,15].

1960lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir. 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 hesaplamıştır. Bu hesapları yaptığı deneylerle uygunluk göstermiştir [13].



Şekil 1.3. Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı [13].

Taylor tarafından geliştirilen teoride, bir elektrik alan içindeki viskoz damladan ince fiberlerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum karasızlıktan dolayı gerçekleştiği açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda küresel

bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın yarı küresel sekli bozularak jet oluşumundan önce koni seklini alır. Koni ucundan taban çizgisi arasında ~50 derecede yarı dikey açı vardır. Elektriksel kuvvetlerin etkisi altında, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Bu sırada yüzey gerilimi elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir [16].

1971 yılında Baumgarten, elektro-üretim yöntemiyle akrilik polimerlerden 0.00–1.1 µm çaplarında, sürekli bir şekilde, lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir. Yapılan bu deneyde, lif çapı, çözelti viskozitesi, jet uzunluğu, debi ve ortam gazı arasındaki ilişkiler incelenmiştir [17].

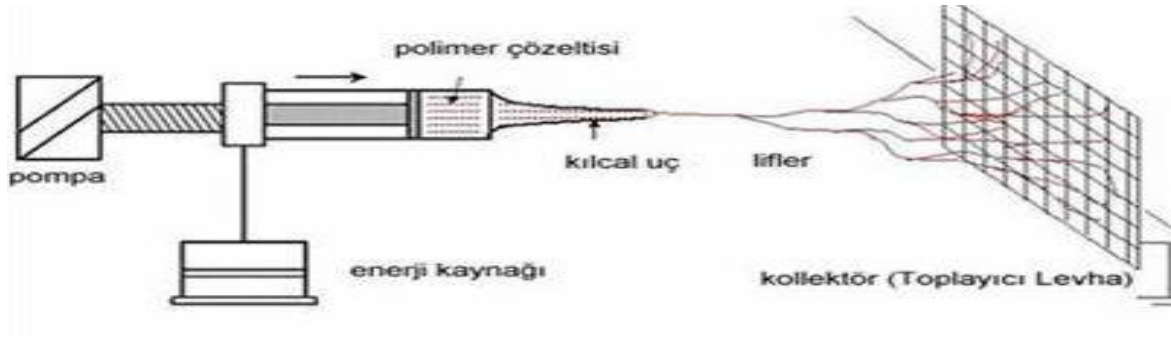
Elektrospinning yönteminin nano lif üretimde kullanılması ilk olarak 1990'lı yılların başlarında olmuştur. Reneker ve grubu yaptıkları çalışmalar ile organik polimer çözeltilerinin yüksek gerilimin oluşturduğu elektrostatik alanda saçılarak nano lif yapısı oluşturduğunu göstermişlerdir. Bugün nano lif üretim teknolojisi tekstil endüstrisinden doku mühendisliğine kadar birçok alanda uygulanabilir olması nedeniyle aktif bir çalışma alanı olmuştur [13].

1.6. Elektrospinning Tekniği ile Nanofiber Eldesi

Elektrospinning sisteminin bileşenleri;

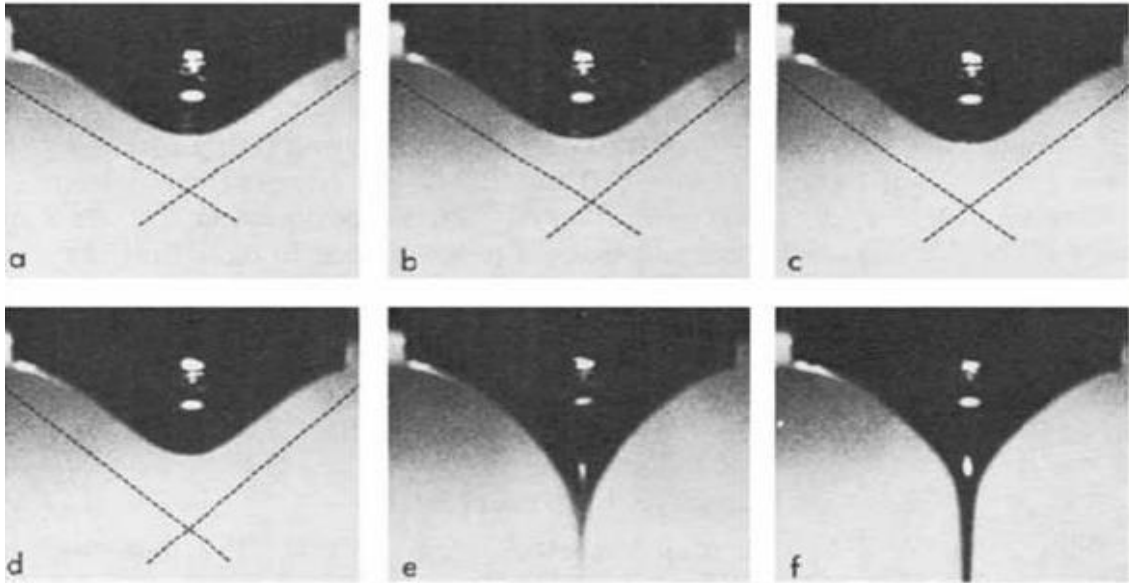
- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (düze, şırınga, metal iğne vs.)
- Topraklanmış toplayıcı (plaka, silindir, disk, dönen tambur vs.)
- Sıvı formda viskoz bir polimer (eriyik ya da çözelti) dir. [64]

Elektrospinning işlemi, yüksek voltajda elektrik alan kullanarak polimer çözeltisi ya da eriyiğinden çözücünün buharlaştırılması yoluyla elektrik yüklü nanofiberlerin jet halinde oluşmasını sağlar [18].



Şekil 1.4.Basit elektrospinning düzeneği.

Bu yöntemde, 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 çözelti 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 [19].



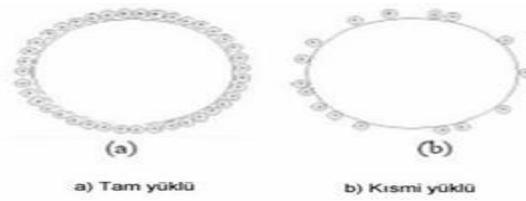
Şekil 1.5. Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100° [13].

Taylor konisinin bitişi ile liflerin oluşmaya ve dağılmaya başladığı mesafe arasındaki uzunluğa jet uzunluğu denir. Çözelti iğne ucundan harekete başladıktan sonra

toplayıcıya gelir. Bu sürede polimer üzerindeki çözücü buharlaşır ve polimer toplayıcı üzerinde rastgele sıralanmış lif demetleri halinde birikir [20].

Elektriksel kuvvet yüzey gerilimini yendiği anda elektriksel olarak yüklenmiş polimer jeti hızla düzeden dışarıya doğru yönlenmekte ve aynı elektriksel yüke sahip partiküllerin birbirini itmesi ilkesinden hareketle de, polimer jeti çok ince lifler halinde ayrılarak metal bir plaka üzerine düşmektedir [21].

Elektrospinning işleminde polimer jeti tamamen yüklü ya da kısmi yüklü hale gelmiş olabilmektedir. Şekil 1.6'da polimer jeti yüzeyindeki yük dağılımı görülmektedir [22].



Şekil 1.6. Polimer jeti yüzeyindeki yük dağılımı

Elektrospinning işleminde polimer jetinin kısmi yüklenmesi sırasında, polimer jetinden geçen akım şiddeti aşağıda belirtildiği şekilde formüle edilebilmektedir.

$$2 \pi u \sigma^\alpha + k \pi r^2 E = I$$

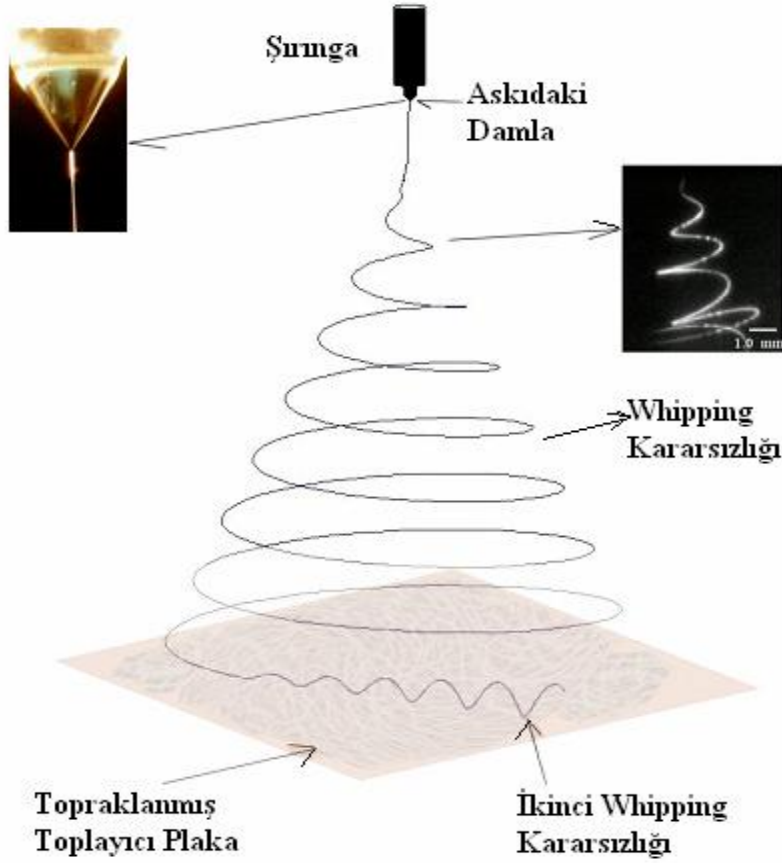
Eşitlik 1.1. Polimer jetinden geçen akım şiddetinin değeri

Eşitlikte, k akışkanın iletkenliğini, E uygulanan elektriksel alanı, I polimer jetinden geçen akımı, u polimer jetinin akış hızını, σ yüzey yük yoğunluğunu ve r polimer jetinin yarıçapını ifade etmektedir. α bir yüzey parametresi olup, çözeltiliye eklenen tuzun konsantrasyonu ve/veya dielektrik karakterine bağlı bir değerdir. $\alpha=0$ iken yüzeyde yük yoktur, $\alpha=1$ iken ise polimer jeti, tam yüklüdür [19].

Taylor konisinden çıktıktan sonra yüklenen jet belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder ama belli bir zaman sonra jette kararsızlık hali belirlenmektedir. Jettin üç kararsızlık hali Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiş olup şunlardır [13]:

- Klasik Işın Mesafesi,
- Eksenel simetrik alan akımlanması,
- Faz ayırımı kararsızlığı.

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 [23]. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir.

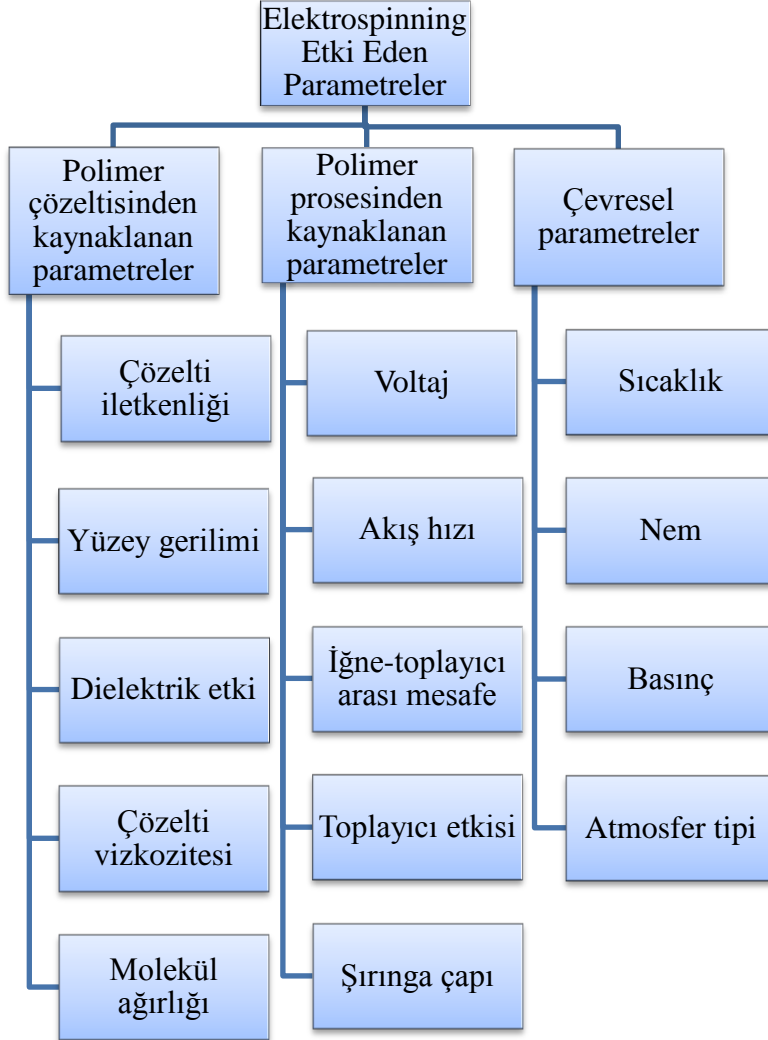


Şekil 1.7. Whipping kararsızlığı ve Taylor konisi [13].

Elektrospinning prosesinin ideal olarak devam etmesi için birbirine uygun lif çapları, lif yüzeyinde boncuksuz yapı veya bu yapının kontrol edilebilir olması, monofilament biçiminde sürekli lif oluşumu sağlanmalıdır. Verilen bu özelliklerin sağlanması için kontrol edilebilir bir elektro çekim işlemi gerçekleştirilmelidir. Elektro çekim prosesinde elde edilen nanoliflerin yapısı ve morfolojisi, çözelti özellikleri, proses koşulları ve ortam koşulları ile doğrudan ilişkilidir [13].

1.7. Elektrosponningi Etkileyen Parametreler

Elektrosponning yönteminde istenilen yapıya ve özelliklere sahip nanofiberler elde etmek için çeşitli değişkenler, aşağıdaki gibi üç başlıkta incelenebilir.



Şekil 1.8. Elektrosponning prosesine etki eden parametreler.

1.7.1. Polimer çözeltilisinden kaynaklanan parametreler

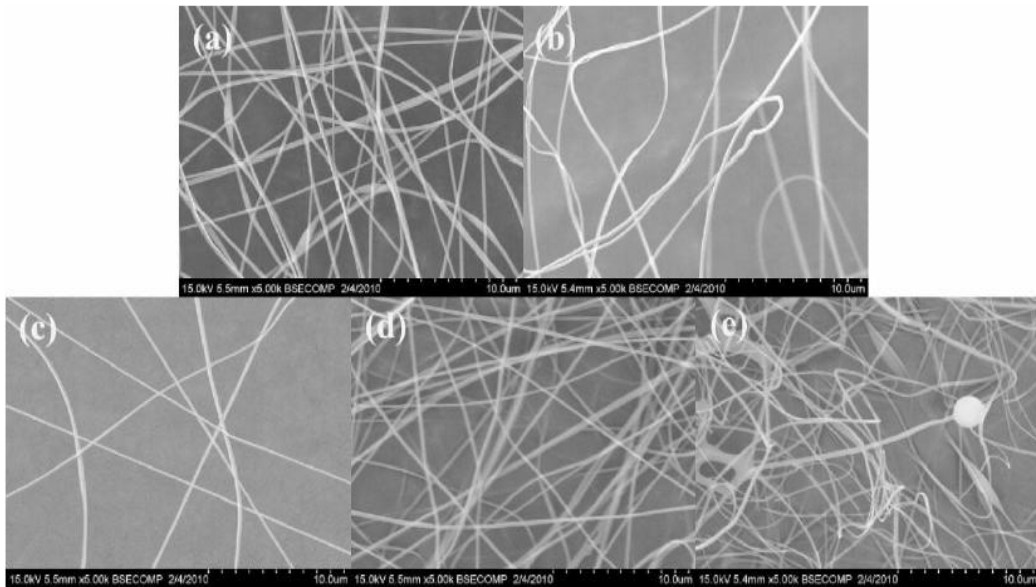
1.7.1.1.Çözelti iletkenliği

Dielektrik malzemeler gibi bazı istisnalar dışında polimerler genelde iletkenlerdir. Polimer çözeltilisinde yüklenmiş iyonlar jet oluşması için önemli etkiye sahiptirler. İyonlar, jetin yük taşıyıcı kapasitesini arttırarak onların daha yüksek gerilime maruz

kalabilmelerini sağlarlar. Baumgarten, jet yarıçapının çözeltinin iletkenliğinin küp köküyle ters orantılı olduğunu göstermiştir [24].

Elektrospinning, çözelti üzerindeki yüklerin birbirlerini itmesiyle polimer jetin gerilmesi ve uzaması prensibine dayanır. Dolayısıyla eğer çözeltinin iletkenliği artarsa, elektro eğirme jeti tarafından daha fazla yük taşınır. Çözeltinin iletkenliği içerisine iyonların eklenmesiyle artırılabilir. Çözelti tam olarak gerilemediğinde boncuk oluşumu gerçekleşecektir. Neticede, çözeltiye az bir miktar tuz ya da polielektrolit eklendiğinde artan yükler sayesinde polimer jetin uzaması artacaktır. Sonuçta da düzgün fiber eldesi sağlanır.

Wei ve arkadaşları, iletkenliğin artışı için inorganik tuzların ilavesinin etkisi incelediğinde, NaCl, LiCl, MgCl₂, ilavesi monoton bir iletkenlik artışı sağlamış ancak artan tuz miktarıyla birlikte elde edilen fiberlerin çapı artmıştır. Bunun nedeni ise viskoelastik kuvvetin artışı ve artan kütle miktarıdır. Tersine organik çözünen bir tuz katıldığında fiber çapı azalmıştır [25].



Şekil 1.9. Farklı Konsantrasyonlardaki NaCl Eklenmiş PVA Çözeltisinden Elde Edilen Nanofiberlerin SEM Fotoğrafları(A) 0.1(B) 0.2 (C) 0.3 (D) 0.5 (E) 1.0 Wt %

Çoğu organik çözücü yalıtkan olarak bilirse de bunlar belirli bir oranda iletkenlerdir. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip çözücülerin kullanılmasıyla boncuk içermeyen

düzgün fiberler elde edilirken sıfır elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilerde fiber oluşumu gözlenmez [26].

Kısaca çözelti iletkenliği; iletken çözümler, iyonik ya da non-iyonik yüzey aktif maddelerin ilavesi, organik ya da inorganik tuz ilavesi veya pH ayarlanmasıyla gerçekleştirilebilir [27].

1.7.1.2. Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi; birim uzunluk başına yüzey düzlemine etki eden kuvvet olarak tanımlanır. Bir sıvı damlasının havadan düşerken küresel bir şekil almasının sebebi bu yüzey gerilimidir. Elektro çekimin başlayabilmesi için, elektriksel olarak yüklenen çözeltinin, yüzey geriliminin üstesinden gelmesi gerekir. Elektrospinning yönteminde boncuklu yapılar yüksek yüzey gerilimi sebebiyle görülebilir [28].

Elektrospinning yönteminin başlaması için yüklü çözeltinin kendi yüzey gerilimini aşması gerekmektedir. Oluşan polimer jeti, toplayıcıya doğru hareket ederken yüzey gerilimi jet boyunca boncuk oluşumuna neden olabilir. Yüzey geriliminin akışkanın birim kütlesi başına yüzey alanını düşürücü bir etkisi vardır. Eğer çözelti içerisinde yüksek derişimde çözümler bulunuyorsa, bu çözümler kendi yüzey gerilimlerini azaltmak için bir araya gelerek küresel formda boncuklar oluştururlar.

Yüzey gerilimi faktörü polimer ve çözümlere bağlıdır. Düzgün nanofiberlerin oluşumunu desteklemek için elektrospinning çözeltisine etanol gibi düşük yüzey gerilimine sahip çözümler ilave edilebilir [14].

Yüzey gerilimini azaltmanın diğler bir yolu da, çözeltiye yüzey aktif madde ilave etmektir. Yüzey aktif madde ilavesi ile daha üniform nanofiberler elde edilebilir. Çözeltiye, ince toz halinde, çözünmeyen bir yüzey aktif madde ilave edildiğinde dahi, nanofiber morfolojisi geliştirilir [29].

1.7.1.3. Çözelti viskozitesi ve molekül ağırlığı

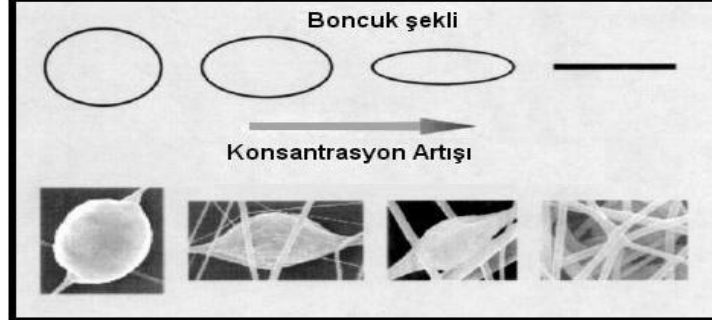
Çözeltinin viskozitesini etkileyen faktörlerden biri de polimerin molekül ağırlığıdır. Genellikle, yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer bir çözümler içerisinde çözöldüğünde, bu çözeltinin viskozitesi daha düşük molekül ağırlıklı aynı polimerin aynı çözümler içerisinde oluşturulan çözeltisinden daha yüksektir. Fiberlerin

elektrospining yöntemiyle oluşturulabilmesi için çözelti, yeterli molekül ağırlığına sahip bir polimerden oluşmalı ve aynı zamanda çözeltinin yeterli viskoziteye sahip olması gerekmektedir. Elektroğirme işlemi sırasında polimer jeti şırınga ucunu terk ettikten sonra polimer çözeltisi toplayıcı tabakaya doğru ilerlerken gerilir ve uzar. Bu uzama sırasında polimer zincirlerinin birbirlerine dolanması ile bu jetin kopması engellenir ve böylece sürekli bir çözelti jeti muhafaza edilir. Dolayısıyla, monomerik çözeltilerden elektroğirme yöntemiyle fiber eldesi mümkün değildir [29].

Polimerin molekül ağırlığı, polimer zincirlerinin uzunluğunun göstergesidir ve aynı zamanda molekül ağırlığı çözeltinin viskozitesini belirleyen önemli bir parametredir. Çözelti viskozitesini artırmanın bir diğer yolu polimer derişimini artırmaktır. Molekül ağırlığının artırılmasına benzer olarak, derişimin artırılmasıyla polimer zincirlerinin birbirlerine dolanması artırılmış olur ve neticede elektroğirme sırasında oluşan polimer jetin sürekliliği de sağlanmış olur [30].

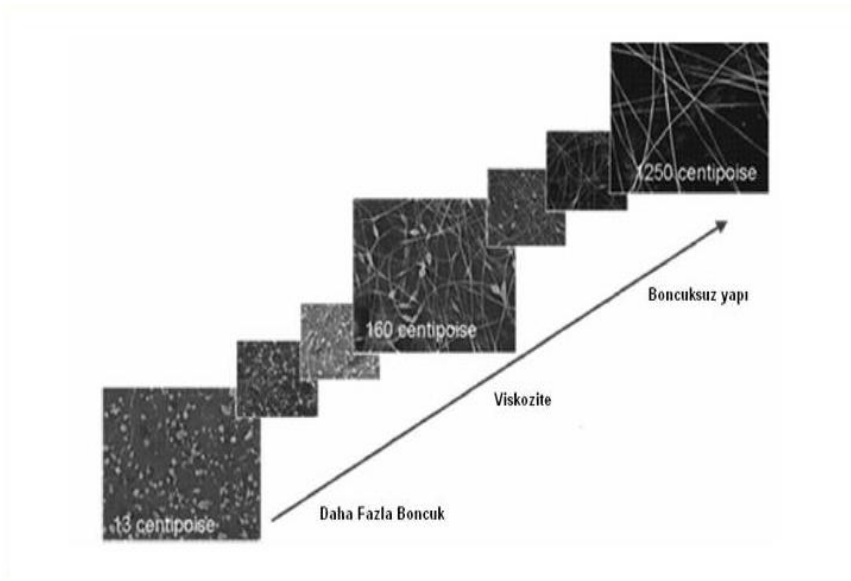
Polimer zincirlerinin birbirlerine dolanması, elektroğirme jetinin ya küçük damlacıklara ayrılması ya da elde edilen fiberlerin boncuklar içermesi üzerinde çok önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla, elektroğirme için minimum zincir dolanması ve viskozite gereklidir. Fakat viskozite çok yüksek olursa, bu sefer de çözeltiyi şırınga ucuna doğru pompalamak çok zorlaşacaktır. Aynı zamanda, çözelti bu yüksek viskozite nedeniyle elektroğirme işlemi başlamadan önce şırınga ucunda kuruyabilir [31].

Çözelti konsantrasyonu lif morfolojisine etki etmektedir. Lif oluşumu için konsantrasyon değerinin veya viskozitenin belli değerleri aşması gerekmektedir. Aynı zamanda çözeltinin konsantrasyonu değişen viskozite ve yüzey gerilimlerinden dolayı elektro üretim yöntemi ile oluşturulmuş lifler için sınır oluşturmaktadır [32]. Düşük konsantrasyon yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluştururken, yüksek konsantrasyonlar ise yüksek viskoziteden dolayı lif oluşumunu engeller [33]. Yüksek konsantrasyonlarda, lifler düz silindirik ve göreceli olarak daha az boncuk içeren bir morfolojiye sahiptir. Şekil 1.10.'da çözelti konsantrasyonunununa bağlı olarak lif yapısında oluşan boncuklu yapıların ilişkisi verilmektedir.



Şekil 1.10. Çözelti konsantrasyondaki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki[13].

Birçok çalışma göstermiştir ki boncuk içermeyen fiberlerin eldesinde her polimer çözeltisi için minimum bir viskoziteye ihtiyaç vardır. Düşük bir viskozitede, toplayıcı üzerinde biriktirilmiş fiberler boyunca boncuklara rastlamak olasıdır. Viskozite artırıldığında, oluşan bu boncukların küresel formdan daha yassı bir forma geçtikleri gözlemlenmiştir. Düşük viskozitede, çözücü moleküllerinin fazlalığı ve daha az zincir dolanması, elektro eğirme sırasında fiberler boyunca boncuk oluşmasında yüzey geriliminin baskın bir etkisi olduğu anlamına gelir. Viskozite artırıldığında ki bu daha fazla miktarda zincir dolanması demektir, elektro eğirme jeti üzerindeki yükler çözeltinin tamamıyla gerilmesi ve uzamasını sağlayabilecektir. Viskozitenin artırılması aynı zamanda elde edilen fiberlerin çapını da artırır. Şekil 1.11.'de viskozite ile boncuklu yapı oluşumu arasındaki ilişki gösterilmektedir [34].

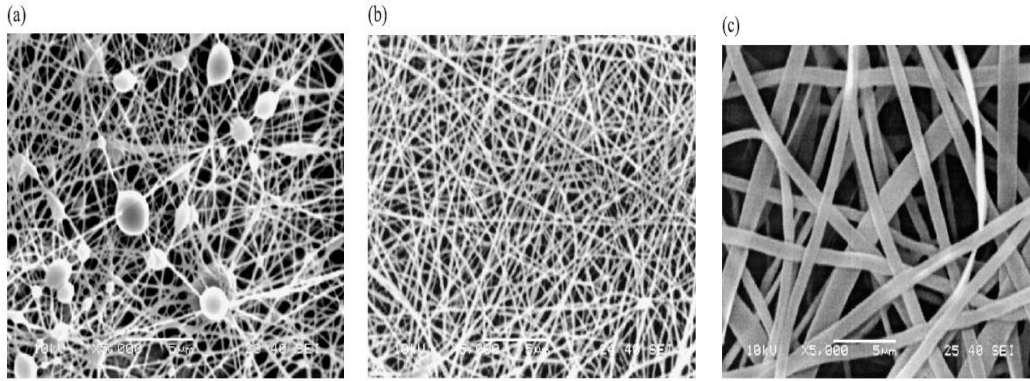


Şekil 1.11. Viskozite ve boncuklu yapı oluşumu [13].

Çözelti ile jet üzerindeki yüklerin etkileşimi elde edilen fiberlerin çap dağılımını belirler. Elektroğirme işlemi sırasında, ana polimer jet üzerinden daha küçük çapta fiber elde edilen ikincil bir jet oluşabilir. Bu da bazı durumlardaki fiber çap dağılımında görülen farklılıkları açıklayabilir. Fakat çözeltinin viskozitesi yeterli yükseklikte ise, bu ana jet üzerinden ikinci bir jetin oluşumunu engelleyerek daha büyük çapta fiber eldesine neden olur [34].

Yüksek derişimin bir diğer etkisi ise fiberlerin daha düşük biriktirme alanında elde edilmesidir. Derişimin artırılması çözelti viskozitesinin yükseltildiği anlamına gelir ve bu da bükülme kararsızlığının şırınga ucunun çok daha uzaklarında gerçekleşmesine neden olur. Bu durumda, jetin izlediği dairesel yörüngenin çapı azalır ve neticede daha düşük bir alana yayılır [34] .

Koski ve grubu yaptığı çalışmada, polivinil alkolün (PVA) molekül ağırlığının fiber yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada PVA'nın molekül ağırlığı 9000 ile 186,000 g/mol arasında değiştirilmiş ve araştırmacılar molekül ağırlığının artırılmasıyla boncuk oluşumunun giderildiğini aynı zamanda fiberler çaplarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir [34]. Şekil 1.12.'de farklı molekül ağırlıklarında elde edilen elektroğirilmiş fiberlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.12. Farklı molekül ağırlıklarında elde edilen elektroğirilmiş fiberlerin SEM görüntüleri. (a) 9000-10,000 g/mol; (b) 13,000-23,000 g/mol; (c) 31,000-50,000 g/mol (çözelti derişimi ağırlıkça % 25).

1.7.1.4. Çözücünün dielektrik etkisi

Bir çözücünün dielektrik sabiti, elektrospinning işlemi için oldukça önemli bir etkidir. Genellikle, yüksek dielektrik özelliğine sahip bir çözelti, boncuk oluşumunu ve elde edilen nanofiber çapını azaltır. Yüksek dielektrik sabitli çözelti kullanıldığında toplam yük yoğunluğu artar. Buda polimer jeti boyunca yük artışına sebep olur. Jet uzaması kolaylaşır. Nanofiber çapının azalması ve boncuk oluşumunun azalması böylece açıklanabilir [17].

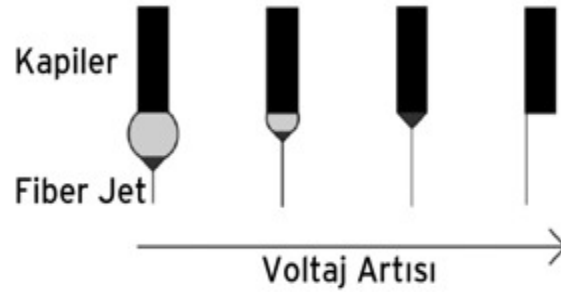
1.7.2. Polimer prosesinden kaynaklanan parametreler

1.7.2.1. Uygulanan voltaj

Polimer çözeltilisine yüksek voltaj uygulanması, elektro çekim prosesinin kilit noktasıdır. Uygulanan yüksek voltaj, belirli bir elektrik iletkenliğine sahip polimer çözeltisinin elektriksel olarak yüklenmesini sağlar ve çözeltinin topraklanmış bir toplayıcıya doğru ince bir jet halinde ilerlemesini sağlayan elektrostatik kuvvetleri oluşturur. Çözeltiyeye etki eden elektrostatik kuvvetler, çözeltinin yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiğinde elektro çekim süreci başlar [35].

Voltaj arttıkça jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması sonucu elde edilen lif çapı incelik ve genel olarak boncuk oluşumu azalır. Ancak çok yüksek voltajlarda Taylor konisinin düzeye içerisine geri çekilmesi ile jet kararsızlığında artış görülebilir ve bunun bir sonucu olarak da boncuk oluşumunda artış görülebilir [36]. Belirli bir değere kadar voltaj artışı ile boncuk oluşumu azalırken boncuk şekilleri küresel formdan iğ benzeri forma gelirler. Ancak voltajın daha fazla artması ile boncuklar tekrar küresel forma yaklaşır. Yani uygulanan voltajın da bir üst limiti olmalıdır [37].

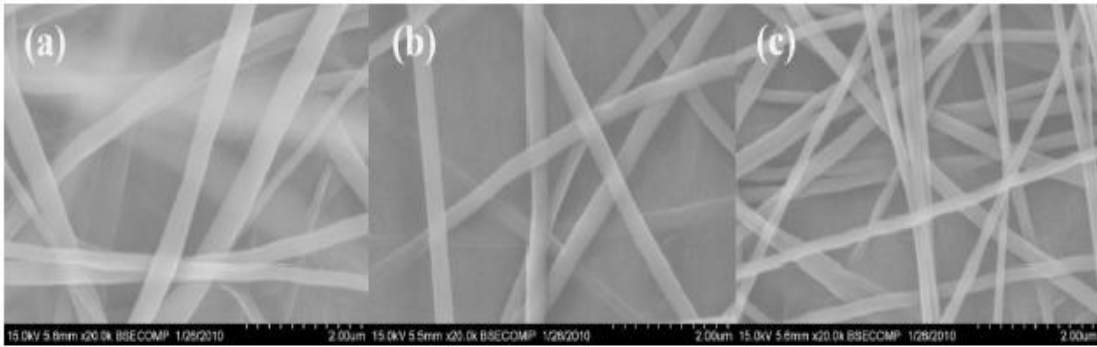
Deitzel ve grubu PEO/su sistemi üzerinde çalışmışlar ve voltajı artırdıklarında şırınga ucunda oluşan Taylor konisinin ve fiber jetin şeklinin değiştiğini görmüşlerdir. Düşük voltajda, Taylor konisi pendant damlacığın ucunda oluşurken, voltaj artırıldığında bu damlacığın hacminin Taylor konisi kapiler uçta oluşuncaya azaldığı gözlemlenmiştir [38].



Şekil 1.13.Uygulanan voltajın Taylor konisi üzerindeki etkisi.

Katti ve grubu yaptığı çalışmada ise uygulanan voltajın elde edilen nanofiberlerin morfolojileri ve çapları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada uygulanan elektriksel alan kuvveti 0.375 kV/cm ile 1.5 kV/cm arasında değiştirilmiş ve 0.375 kV/cm voltajın fiber jetin oluşması için gerekli minimum voltaj olduğu belirlenmiştir. Voltaj artışının belirli bir seviyeye kadar fiber çapında düşüşe neden olduğu fakat bir seviyeden sonra fiber çapında bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir [38].

Wei ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada %11'lik PVA çözeltisi farklı elektrik voltajları altında elektrospin edilerek nanofiberler elde edilmiştir. Uygulanan voltajın artmasıyla nanofiber çapları 291 nm'den 161 nm'ye küçülmüştür. Şekil 1.14'de artan voltaj etkisiyle nanofiberlerin morfolojilerinin değişimi görülmektedir.[39]

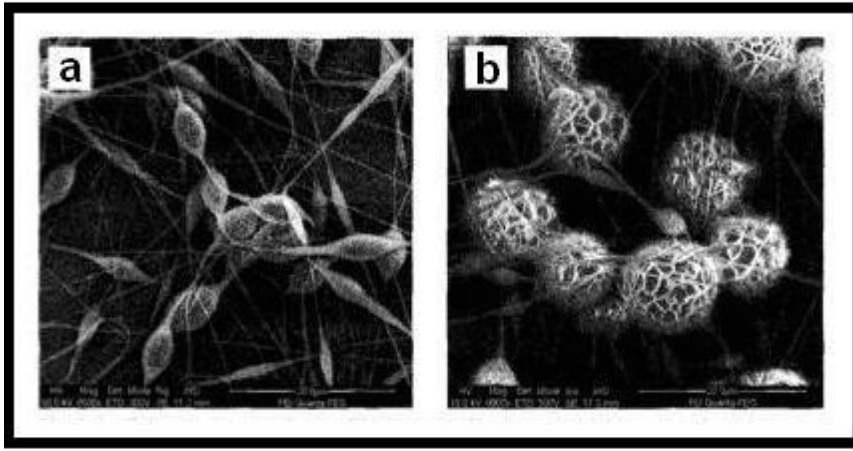


Şekil 1.14. Farklı voltaj değerlerinde hazırlanan PVA nanofiberlerinin SEM görüntüleri. Uygulan voltaj (A) 10, (B) 15, (C) 20 kV[39] .

1.7.2.2. Çözelti besleme hızı

Besleme hızı, elektro çekim için kullanılabilir çözelti miktarını tanımlar. Taylor konisini stabil tutmak için, belirli bir voltaj için ilgili bir besleme hızı söz konusudur. Besleme

hızı arttığında, düzeden çekilen çözeltinin hacmi arttığından lif çapında ya da boncuk boyutlarında artış gerçekleşir. Ancak, yüksek besleme hızına bağlı olarak lif çapındaki artışın da bir limiti vardır [14,29]. Düze ucundan çekilen çözelti hacminin daha fazla olmasına bağlı olarak, jetin kuruması daha uzun zaman alır. Çözelti besleme hızı, çözücünün buharlaşmak için yeterli zaman bulabileceği kadar düşük olmalıdır. Ancak, elektrostatik kuvvetlerle çözeltinin toplayıcı plakaya çekilme hızı, kaynaktan beslenme hızından daha yüksek olursa koni stabilitesi bozulabilir ve bu da boncuk oluşumuna neden olur [29].



Şekil 1.15. Elektro çekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağlı olarak boncuk boyutlarındaki artış. (a) 0,5 ml/saat; (b) 2 ml/saat [29].

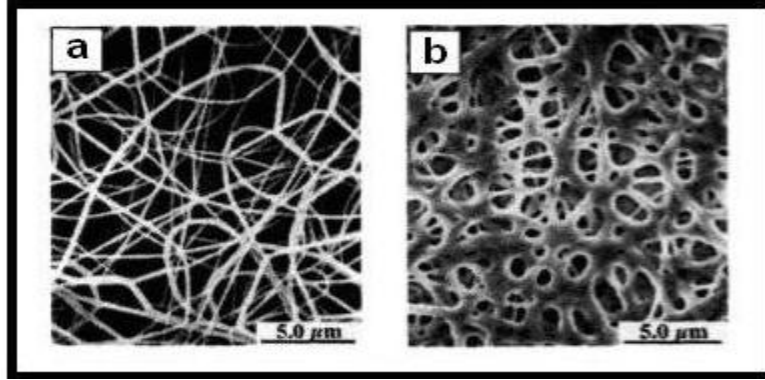
Megelski ve grubu besleme hızının polistiren/tetrahidrofurandan elde edilen fiberlerin yapısı üzerine etkisini incelemiştir. Bu çalışmada, besleme hızı artışıyla hem fiber çapının hem de fiber üzerindeki gözeneklerin çaplarında bir artış belirlemiştir. Aynı zamanda, yüksek besleme hızlarında polimer jetin tam olarak kuruyamamasına bağlı olarak fiberlerin üzerinde boncukların varlığı ve fiber yapılarının küresel formdan yassı forma geçtiği tespit edilmiştir.[14]

1.7.2.3. Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

Bağımsız nanolif oluşumu için jetin uçuş süresi, çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzun olmalıdır. Mesafe kısaldığında bu süre kısılacak, çözücünün tamamı buharlaşmadığı için liflerin temas noktalarında yapışmalar ve boncuk oluşumları

görülebilecektir. Ayrıca, toplayıcı ile düze arasındaki mesafe arttığında elektrik alan kuvveti de artacak ve jetin hızının artmasına neden olacak ve polimer jeti toplayıcıya daha erken ulaşacaktır [25].

Mesafe arttığında jetin izlediği yol arttığından elde edilen lif çaplarında düşüş görülür. Ayrıca Buckho'nun yaptığı çalışmada, toplayıcı-düze mesafesi kısaldığında elde edilen lifleri enine kesitlerinin dairesel formdan yassı forma dönüştüğü görülmüştür [40].



Şekil 1.16. İki farklı toplayıcı-düze mesafesinde üretilen Nylon 6,6 nanolifleri (a) 2 cm toplayıcı-düze mesafesi; (b) 0,5 cm toplayıcı-düze mesafesi [29].

1.7.3. Çevresel parametreler

Elektrospinningde nanofiberlerin çapı ve morfolojisini etkileyen diğer durum çevresel parametrelerdir. Bunlar jetin bulunduğu ortamdaki nem, vakum şartları ve gaz gibi parametrelerdir [41].

Ortamın yüksek rutubeti uçucu çözeltiler ile hazırlanan çözeltilerin elektro çekimden elde edilen lifler üzerinde etkilidir. Düşük rutubetlerde çözücü hızlı buharlaştığından çözelti hala düzenin ucundayken gerçekleşmekte ve düze ucunda tıkanma meydana gelmektedir [13].

Ortamdaki basıncın azalması şırıngadaki çözeltinin dışarı akma eğilimi daha fazla olur ve stabil olmayan jet başlangıcına sebep olur [29]. Atmosfer basıncından düşük basınçlarda polimer çözeltisi daha fazla akma eğilimindedir. Bu ise kararsız jet oluşumuna neden olur. Daha fazla basınç düşüşünde ise polimer jetinin kabarcık oluşturduğu gözlemlenir. Kritik bir basınç değerine inildiğinde ise yükün doğrudan toplayıcıya boşalması nedeniyle elektrospinning işlemi gerçekleşmez [42].

1.8.Polietilen imin ve Karbondioksit Gazını Tutması

Polietilen imin katyonik bir polimerdir. Halka açılma polimerizasyonu kullanılarak elde edilebilir. PEI primer, sekonder, tersiyer amino grupları içerir. Polimer zincirindeki sekonder amin grupları dallanmayı sağlar ve organik grupların bağlanmasıyla işlevselliği artar [43].

Araştırmacılar günümüzdeki karbondioksit giderimi için mevcut olan yöntemler birçok dezavantajlara sahip olduklarından yeni bir yöntem keşfetmeye çalışmışlardır. Yapılan araştırmalar sonucu kolayca elde edilebilen ve ucuz bir polimerik malzeme olan polietilenimin malzemesinin yüksek karbondioksit giderimi yaptığını bulmuşlardır. Yaptıkları incelemeler sonucu polietileniminin nemli havadan en yüksek karbondioksit giderimi sağlayan bazı maddeler ile aynı etkiyi gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca polimer, karbondioksiti tuttuktan sonra tekrar kolay bir şekilde karbondioksiti salabilme özelliğine de sahiptir. Böylece malzeme etkinliğini kaybetmeden birçok kez geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir. Polietilenimin ilk polimerik kalıp ile uzay uçağında karbondioksit tutucu olarak kullanılmıştır [44].

Fosil yakıtların devamlı artan tüketimi sonucu atmosfere salınan CO₂ gazı küresel ısınmanın temel sebebidir. Bu sebeple küresel ısınma ve küresel iklim değişiklikleri sorunlarının durdurulabilmesi için ortalama küresel sıcaklık artışının 2°C ile sınırlandırılması ve bu bağlamda 2050 yılına kadar küresel CO₂ emisyonlarının %50 oranında azaltılması zorunluluğu üzerinde durulmaktadır. Karbondioksit tutma işlemi, karbondioksit gazının diğer gaz ürünlerinden ayrılması işlemidir. Tutulan karbondioksit gazı yüksek basınç altında sıkıştırılarak yoğunluğu artırılır ve nakliyesi kolaylaştırılır, okyanus ve derin deniz diplerine, tuz yataklarına, petrol ve doğalgaz kömür yataklarına, yeraltında geçirgen olmayan kayalara enjeksiyonla gönderilir. Kısıtlı olsa da tutulan CO₂ 'in endüstriyel kullanım alanları bulunmaktadır.

CO₂ tutulmasında kullanılan membranlar seçici geçirgenlik prensibi ile çalışırlar. Her bir gaz bileşenin spesifik bir geçicilik değeri vardır. Bu değer bileşenin membran yüzeyinde çözülmesi ve membrandan geçmesi ile belirlenmektedir. Daha yüksek geçim değerine sahip olan bileşenler (CO₂, H₂ gibi), daha düşük geçim değerine sahip olan (N₂ ve ağır hidrokarbonlar gibi) bileşenlerden daha hızlı bir şekilde membrandan geçecektir

[45].Bu çalışmada gaz geçirgenlik ölçümleri için PVA/PEI esaslı membranlar hazırlanmıştır.

1.9. Polimerik Gaz Ayırma Membranları

Polimerik membranlar gaz ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.[46] Gaz ayırımı için membranların kullanımı sıvı ayırımı için kullanılan membranlara nazaran daha yeni bir teknolojidir. Membranlar kullanılarak gaz ayırma çalışmaları ilk kez 1831’ de Mitchell tarafından doğal kauçuk kullanılarak yapılmıştır. Mitchell’ in bu çalışmasında gazlar kauçuktan yapılmış bir membrandan geçmiş ve her bir gazın farklı akışa sahip olduğu belirtilmiştir.1866’da Graham doğal kauçuk membran kullanarak havayı oksijence %21’den %41’e zenginleştirmiştir. Fakat membranın kalınlığı yeterli verimde ayırma sağlamayı güçleştirmiş, membran kalınlığı azaltıldığı takdirde ise membranların seçiciliğin düşmesine neden olan iğne deliği şeklinde kusurlar olduğu görülmüştür.1970’lerde Union Carbide tarafından çok katmanlı membranlar geliştirilerek iğne deliği kusurları önlenmeye çalışılmıştır. Membran, mikro gözenekli bir yapı üzerinde 1000 Å kalınlığında, ayırıcı katman oluşturmak üzere birden fazla katman lamine edilerek yapılmıştır. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmasına rağmen küçük çaplı, tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında kullanılamamıştır. Bunun nedeni söz konusu membran hazırlama prosesinin büyük çaplı ticari uygulamaya uygun olmamasıdır. 1980’lerde Monsanto ‘kompozit direnç’ veya ‘yüzey kusurları kapatılmış’ kavramını ortaya atmıştır. Bu kavram ilk olarak silikon kauçukla kaplanmış polisülfon lifler üzerinde denenmiştir ve bu tür membranlar ilk olarak amonyak akımlarından hidrojen ayırmada kullanılmıştır [47].

Son 10-15 yılda membranlarla gaz ayırımı prosesi, ticari uygulamalarda önem kazanmıştır. Bu ilginin sebebi ayırma prosesinin kolaylığı ve düşük enerji tüketimidir. Gaz ayırımı için standart üniteler genellikle kimyasalların geri dönüşümü, büyük kompresörler, destilasyon, absorpsiyon için büyük kuleler ve adsorpsiyon yataklarını içermektedir. Her uygulama prosesi; gaz hacminin akım ve kompozisyonu, basınç ve sıcaklık, maddenin dayanımı gibi şartlara bağlı olduğundan, membran ayırma özellikleride bu değişkenlere bağlıdır [48].

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genellikle gazın boyutunun küçülmesi ve çözünürlüğünün yükselmesi ile artar [49].

Homejen yoğun membranlarda transfer çözünme–difüzyon mekanizması ile açıklanmaktadır. Gaz geçirgenlik sabiti (P), gazın polimer matriste çözünürlük (S) ve difüzyon (D) sabitlerine bağlıdır ve Eşitlik 1.2. ile ifade edilir.

$$P = D \cdot S$$

Eşitlik 1.2. Gaz geçirgenlik sabiti değeri

Kararlı halde, gazın polimer fazındaki çözünürlük ve difüzyon sabitinin konsantrasyonundan bağımsız olduğu kabul edilerek gaz akışı Eşitlik 1.3. ile ifade edilmektedir.

$$J = D \cdot S \left(\frac{P_f - P_p}{l} \right)$$

Eşitlik 1.3. Gaz akış değeri

Denklemden P_f ve P_p sırasıyla filmin alt ve üst kısmındaki basınçları, ΔP ; film kalınlığı (l) boyunca gerçekleşen basınç farkını, J akı, belirli zamanda belirli bir alandan geçen madde miktarını göstermektedir.

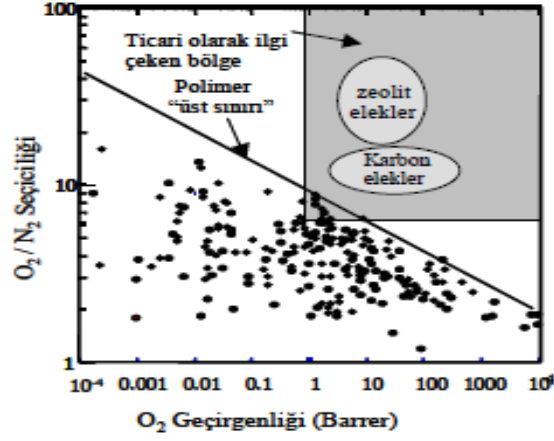
Seçicilik bir karışımın komponentlerinin bir membranda ayırma yeteneğinin ölçüsüdür. Gazların geçirgenliklerinin oranı ideal seçiciliği verir ve Eşitlik 1.4. ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_a}{P_b}$$

Eşitlik 1.4. Gazların geçirgenlik oranı

Yüksek seçicilik değeri ayrılacak gazların difüzyon hızı oranı ve çözünürlük oranının çarpımı ile sağlanır [50].

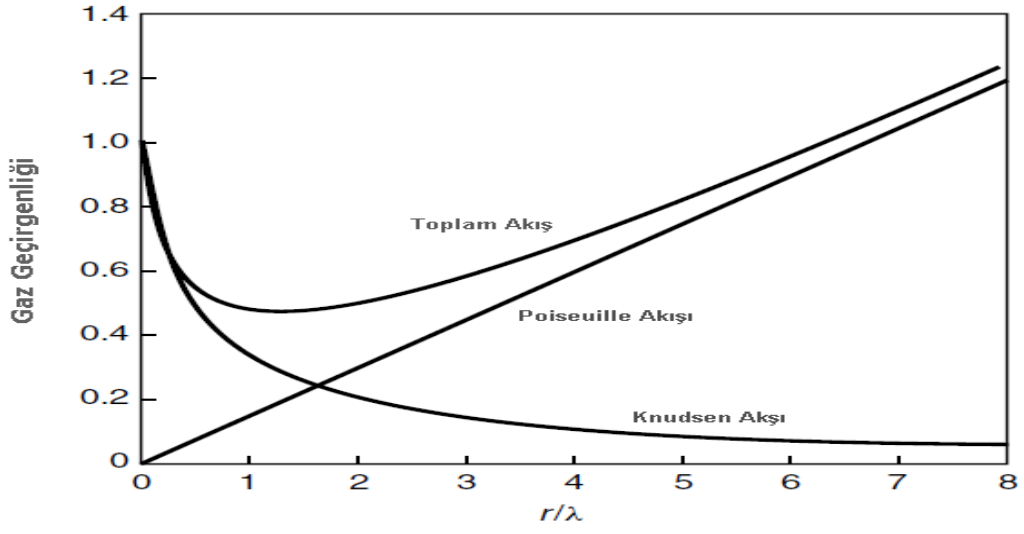
Robeson 1991 yılında yoğun bir literatür çalışması ile endüstriyel olarak ayrılması önemli olan gaz karışımlarının çeşitli polimerler içerisindeki geçirgenlik verilerini şekil 1.17'deki gibi grafiğe geçirerek geçirgenlik/seçicilik ilişkisini bir başka deyişle malzemelerin ayırma performanslarını ortaya koyan grafikler elde etmiş ve daha sonra bu grafiklerde bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır. Robeson grafiğindeki üst sınır doğrusu, O_2-N_2 gaz çifti için uygulanabilirlik sınırlarını belirlemektedir. Robeson, 2008 ikinci bir çalışmayla O_2/N_2 ve CO_2/N_2 seçicilikleri için üst sınır doğrusunu güncellemiştir [51].



Şekil 1.17. Gaz karışımlarının geçirgenlik/ seçicilik ilişkisi[50].

Gözenek yarıçapı ($2r$), gazın geçeceği serbest yoldan küçükse $r/\lambda < 1$ olacaktır. Bu durumda gaz molekülleri, gözenek duvarları ile dah çok çarpışarak difüzenir ve buna Knudsen difüzyonu denir. Gözenek duvarları ile her çarpışmada, gaz molekülleri adsorplanır ve gelişigüzel bir yönde serbest kalır. Gaz moleküllerinin birbiriyle çarpışması daha az meydana gelir ve her bir gaz molekülü diğerlerinden bağımsız olarak hareket eder. Gaz karışımlarında her bir gaz farklı ortalama hızlarla hareket edeceğinden, ayrılma gerçekleşir. $r/\lambda > 1$ olduğunda ise Poiseuille akışı etkilidir. Çünkü atmosferik basınç altında gazların ortalama serbest yolu $500 - 2000 \text{ \AA}$ arasındadır. Bu nedenle Knudsen akışının sağlanabilmesi için membranın gözenek yarıçapı 500 \AA dan küçük olmalıdır.

Mikro gözenekli membranların gözenek çapları $5-10 \text{ \AA}$ azaldığında gözenekler, gazları moleküler elek etkisiyle ayırmaya başlar ve polimerik membranlar ile bu etkinin azalması mümkün değildir [49]. Silindirik bir kapilerde Knudsen ve Poiseuille kanunu gaz akışı ile r/λ oranının etkisi Şekil 1.18'de gösterilmiştir.

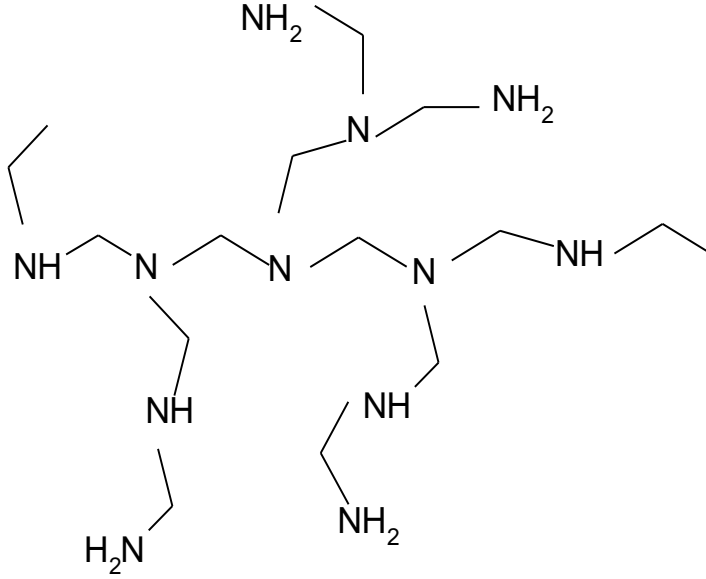


Şekil 1.18 Knudsen ve Poiseuille kanunu gaz akışı ile r/λ oranının grafik üzerinde gösterimi [35]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Polietilen imin

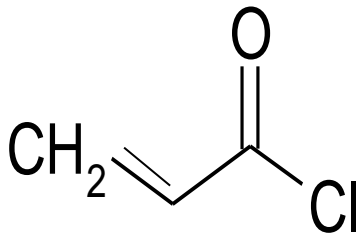


Üretici Firma: Alfa Aesar

Molekül Formülü: $(-NHCH_2CH_2-)_x(-N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2-)_y$

Molekül Ağırlığı: 50.000- 100.000 g/mol

Akriloyl Klorür



Üretici Firma: Alfa Aesar

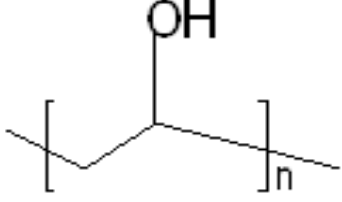
Molekül Formülü: CH₂=CHCOCl

Molekül Ağırlığı: 90.51 g/mol

Safılık Derecesi: % 96

Stabilizer içeriği: 400 ppm fenotiyazin

Polivinil Alkol (PVA)



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

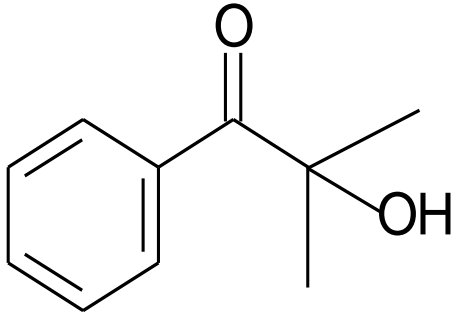
Molekül Formülü : $(C_2H_4O)_n$

Molekül Ağırlığı: 84000-89000 g/mol

Hidroliz Derecesi: % 86-89 mol

Polimerizasyon derecesi: 1700-1800

2-Hidroksi-2-metil-1-fenil-propan-1-on (Daracur 1173)



Üretici Firma: Ciba Specialty Chemicals

Molekül Formülü: $C_6H_5COC(CH_3)_2OH$

Safılık Derecesi: %97

Molekül Ağırlığı: 164.20g/mol

Yoğunluğu: 1.077 g/ml

Kaynama Noktası: 102-103 °C

Kullanılan Çözücüler

Deneysel çalışmalarda THF (Tetrahidrofur), toluen, aseton ve metanol gibi çözücüler hiçbir işlem görmeden kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler

Laboratuvar Ölçekli Elektrospinning Cihazı



Şekil 2.1. Elektrospinning cihazı

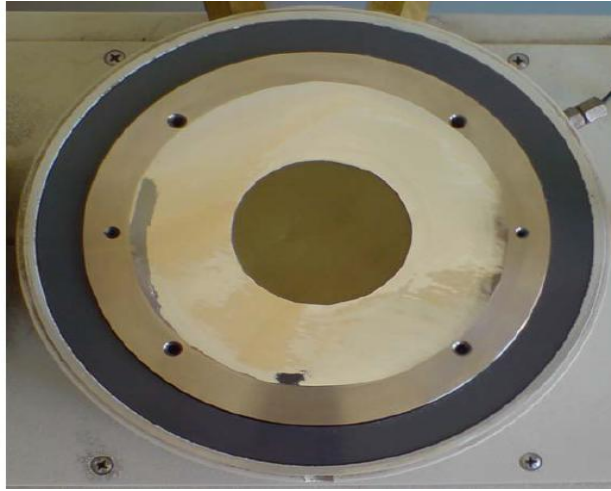
NE 200 tipi laboratuvar ölçekli elektrospinning cihazı nanofiberlerin üretilmesi için kullanılmıştır. Kullanılan elektrospinning cihazı Şekil 2.1’de görülmektedir. Elektrospinning işleminde üretilen nanofiberler toplayıcıda toplanır.

Gaz Geçirgenlik Ölçüm Cihazı

Pres ile hazırlanan filmlerin CO₂ gaz geçirgenliği Şekil 2.2 ‘ de görülen Brugger GGP C-2000 cihazıyla ölçülmüştür (İstanbul Üniversitesi). Cihaz ‘sabit hacim- değişken basınç’ prensibine göre (ASTM D1434) çalışmakta ve farklı ölçüm metotlarına göre membranların gaz geçirgenlikleri hesaplanabilmektedir. %99,8 saflıkta karbondioksit kullanılarak, oda şartlarındaki nem ortamında ve test hücresi etrafındaki ısıtma-soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta (25±2) yapılmıştır.



Şekil 2.2. ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan Gaz Geçirgenlik Test Sistemi
Numunedeki kalınlık farklanmasını en aza indirmek için test örneğinin yüzey alanı bir yüzü yapışkanlı alüminyum folyo ile maskelenerek $9,73 \text{ cm}^2$ 'ye küçültülmüştür.



Şekil 2.3. Test edilen maskelenmiş membran.

UV Lambası:

Kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi:

Sentezlenen monomer, polimer ve hazırlanan nanofiberlerin fonksiyonel grup analizi FT-IR Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrumlar, Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

Termogravimetrik analiz (TGA):

Sentezlenen polimer ve hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferinde 10 °C / dak ısıtma hızıyla 30 °C - 750 °C sıcaklıkları arasında yapıldı.

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC):

Hazırlanan nanofiberlerden 8-10 mg arasında numuneler alınıp, 0°C'den 220°C'ye kadar 10 °C /dk hızı ile ısıtılıp, 220 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş, bu sıcaklıktan 0 °C'ye kadar 100°C/dk hız ile soğutulmuş, 0 °C'de 5 dk boyunca tutulmuş ve tekrar 0°C'den 220°C' ye kadar 10°C/dk hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortamda 30 mg/dk hız ile azot gazı beslenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Hazırlanan nanofiberlerin morfolojisi Philips marka XL30 ESEM-FEG/EDAX model cihaz ile incelenmiştir. Ayrıca enerji dağılım spektroskopisi için Oxford Instruments-INCA, Model No.7274, EDS cihazı kullanılmıştır (Boğaziçi Üniversitesi).

Liyofilizatör:

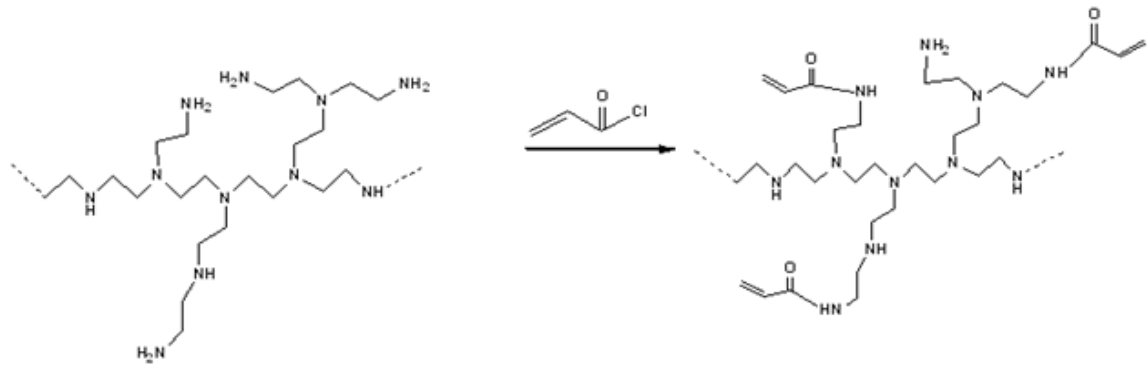
Christ marka liyofilizatör sentezlenen polimerlerde ve elektrospin edilmiş nanofiberlerde kalan çözücünün uzaklaştırılmasında kullanıldı.

2.3. Deneysel Yöntemler

- İlk aşamada polietilenimin için uygun çözücü ve viskozite parametreleri belirlendi.
- Akrillenmiş polietilenimin çözeltisi hazırlandı.
- Polivinil alkol çözeltisinden sabit proses parametrelerinde elektrospinning yöntemi ile nanofiber yüzeyler elde edilmiş ve yüzey morfolojisi ve üretilen PVA nanofiberinin çap boyutu araştırılmıştır.
- Daha sonra polivinil alkol çözeltisine sentezlenen polimerlerden çeşitli oranlarda katılarak elektrospinning ve UV tekniğinin eş zamanlı uygulanmasıyla çapraz bağlı nanofiberler oluşturulmuş ve polimerlerin katkısının nanofiber çapları üzerine etkisi incelenmiştir. TGA ile nanofiberlerin termal dayanımları, DSC ile erime noktaları, SEM ile morfolojisi incelenmiştir.
- Gaz geçirgenlik analizleri için PVA/ PEI esaslı membranlar hazırlanıp Brugger GGP C-2000 cihazıyla CO₂ gaz geçirgenliği ölçülmüştür.

2.3.1. Elektrospinning Çözeltilerinin Hazırlanması ve Çapraz Bağlı Nanofiberlerin Eldesi

%30'luk konsantrasyonda dallanmış PEI çözeltisi, vizkositesinin yüksek olması nedeniyle %5'lik konsantrasyonda PEI çözeltisi elde etmek için seyreltilmiştir. 10 ml %5'lik konsantrasyonda PEI çözeltisi 5ml THF'de çözünen 0,25 g akriloil klorürle buz banyosunda 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra akrillenmiş PEI çözeltisi PVA ile çeşitli oranlarda karıştırılarak elektrospinning çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. PEI akrillenme reaksiyonu

2.3.1.1. Polivinil alkol çözeltisinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ile nanofiber eldesi

Suda kolay çözünmesi ve elektrospinning yönteminde çok iyi nanofiber malzeme oluşturması sebebiyle PVA polimerinin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Toz PVA polimeri, saf su içerisinde 80 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %8'lik konsantrasyonda homojen bir çözelti elde edilmiş ve hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir.

Tablo 2.1. PVA Nanofiberinin Üretiminde Uygulanan İşlem Parametreleri

Örnek	%8 PVA çözeltisi(ml)	Polimer akış hızı (ml/saat)	Uygulanan Voltaj (kV)	Toplayıcı-Besleme Arası Mesafe (cm)	Ortalama Nanofiber Çapı (nm)
PVA	10	2	26	16	79

Hazırlanan % 8'lik PVA çözeltisinden Tablo 2.1'de gösterilen işlem parametrelerinde elektrospinning yöntemi ile PVA nanofiberleri üretilmiştir. Elde edilen nanofiberler -76 °C de 1 gün boyunca kurutulmuş ve morfolojik analizleri SEM, termal analizleri ise TGA ve DSC ile yapılmıştır.

2.3.1.2. PEI/PVA çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ve UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı nanofiber eldesi

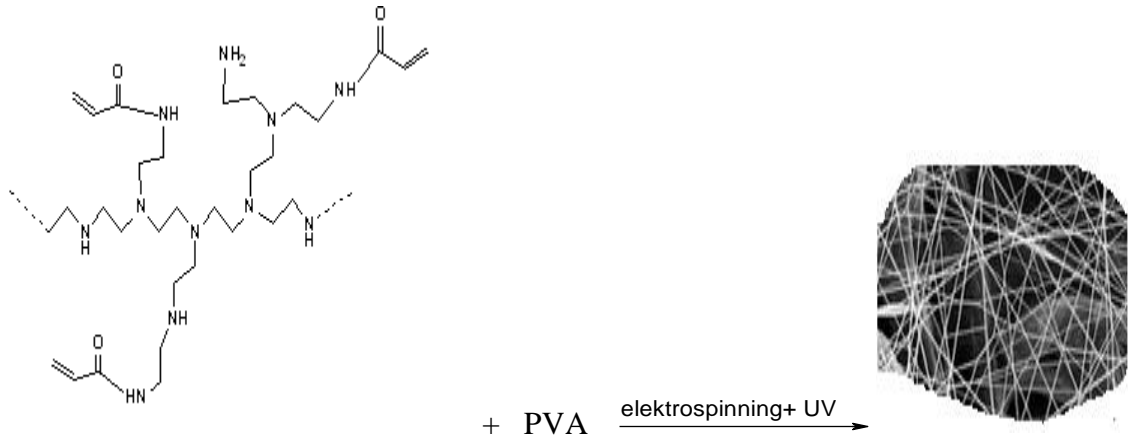
Tablo 2.3. de gösterilen 10 ml %5'lik konsantrasyonda PEI çözeltisi 5ml THF'de çözünen 0,25 g akriloyl klorürle buz banyosunda 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra tablo 2.4. te gösterilen işlem parametrelerinde çözeltilere elektrospinning ve UV tekniği eş zamanlı uygulandı.

Tablo 2.2. Elektrosinning için hazırlanan çözelti içerikleri

Örnek	%8 PVA (ml)	%5 PEI(ml)
PEI-1/PVA	10	1
PEI-2/PVA	10	2
PEI-3/PVA	10	3

Tablo 2.3. PEI/PVA çözeltilerine uygulanan elektrosinning işlem parametreleri

Örnek	Polimer akış hızı (ml/saat)	Uygulanan Voltaj (kV)	Toplayıcı-Besleme Arası Mesafe (cm)	Ortalama Nanofiber Çapı (nm)
PEI-1/PVA	2	26	16	72
PEI-2/PVA	2	26	16	70
PEI-3/PVA	2	26	16	57



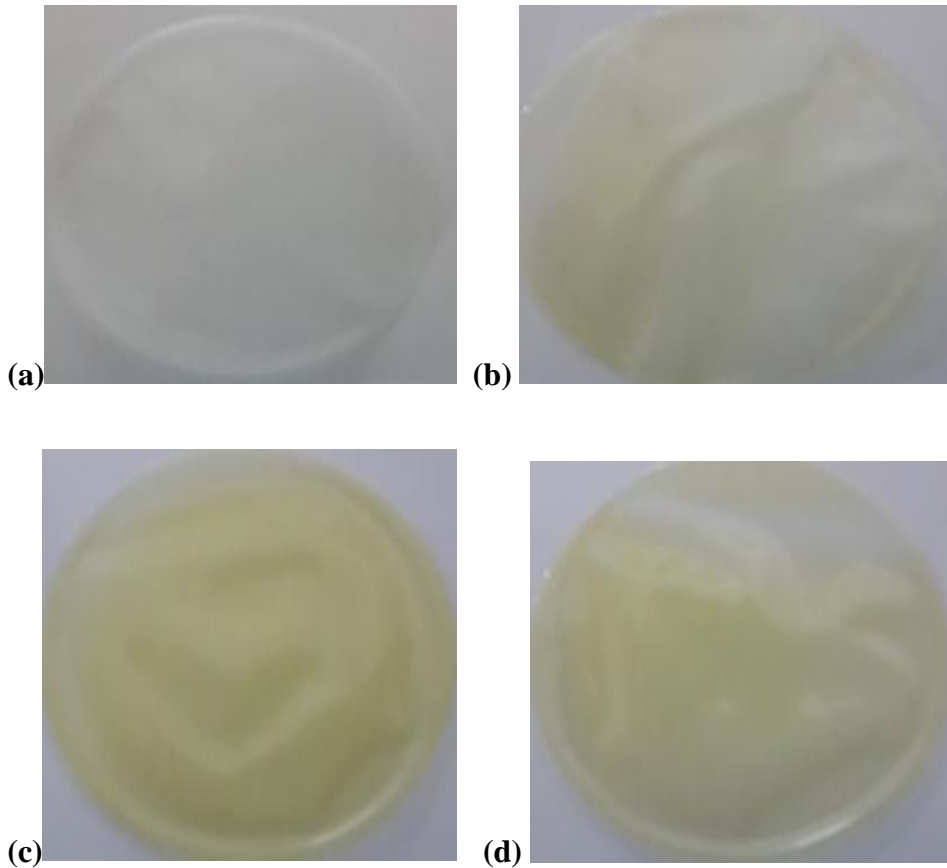
Şekil 2.5. PEI/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi

Şekil 2.4. 'de gösterilen PEI/PVA çözeltisinden çapraz bağlı elde edilen nanofiberler -76 °C de 1 gün boyunca kurutulmuş ve morfolojik analizleri SEM, termal analizleri ise TGA ve DSC ile yapılmıştır.

2.3.1.3. PEI/PVA esaslı UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı membranların elde edilmesi

Gaz geçirgenlik analizleri için PVA/ PEI esaslı membranlar hazırlanmıştır. 10 ml %5'lik konsantrasyonda PEI çözeltisi 5ml THF'de çözünen 0,25 g akrilolil klorürle buz banyosunda 5 dakika karıştırılmıştır. Akrillenen PEI çözeltisi PVA ile çeşitli oranlarda karıştırılarak ayrı ayrı petri kaplarında 4 gün boyunca oda sıcaklığında (25°C'de) bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakika UV lambası altında bekletilerek, UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı membranlar elde edilmiştir ve gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılmıştır.

Şekil 2.5 'de elde edilen membranlardan (a) PVA, (b) PEI-1/PVA, (c) PEI-2/PVA, (d) PEI-3/PVA ile gösterilmiştir.



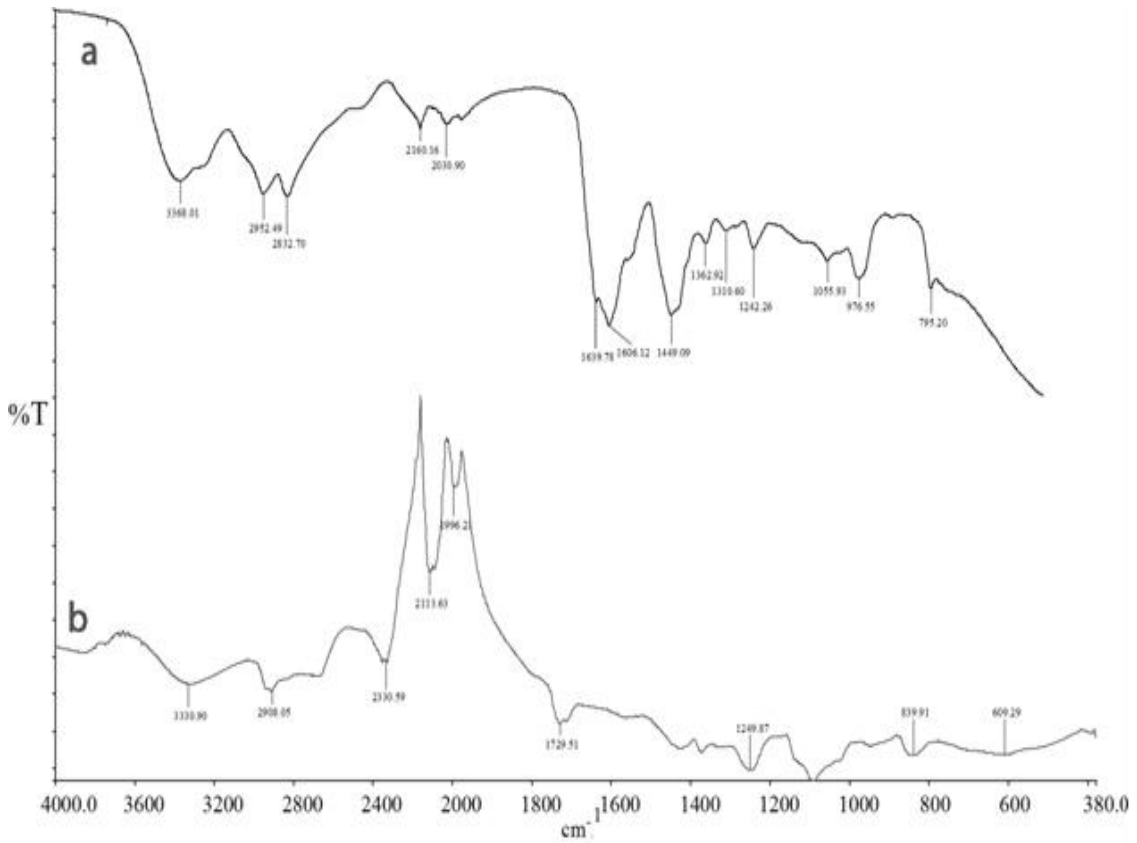
Şekil 2.6. Hazırlanan PVA/ PEI esaslı membranlar.

3-BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Polimerlerin FT-IR Spektrumları

3.1.1. Akrilli PEI ve PEI/PVA nın FT-IR spektrumları

Şekil 3.1.' de (a) ile gösterilen akrilli PEI deki 3368 cm^{-1} de orta şiddetli gerilim N-H, 2952 cm^{-1} ve 1449 cm^{-1} da gerilim C-H, 2832 cm^{-1} de ise CH_2 gerilim titreşimleri görülmektedir. 1637 cm^{-1} de estere ait C=O piki ve $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ait pikin oluşması akrillenme reaksiyonunun kanıtıdır. (b) ile gösterilen PEI/PVA daki 3330 cm^{-1} da görülen yayvan gerilim PVA dan gelen $-\text{OH}$ titreşimleridir. 2908 cm^{-1} ve 1427 cm^{-1} de alkil gruplarında bulunan C-H gerilim titreşimleri görülmektedir.



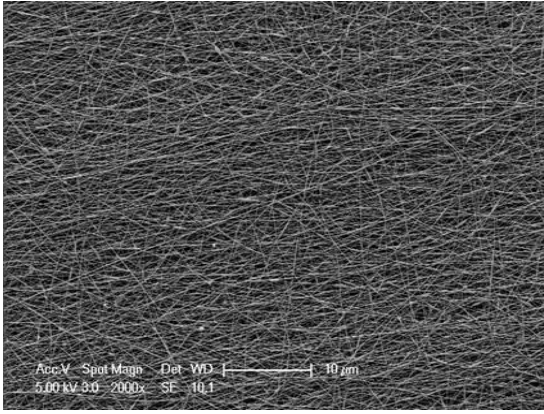
Şekil 3.1. a) Akrilli PEI ve b) PEI/PVA nın IR spektrumları

3.2. Nanofiberlerin Karakterizasyonu

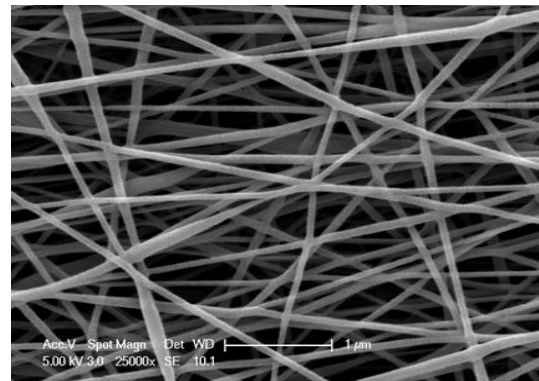
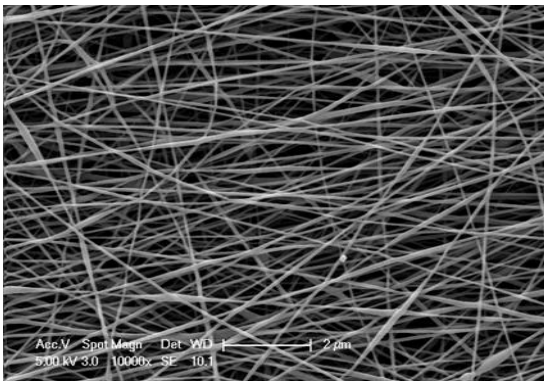
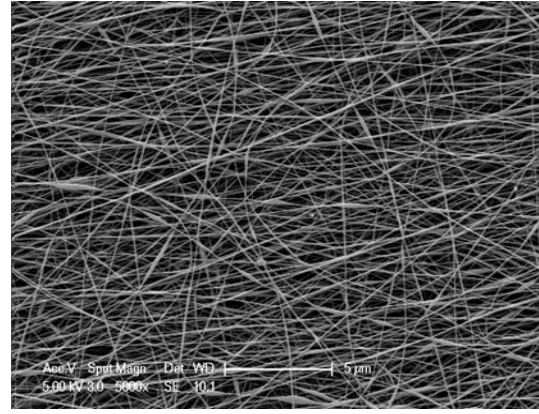
3.2.1. PVA nanofiberinin morfolojik analizi

% 8 PVA nın sulu çözeltisinden, 26 kV voltaj değerinde 16 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 2 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. PVA nanofiberine ait 2000x, 5000x, 10000x, 25000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.2 nin SEM görüntüleri incelendiğinde PVA nanofiberinin düzgün bir ağ yapısına ve boncuksuz bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 3.3.'de PVA nanofiberinin ortalama çapının 79 nm olduğu görülmektedir.

A)



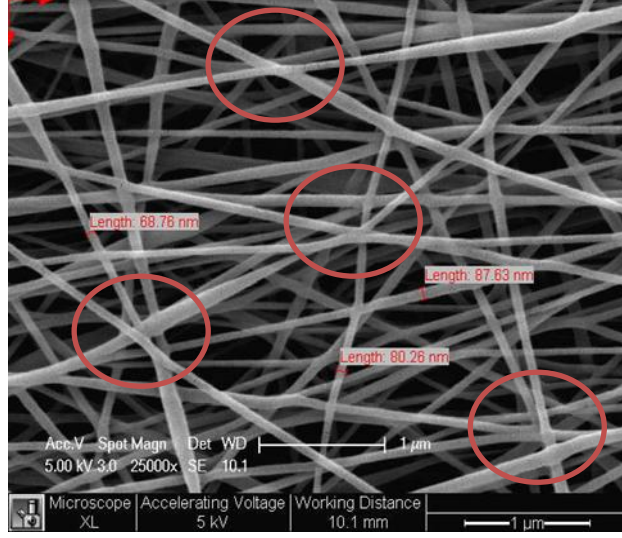
B)



C)

D)

Şekil 3.2. PVA nanofiberinin SEM görüntüleri (A)PVA X 2000 (B) PVA X 5000 (C) PVA X 10000 (D) PVA X 25000



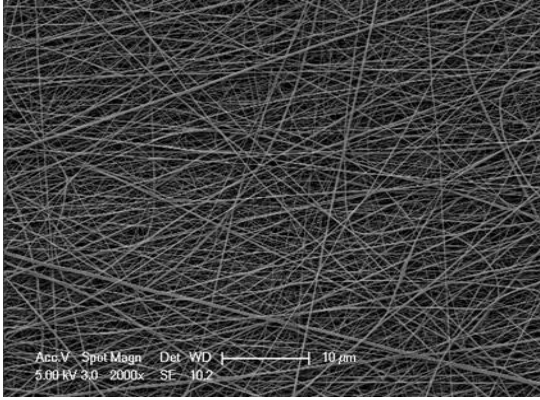
Şekil 3.3. PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PVA X 25000

3.2.2. PEI -1/PVA nanofiberinin morfolojik analizi

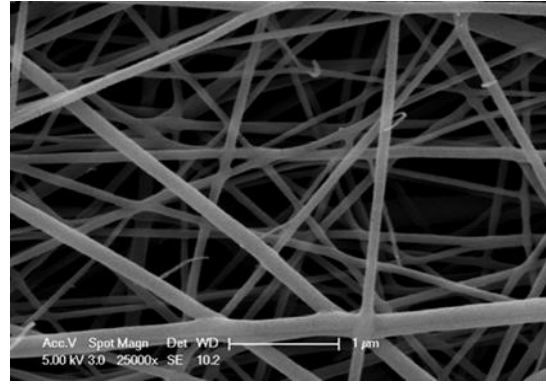
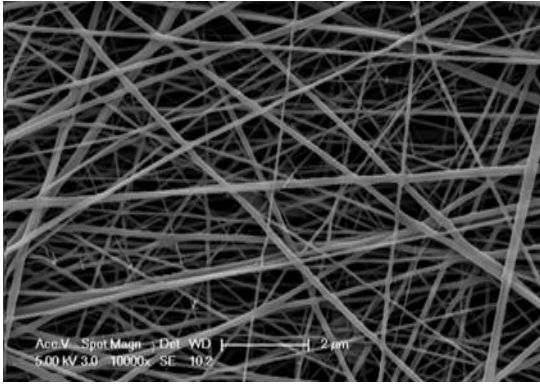
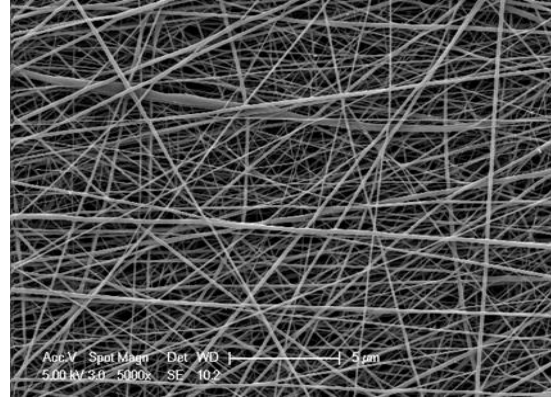
PEI-1/PVA nanofiberi, %8 PVA sulu çözeltisi ile 1 ml akrilli PEI çözeltisinin karışımından, 26 kV voltaj değerinde 16 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 2 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. PEI -1/PVA nanofiberine ait 2000x, 5000x, 10000x, 25000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.4. 'de verilmiştir.

Şekil 3.4.'de PEI-1/PVA nın SEM görüntüleri incelendiğinde, boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, ortalama fiber çapında düşme gözlemlenmiştir. Ortalama fiber çapı şekil 3.5.'de görüldüğü gibi 72 nm ye düşmüştür. Ayrıca şekil 3.4 deki C ve D de çapraz bağlanan PEI-1/PVA nanofiberleri de net olarak görülmektedir.

A)



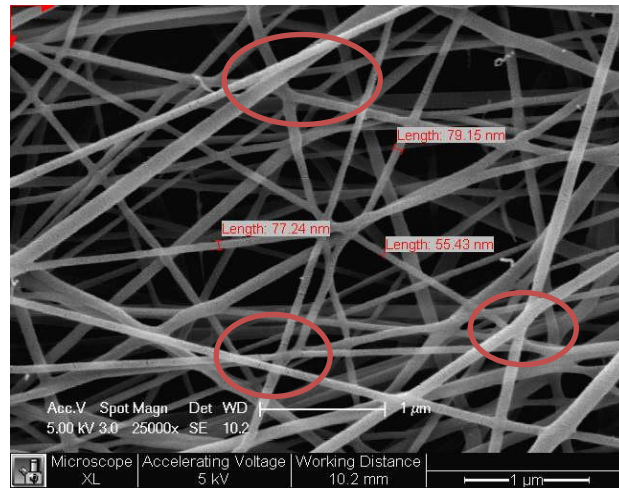
B)



C)

D)

Şekil 3.4. PEI-1/PVA nanofiberin SEM görüntüleri (A) PEI-1/PVA X 2000, (B) PEI-1/PVA X 5000, (C) PEI-1/PVA X 10000, (D) PEI-1/PVA X 25000



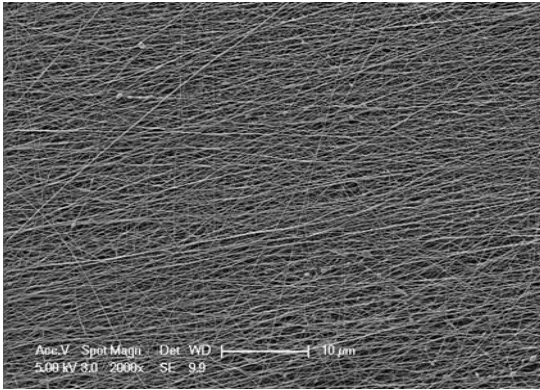
Şekil 3.5. PEI-1/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-1/PVA X 25000

3.2.3. PEI-2/PVA nanofiberinin morfolojik analizi

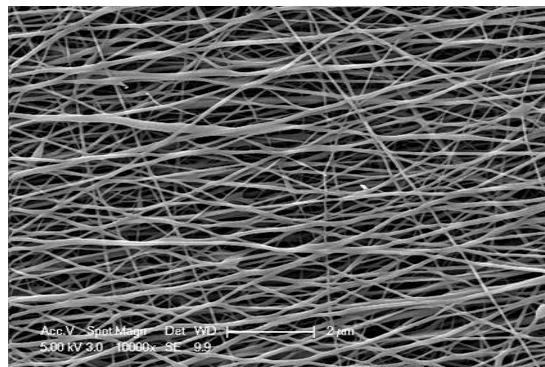
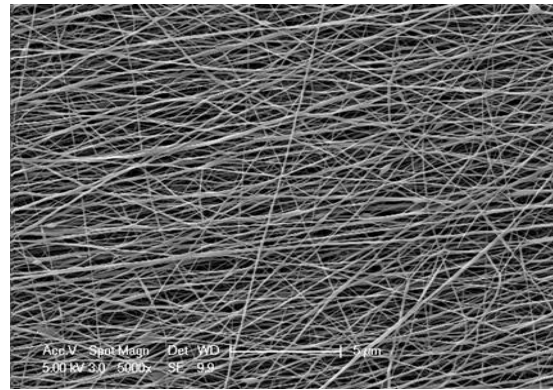
PEI-2/PVA nanofiberi, %8 PVA sulu çözeltisi ile 2ml akrilli PEI deki çözeltisinin karışımından, 26 kV voltaj değerinde 16 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 2 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. PEI-2/PVA nanofiberine ait 2000x, 5000x, 10000x, 25000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.6. 'da verilmiştir.

Şekil 3.6. 'da PEI-2/PVA nanofiberlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, ortalama fiber yarıçapında düşme gözlemlenmiştir. Ortalama fiber çapı şekil 3.7. den görüldüğü gibi 70 nm ye düşmüştür. Ayrıca şekil 3.6. daki C ve D den çapraz bağlanmış PEI-2/PVA nanofiberleri çok net görülmektedir. PEI oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu da artmıştır.

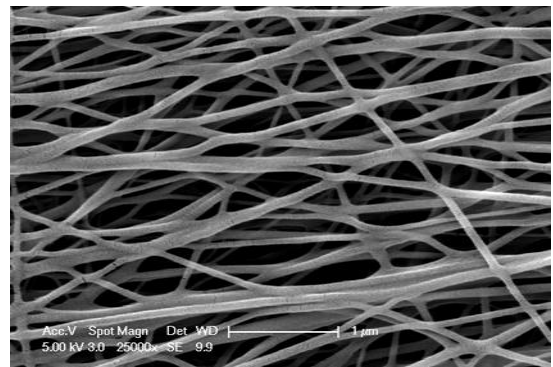
A)



B)

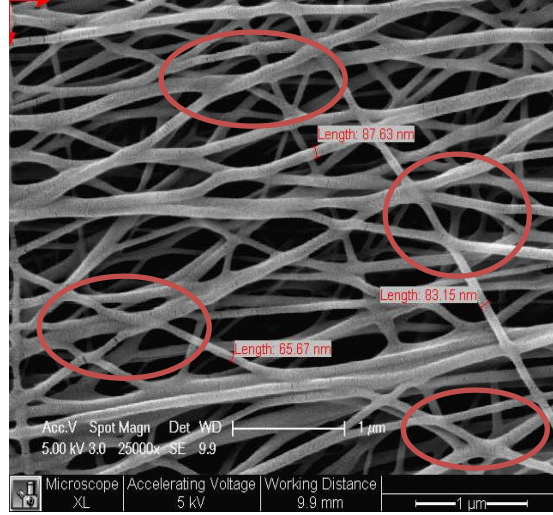


C)



D)

Şekil 3.6. PEI-2/PVA nanofiberinin SEM görüntüleri (A) PEI-2/PVA X 2000, (B) PEI-2/PVA X 5000, (C) PEI-2/PVA X 10000, (D) PEI-2/PVA X 25000



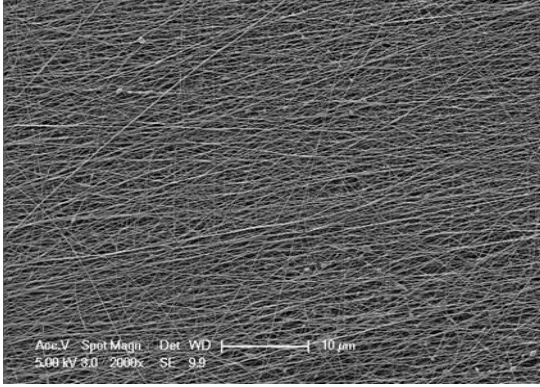
Şekil 3.7. PEI-2/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-2/PVA X 25000

3.2.4. PEI-3/PVA nanofiberinin morfolojik analizi

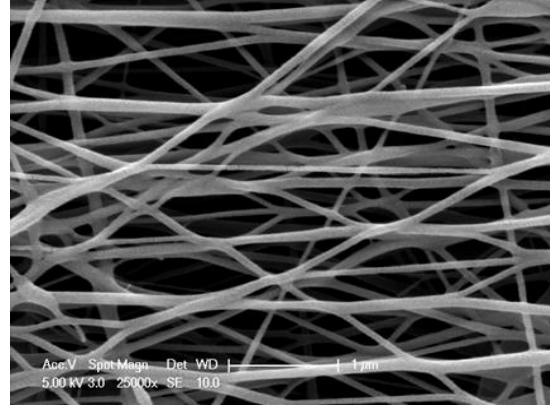
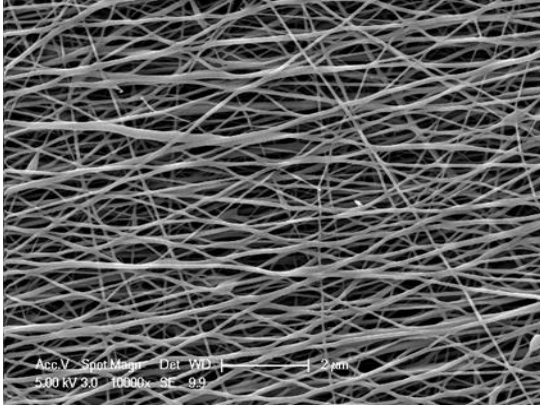
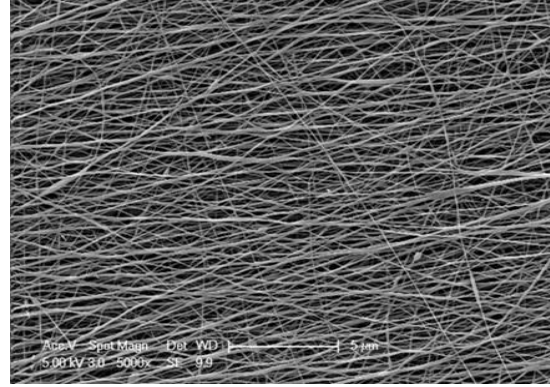
PEI-3/PVA nanofiberi, %8 PVA sulu çözeltisi ile 3 ml akrilli PEI deki çözeltisinin karışımından 26 kV voltaj değerinde 16 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 2 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. PEI-3/PVA nanofiberine ait 2000x, 5000x, 10000x, 25000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.8.'de verilmiştir.

Şekil 3.8.'de PEI-3/PVA ün SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, şekil 3.9. 'da ortalama fiber çapı 57 nm olarak görülmektedir. Ayrıca şekil 3.8 deki C ve D den çapraz bağlanmış PEI-3/PVA nanofiberleri çok net görülmektedir. . PEI oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu da artmıştır.

A)



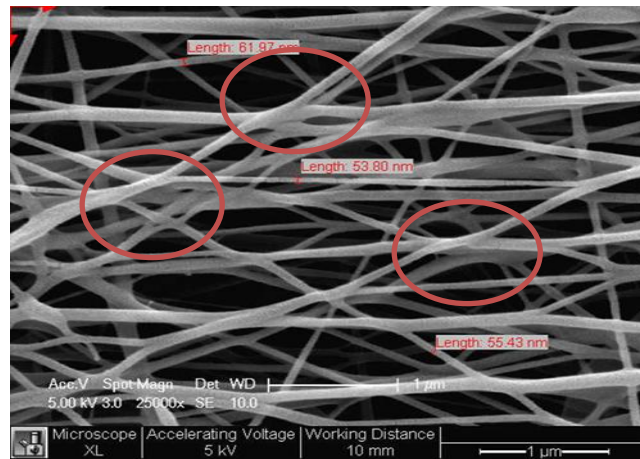
B)



C)

D)

Şekil 3.8. PEI-3/PVA nanofiberin SEM görüntüleri (A) PEI-3/PVA X 2000, (B) PEI-3/PVA X 5000, (C) PEI-3/PVA X 10000, (D) PEI-3/PVA X 25000



Şekil 3.9. PEI-3/PVA nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü PEI-3/PVA X 25000

3.3. Nanofiberlerin termal kararlılıklarının karşılaştırılması

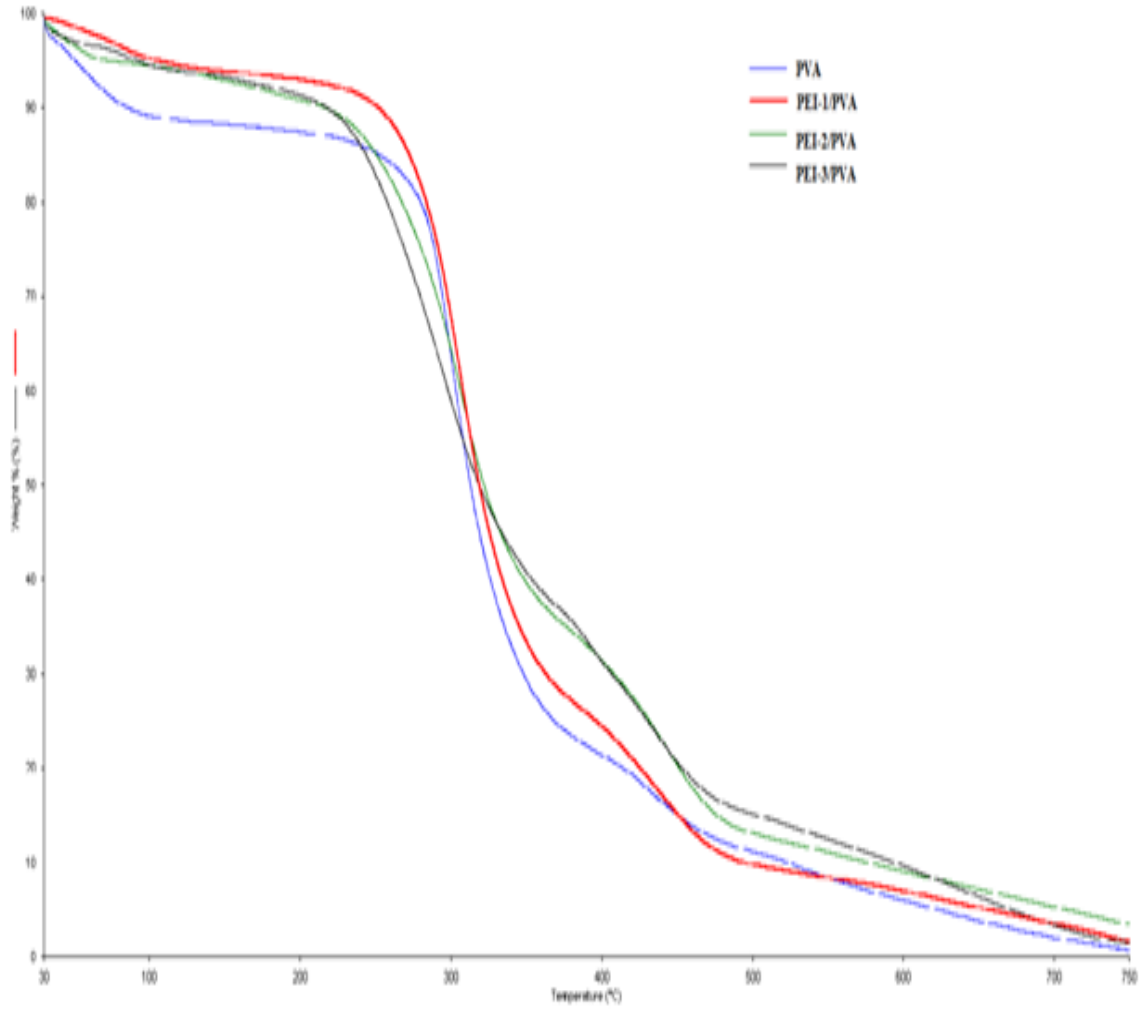
Nanofiberlerin termal kararlılıklarını belirlemek için TGA dan, erime noktalarını belirlemek için DSC den yararlanıldı. Numuneler TGA cihazında 30 °C'den 750 °C'ye 10 °C/dakika hızla azot atmosferi altında ısıtılarak şekil 3.10'da verilen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda nanofiberlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %10 ve maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C'de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı. Elde edilen veriler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.10.'da görüldüğü gibi sadece PVA içeren numunenin kül miktarı %0.7 iken PEI-1/PVA numunesine eklenen 1ml PEI miktarıyla kül oranı % 1.5'e çıkmıştır. PEI-2/PVA da ise PEI miktarının artmasıyla kül oranı ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık artmıştır. Bunun sebebi akrilenen PEI polimerinin termal dayanımının yüksek olmasıdır. Ayrıca nanofiberlerin T_m değeri de artan akrilli PEI miktarıyla artmaktadır. Bunun sebebi çapraz bağlanmış PEI/PVA nanofiberlerinin zincir hareketlerinin, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla azalmasıdır. PEI-3/PVA da da termal dayanım ve T_m değeri artmıştır.

Aynı zamanda artan çapraz bağ yoğunluğu zincir hareketlerini kısıtladığından erime noktası da artış göstermiştir. Tablo 3.1.'de sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 3.1.Nanofiberlerin ve polimerlerin termal özellikleri

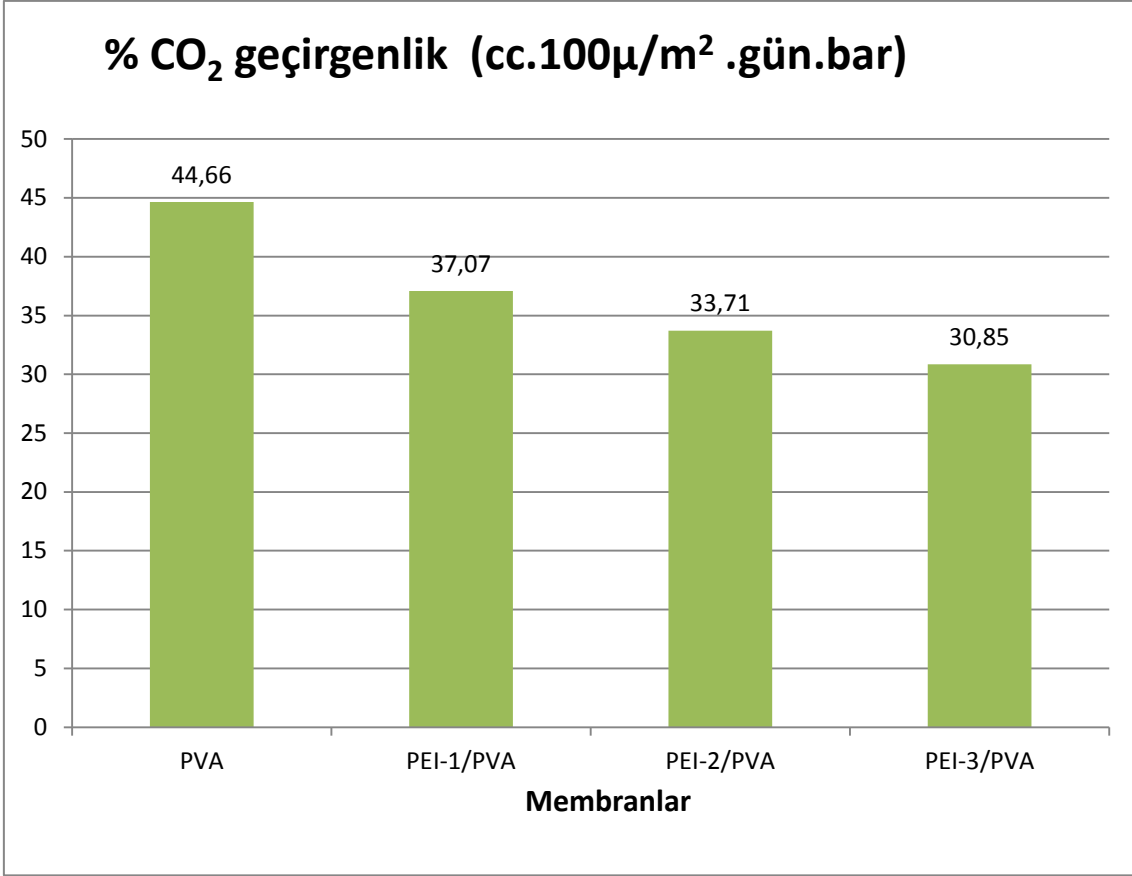
Numune	T _{10%} (°C)	Max. kütle kaybı (°C)	2. kütle kaybı (°C)	Kül (%)	T _g	T _m
PVA	86	285	415	0.7	9.1	196
PEI-1/PVA	249	291	420	1.6	10	199
PEI-2/PVA	220	276	420	1.8	10.2	201
PEI-3/PVA	219	266	405	1.4	10.5	204



Şekil 3.10. PVA, PEI-1/PVA, PEI-2/PVA, PEI-3/PVA nanofiberlerinin TGA grafiği

3.4. Gaz Geçirgenlik Testi

Gaz geçirgenlik ölçümleri için değişik oranlarda PEI içeren PEI/ PVA membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin CO₂ gaz geçirgenlikleri test edilmiştir. Yapılan test sonuçları şekil 3.11.' de verilmiştir. Akrilli PEI/ PVA esaslı membranların malzeme üzerine karbondioksit tutucu özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi eklenen akrilli PEI miktarı arttıkça CO₂ gaz geçirgenliği azalmıştır.



Şekil 3.11. Hazırlanan örneklerin CO₂ gaz geçirgenlik test sonuçları

Kolayca elde edilebilen ve ucuz bir polimerik malzeme olan polietilenimin malzemesinin yüksek karbondioksit gazı tutucu özelliği bulunmaktadır. Ayrıca polimer, karbondioksit tuttuğundan sonra tekrar kolay bir şekilde karbondioksiti salabilme özelliğine de sahiptir. Böylece malzeme etkinliğini kaybetmeden birçok kez geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir.

Bazık yapıda olan PEI, asidik karakterdeki CO₂ gazını asit-baz etkileşimine dayalı olarak tutarak, bariyer görevi yapmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; elektrospinning yöntemi ile elde edilen polietilenimin esaslı nanofiberlerin CO₂ gazını yakalması amaçlandı. Bu amaçla;

- PEI için uygun çözücü parametreleri belirlendi. Polietilenimin akrilol klorür ile akrillendi. Daha sonra çözelti halindeki akrilli PEI/PVA numunelerine elektrospinning ve UV işlemi eş zamanlı uygulandı ve nanofiber membranlar elde edildi.
- %8 PVA içeren numunedan elektrospinning tekniği ile nanofiber elde edildi. Morfolojik analizi SEM ile yapıldı. Ortalama nanofiber çapı 78 nm bulundu. CO₂ gaz geçirgenliği ise 44.66 cc.100µ/m².gün.bar olarak ölçüldü.
- PEI-1/ PVA numunesinde %8 PVA numunesine ek olarak 1ml akrilli PEI çözeltisi eklenerek elektrospinning ve UV işlemi eş zamanlı uygulandı. Eklenen polimer sayesinde ortalama nanofiber çapı 72 nm ye düştü. Zincir esnekliğinin çapraz bağ yoğunluğuyla azalmasıyla erime noktasında artış gözlemlendi. Nanofiberlerin termal dayanımı da arttı. CO₂ gaz geçirgenliği ise 37.07 cc.100µ/m².gün.bar olarak ölçüldü. Eklenen PEI çözeltisinin CO₂ gazını tuttuğu görüldü.
- PEI-2/ PVA numunesinde %8 PVA numunesine ek olarak 2ml akrilli PEI çözeltisi eklenerek elektrospinning ve UV işlemi eş zamanlı uygulandı. Elde edilen nanofiberlerin çapraz bağ yoğunluğu artmış, bu sebeple nanofiberlerin erime noktasında da artış gözlenmiştir. Artan PEI miktarıyla nanofiberlerin termal dayanımı artmıştır. Nanofiber çapları da 70 nm ye düşmüştür. CO₂ gaz geçirgenliği ise 33.71 cc.100µ/m².gün.bar olarak ölçüldü. Eklenen PEI miktarı arttıkça CO₂ gaz geçirgenliğinin azaldığı görüldü.
- PEI-3/ PVA numunesinde %8 PVA numunesine ek olarak 3 ml akrilli PEI çözeltisi eklendi. Elektrospinning ve UV tekniği eş zamanlı uygulanarak çapraz bağlı nanofiberler elde edildi. Elde edilen nanofiber çaplarında azalma gözlemlendi. Ortalama nanofiber çapı 57 nm bulundu. Termal dayanımı ve erime noktası artmıştır. CO₂ gaz geçirgenliği ise 30.85 cc.100µ/m².gün.bar olarak ölçüldü. Eklenen PEI miktarı arttıkça CO₂ gazının yakalanmasında artış gözlenmiştir.

Tüm nanofiberlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Çapraz bağlanmanın nanofiberin morfolojisi üzerine etkisi SEM görüntüleri ile incelenmiştir. SEM görüntüleri nanofiberlerin belli noktalarda birbirleri üzerinde kovalent olarak çapraz bağlandığını göstermektedir. Akrilat fonksiyonlitesine sahip polimerlerin miktarının artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğu artış gösterdiğinden, hazırlanan nanofiber yapılarının erime noktası da artış göstermiştir. Numunedeki PEI miktarı arttıkça CO₂ gaz geçirgenliği azalmıştır. Böylece CO₂ gazı tutma özelliğine sahip PEI/ PVA esaslı nanofiber membranlar elde edildi.

KAYNAKLAR

- [1] Andrea Bianco, Chiara Bertarelli , Simon Frisk , John F. Rabolt ,Maria C. Gallazzi , Giuseppe Zerbi (2007) ‘Electrospun polyalkylthiophene/polyethyleneoxide fibers’: Optical characterization 157-277
- [2] <http://www.globalenerji.com.tr/hab-23000205-14,32@2300.html> (2012)
- [3] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, J. Strange, Energy & Fuels 15 (2001) 250–255
- [4] Gülsün, T. (2009) Nanoteknoloji uygulaması ile ilaç biyoyararlanımının artırılmasına yönelik yaklaşımlar. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [5] Kut, D., Güneşoğlu, C.,(2005). Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. Tekstil&Teknik, Şubat, 224-230.
- [6] Bozkaya, Y., (2006). Nanoteknoloji ve Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi,128-150.
- [7] Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G. (2006) Tekstilde İleri Teknolojiler, Tekstil ve Mühendislik Dergisi,246-261.
- [8] Xin, J.H., (2006). Nanotechnology for Textiles and Apparel. The Hong Kong Polytechnic University, Institute of Textiles&Clothing,216-237.
- [9] Scampicchio M., Bulbarello A., Arecchi A., Cosio M. S, Benedetti S., Manninob S. (2012) Electrospun nonwoven nanofibrous membranes for sensors and biosensors, Electroanalysis, 24, (4), 719 – 725.
- [10] Fang J., Niu H., Lin T., Wang X. (2008) Applications of electrospun nanofibers, Chinese Science Bulletin, 53, (15) , 2265-2286.
- [11] Kataphinan, W. (2004) Electrospinning and potential applications, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- [12] 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.
- [13] Kozanoğlu, G. S. (2006) Elektrosinning tekniğiyle nanolif üretim teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

- [14] Üstündağ, G. C. (2009) Elektrosinning yöntemi ile biyomedikal kullanıma yönelik nanolif yüzey üretimi ve uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- [15] Daşdemir, M. (2006) Electrospinning of thermoplastic polyurethane (TPU) for producing nanofibers. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gaziantep, Turkey.
- [16] Nain, A. S., Amon, C., Sitti, M., Proximal Probes based Nanorobotic Drawing of Polymer Micro/Nanofibers.
- [17] Baştürk, E. (2012) Çapraz bağlı PVA/B nanofiberlerin elektrosin yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [18] Subbiah, T., Bhat ,G. S., Tock,R. W., Parameswaran, S., Ramkumar S., S. (2005) Electrospinning of nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 96, 557–569.
- [19] Süpüren, G., Kanat, Z.E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçioğlu, I (2007) Nanolifler. Tekstil Ve Konfeksiyon Dergisi.
- [20] Yener, F. (2010) Klasik ve iğnesiz elektrosinning yöntemleriyle elde edilen nanoliflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerinde etkileri. Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- [21] www.che.vt.edu/electrospinning.html (2010)
- [22] He, J.H., Wan, Y.Q., Yu, J.Y., Allometric Scaling and Instability in Electrospinning , International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulations5(3), 2004, 243-252.
- [23] Sahoo, S. K., Labhassetwar, V. (2003) Nanotech approaches to drug delivery and imaging. Drug Discovery Today, 8, 24, 1112-1120.
- [24] Subbiah, T., Bhat ,G. S., Tock,R. W., Parameswaran, S., Ramkumar S., S. (2005) Electrospinning of nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 96, 557–569.
- [25] Jarusuwannapoom, T., Hangrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L.,Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R., Supaphol, P. (2005) Effect of solvents on electrospinnability of polystyren solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. European Poly. J., 41, 409-421.

- [26] Li, N., Qin, H.X., Yang, L.E., Wang, Y.S. (2008) Effect on instability section of PVA electrospinning nanofibers by adding LiCl. *Materials Letters*, 62, 1345- 1348.
- [27] Çakmakçı, E. (2009) Elektrospinning yöntemi ile yeni polimerik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [28] E.M. Eminoğlu, M.V. Kahraman (2013) ‘Çapraz Bağlı Tiyofen Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu’ Yüksek Lisans Tezi M.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul, Türkiye.
- [29] Ramakrishna, S., Fujihara, K., TEO, W.E., LiM T.C., MA., Z. (2005) *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co., 381, Singapore.
- [30] Lee, J.Y., Lyoo, S.W. (2009) Preparation and Characterization of High- Molecular weight atactic polyvinyl alcohol/ sodium alginate/ silver nanocomposite by electrospinning. *Journal of Polymer Science*, 47,1916–1926.
- [31] Jia, T.Y., Gong, J., Gu, H.X., Kim, Y.H., Dong, J., Shen, Y.X.(2007) Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced belectrospinning method. *Carbohydrate Polymers* 67, 403–409.
- [32] 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.
- [33] Li, D., and Xia, Y., (2004). Elelectrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel, *Advanced Materials*, 16-14, 1151-1169.
- [34] Gümüşderelioğlu, M., Maviş, B., Karakeçili, A., Kahraman, A. S., Çakmak, S., Tıǧlı, S., Demirtaş, T. T., Aday, S.,Doku Mühendisliğinde Nanoteknoloji, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklara Eki, Ekim 2007.
- [35] Adomavičiūtė, E., Milašius, R. (2007) The Influence of Applied Voltage on Poly(vinyl alcohol) (PVA) Nanofibre Diameter. *Fibres & Textiles* 15, 64 – 65.
- [36] Deitzel, J.M., J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beckett.(2001). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles.*Polymer*, 42:261–272.

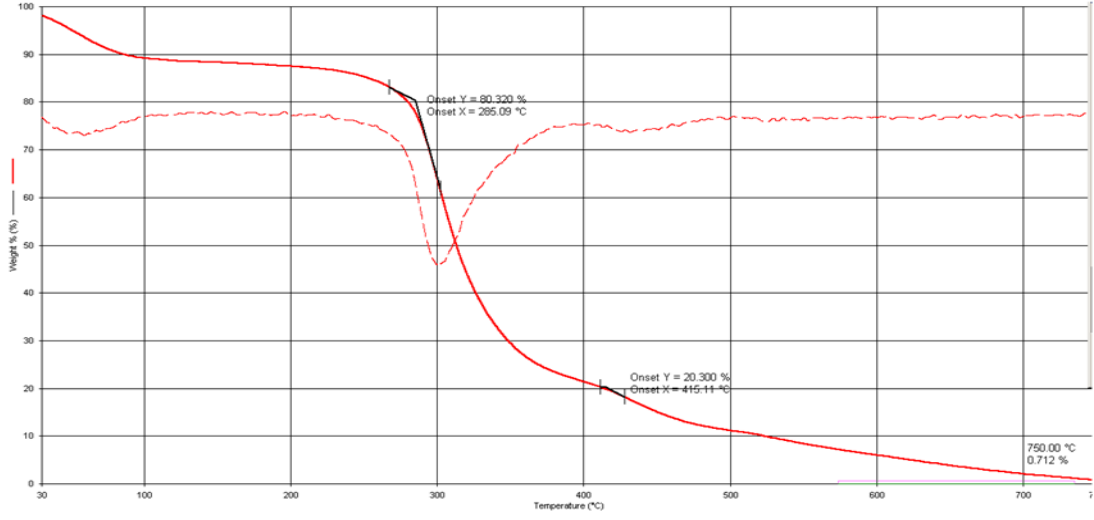
- [37] Laforgue, A., Robitaille, L., Laforgue, A., Robitaille, L. (2008) Fabrication of poly-3-hexylthiophene/polyethylene oxide nanofibers using electrospinning. *Synthetic Metals*, 158, 577–584.
- [38] Çakmak S. , *Elektroeğirme, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, Mayıs 2011.
- [39] Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z. (2010) Manipulated electrospun pva nanofibers with inexpensive salts. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 9958–965.
- [40] Çakmak, S. (2011) *Elektroeğrilmiş Nanofiberlerin Uygulama Alanları*. Nanobülten, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [41] Baumgarten, P.K. (1971) Electrostatic spinning of acrylic microfibers, *J. Colloid Interface Sci.*, 36 (1), 71-79.
- [42] Gülsün, T. (2009) *Nanoteknoloji uygulaması ile ilaç biyoyararlanımının artırılmasına yönelik yaklaşımlar*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [43] Vancha AR; et al. (2004). ["Use of polyethyleneimine polymer in cell culture as attachment factor and lipofection enhancer"](#). *BMC Biotechnology*.
- [44] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, J. Strange, *Energy & Fuels* 15 (2001) 250–255.
- [45] *Karbon Yakalama ve Depolama (Carbon Capture and Storage), CCS Teknolojisi Kapsamında Son Yapılan Küresel Bilimsel Araştırma ve Geliştirme (ARGE) Faaliyetleri*, Ahmet Cangüzel Taner, Fizik Yüksek Mühendisi.
- [46] Kulshrestha V., N.K., Acharya Wasthi, K., Nathawat, R., M.Singh, Y.K. Vijay, (2006), Characterization of asymmetric polymeric membranes by gas permeation, *Micron*, 38, 326-329.
- [47] Şafak, M., (2003), *Gaz Ayırma İşlemleri İçin Modifiye Poliimid Membran Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [48] Pabby, A.K., Rızvı, S.S.H., Sastre, A.M., (2009), *Handbook of membrane separations, chemical pharmaceutical, food, and biotechnological applications*, CRC Press, New York, 978-0-8493-9549-9.
- [49] Baker, R.W., (2004), *Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, England, 0-470-85445-6.
- [50] Oral, Ç.A., Şenatalar, A.Ş., Ş.Birgöl, T.E., (2006), Zeolite-filled polymeric gas separation membranes, *İTÜ Dergisi*, 5 (1), 91-102.

[51] Robeson, L.M., 2008, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320, 390–400.

EKLER

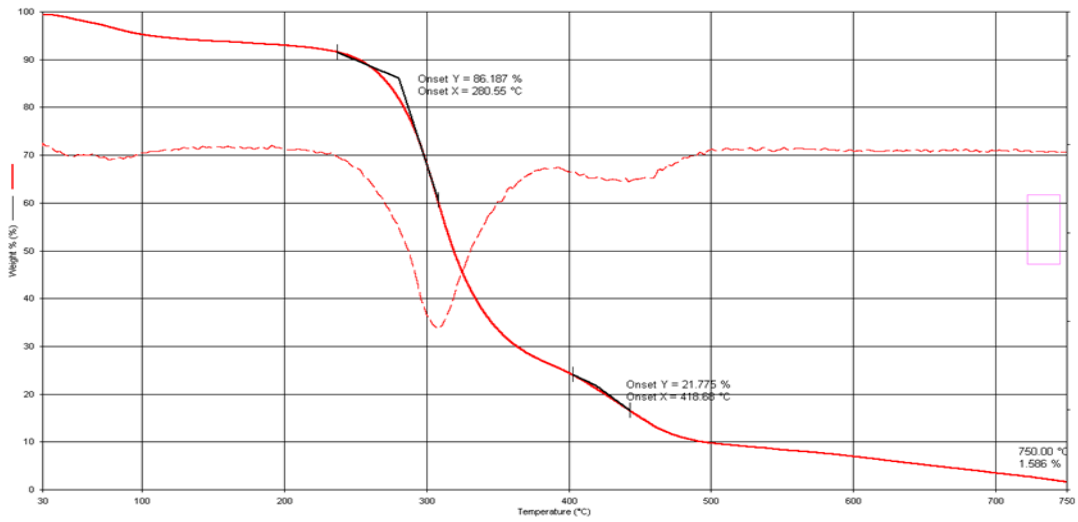
Ek I - Şekil 1

PVA nanofiberinin TGA grafiği



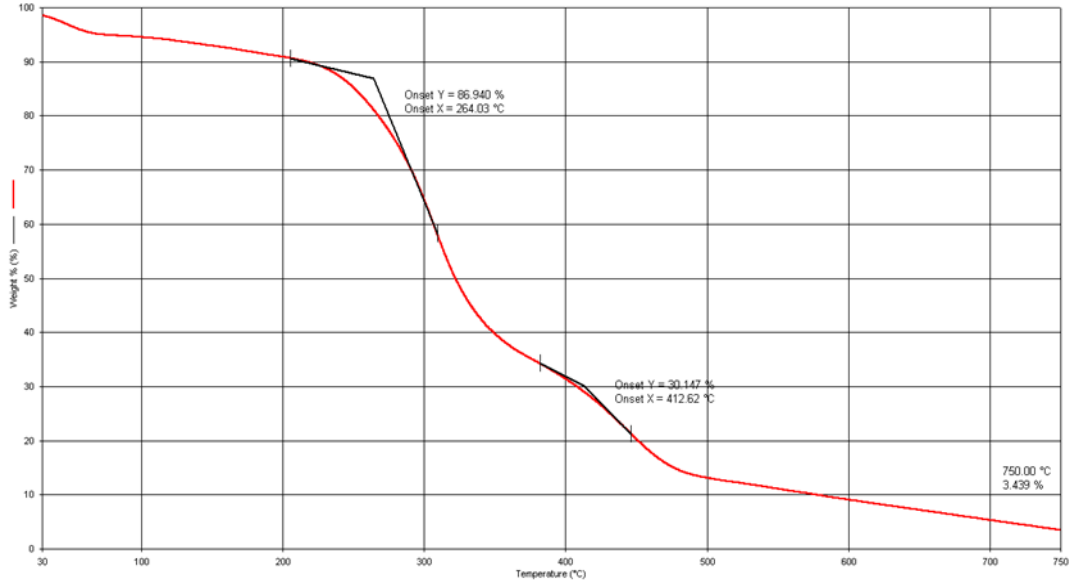
Ek I - Şekil 2

PEI-1/PVA nanofiberinin TGA grafiği



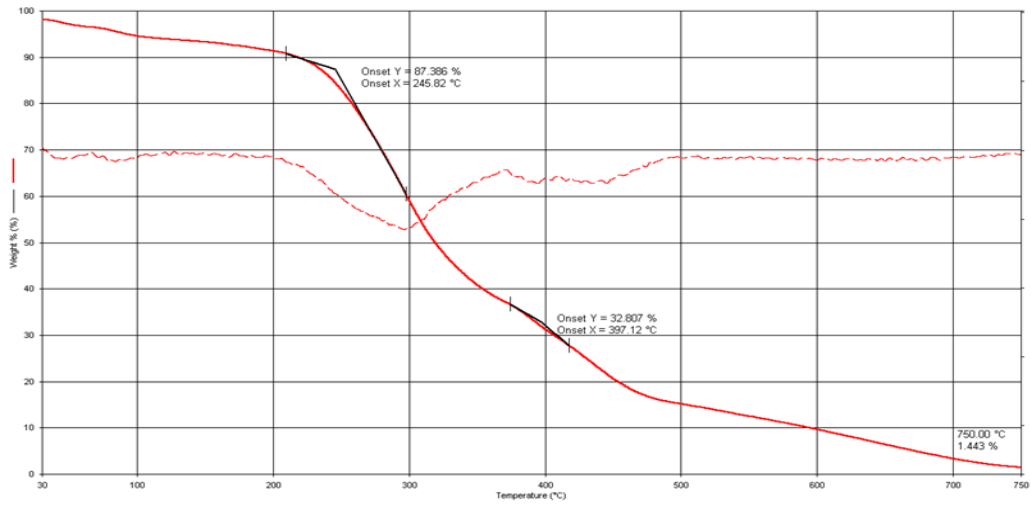
Ek I - Şekil 3

PEI-2/PVA nanofiberinin TGA grafiği



Ek I - Şekil 4

PEI-3/PVA nanofiberinin TGA grafiği



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Feriha Beypınar

Doğum Yeri ve Tarihi: Antalya / 29.03.1988

Yabancı Dili: İngilizce

E-Posta: Ferihabeypinar@gmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Ortaöğretim	Fen Bilimleri	75. Yıl Cumhuriyet Lisesi	2007
Lisans	Kimya Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2012

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011- Devam	Uğur Dershaneleri	Öğretmen

Bilimsel Eserler:

Projelerde Yaptığı Görevler:

- Polietilenimin Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Karbon dioksit gazının Geçirgenliğinin İncelenmesi. Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi C Tipi Projesi FEN-C-YLP-041213-0461 (Devam ediyor).

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

- Development of Photo-Cross Linked Polyethylene Nanofibers As CO₂ Sensor. E. Merve Eminoğlu, Feriha Beypınar, M. Vezir Kahraman. Science and Engineering of Polymeric Materials March 17th -19th 2014 Hammamet TUNUS